



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
Secretaria da Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPG/EM



Dissertação de Mestrado

**Influência do pH e do teor de fluoretos sobre o comportamento
eletroquímico do titânio e das ligas de Ti-6Al-4V de Ti-23Ta
em saliva artificial**

Aluno: Jeferson Paulino Meirelis

Orientador: Dr. Alain Laurent Marie Robin

**Lorena – SP – Brasil
2006**



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
Secretaria da Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – PPG/EM



Influência do pH e do teor de fluoretos sobre o comportamento eletroquímico do titânio e das ligas de Ti-6Al-4V de Ti-23Ta em saliva artificial

Jeferson Paulino Meirelis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos

Banca Examinadora:

Dr. Alain Laurent Marie Robin (DEMAR/FAENQUIL)

Dr. Antonio Fernando Sartori (DEMAR/FAENQUIL)

Dr. Roberto Zenhei Nakazato (UNESP)

Lorena – SP – Brasil
2006

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

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
FAENQUIL/DEMAR

Meirelis, Jeferson Paulino

Influência do PH e do teor de fluoretos sobre o comportamento eletroquímico do titânio e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23-Ta em saliva artificial./ Jeferson Paulino Meirelis; orientador Alain Laurent Robin.—Lorena, 2006.

126 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) –
Faculdade de Engenharia Química de Lorena

1. Titânio 2. Ligas 3. Corrosão 4. Passivação 5. Saliva 6.
Fluoreto I. Título.

CDU 620.19

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jeferson Paulino Meirelis

Influência do pH e do teor de fluoretos sobre o comportamento eletroquímico do titânio e das ligas de Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química de Lorena para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos.
Orientador: Dr. Alain Laurent Marie Robin

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin

Instituição: Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Presidente da Banca

Prof. Dr. Antonio Fernando Sartori

Instituição: Faculdade de Engenharia Química de Lorena

Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Instituição: Universidade Estadual Paulista

AGRADECIMENTOS

Este é o momento de lembrar das pessoas que fizeram com que eu não desistisse no meio do caminho e me ajudaram a chegar até aqui, direta ou indiretamente, diante das dificuldades que foram muitas, desde os finais de semanas gastos em experimentos, as longas viagens à faculdade, horas seguidas de estudo, festas que deixei de ir e especialmente a momentos de superação que tive que ter para enfrentar os vários problemas que vinham da minha infância e que sempre superei com honra e dignidade, mesmo quando muitos duvidavam que eu pudesse chegar até aqui, mais uma vez eles se enganaram. Eu consegui.

Meus agradecimentos:

Ao prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin, que sempre soube indicar os caminhos necessários para que o trabalho fosse realizado com precisão e qualidade, aos dias que me atendeu fora de expediente, até mesmo nos finais de semana e especialmente por sempre ter uma palavra amiga para elogiar e reconhecer o esforço dedicado ao trabalho;

Aos meus amigos Márcio Evaristo, Adriano e Adriana Marim que sempre me acolheram em suas casas, quando da minha ida até a faculdade, mesmo quando não estariam lá;

Ao meu amigo Sérgio Montoro, que durante o período de mestrado sempre me ajudou tanto no que diz respeito à realização do trabalho, quanto aos momentos de diversão que faziam com que os finais de semana sempre se tornassem mais divertidos e inusitados;

Aos meus amigos em geral, que tenho prazer em dizer que são muitos e o melhor, que são verdadeiros, pois há sempre com quem eu posso contar;

A futura Sra. Cristiane Meirelis, que teve que gastar vários finais de semana me acompanhando ou esperando, durante a realização dos experimentos.

Ao meu digníssimo pai, o Sr. José Meirelis, que me deu seu bom senso e sempre fez tudo que pode por mim, mesmo quando não se encontrava perto de nós, a minha maravilhosa mãe, a Sra. Irani Paulina Meirelis, que sempre me exigiu ao máximo, mesmo quando ao meu ver não fazia da melhor maneira, ela é responsável pelo meu gênio forte de ser e ainda bem que herdei isto dela, isto me deixou mais forte para encarar as dificuldades da vida e agradeço a ambos, por terem me dado o que de mais importante uma família pode dar a um filho, caráter.

A minha irmã, Francine Paulina Meirelis, a qual amo muito e que foi a única pessoa que sempre esteve e estará comigo independente do que aconteça e pela qual nunca pude desistir mesmo nos momentos mais difíceis;

E especialmente a ele que é o maior de todos e que nunca me abandonou e a qual estarei em dívida eterna, **Deus**.

“Um homem após a sua morte, teve a oportunidade de ver a sua passagem em vida ao lado de Deus, a qual era representada por suas pegadas na areia que sempre estavam acompanhada das pegadas de Deus, mostrando que este o acompanhava em toda parte. Nos momentos mais difíceis da vida, havia apenas uma par de pegadas e o homem com exitação perguntou: “Sr., Sr., porque me deixou sozinho nos momentos mais difíceis da minha vida?” E Deus com um sorriso no rosto lhe disse: “Eu não te deixei sozinho, eu te carreguei no colo, para que você chegasse até onde chegou”. Tenho certeza que ele sempre me carregou, carrega e espero ser merecedor que ele continue a me carregar, pois mesmo com o apoio das pessoas que me apoiam, sem ele, nada teria sido possível. Obrigado, Sr. meu Deus. Obrigado.

RESUMO

MEIRELIS, Jeferson Paulino. *Influência do pH e do teor de fluoretos sobre o comportamento eletroquímico do titânio e das ligas de Ti-6Al-4V de Ti-23Ta em saliva artificial*. Lorena, 2006. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.

O titânio e suas ligas oferecem uma excelente resistência à corrosão numa grande variedade de meios, devido à formação de um filme passivante de óxidos estável. Estes materiais foram escolhidos para implantes cirúrgicos e odontológicos por causa desta resistência e da sua biocompatibilidade. Os tratamentos à base de fluoretos são reconhecidos como um dos principais métodos para prevenir a formação da placa dentária e o desenvolvimento de cáries. As pastas, soluções de limpeza bucal e géis usados para este fim podem conter de 1.000 ppm a 10.000 ppm de fluoretos e apresentar caráter de ácido para neutro. Infelizmente, alguns estudos mostraram que a resistência à corrosão do titânio e de suas ligas pode ser prejudicada em meios ácidos contendo fluoretos. De fato, estes íons podem modificar as características da camada passivadora e levar a uma corrosão significativa de material. Neste trabalho foi estudado o comportamento do Ti, da liga comercial Ti-6Al-4V e da liga experimental Ti-23Ta numa saliva sintética (solução de Fusayama) com diferentes pH (2, 5 e 7) e concentrações de íons fluoretos (0, 1.000, 5.000, 10.000 ppm). Através de medições de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foi observado que o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta podem apresentar um comportamento ativo ou passivo dependendo do pH e da concentração de íons fluoretos adicionados. Existe uma correlação definida entre pH e concentração de íons fluoretos que condiciona a depassivação dos materiais. Assim, o comportamento ativo é observado para pH 2 e 1.000 a 10.000 ppm F⁻ e para pH 5 e 5.000 e 10.000 ppm F⁻. O comportamento passivo é observado nas demais condições. A densidade de corrente de corrosão aumenta com o aumento da concentração de íons fluoretos, independentemente do pH, enquanto para uma concentração fixa de íons fluoretos, há diminuição da densidade de corrente de corrosão à medida que o pH aumenta. O aumento da concentração dos íons fluoretos e a diminuição do pH reduzem a resistência à corrosão dos três materiais

dificultam a passivação dos materiais quando no estado ativo (aumento da densidade de corrente crítica) e diminuem a estabilidade do filme passivante (aumento da densidade de corrente de passivação). O Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta apresentaram um comportamento similar em condições idênticas de pH e concentração de íons fluoretos. Exceto para pH 2 e 1.000 a 10.000 ppm F⁻, condição onde a liga Ti-23Ta se mostrou o material mais resistente e a liga Ti-6Al-4V o menos resistente, não pôde se estabelecer uma classificação definitiva de resistência à corrosão dos três materiais nas outras condições.

Palavras Chaves: Titânio; ligas; corrosão; passivação; saliva; fluoretos.

ABSTRACT

MEIRELIS, Jeferson Paulino. *Influence of pH and fluoride concentration on the electrochemical behavior of titanium and Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys in artificial saliva*. Lorena, 2006. 126f. Dissertation (Master os Science in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.

Titanium (Ti) and its alloys exhibit an excellent corrosion resistance in most aqueous media due to the formation of a stable oxide film. These materials were chosen for surgical and odontological implants because of this corrosion resistance and biocompatibility. Treatments with fluorides are known as the main method to prevent dental caries. Toothpastes, mouthwashes and prophylactic gels can contain from 1,000 to 10,000 ppm fluorides and can present neutral to acidic character. Unfortunately, some studies showed that the corrosion resistance of titanium and its alloys can be affected in media containing fluorides. Indeed, these ions can modify the characteristics of the passive film and lead to a significant corrosion of the metal. In this work, the behavior of Ti and Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys has been evaluated in artificial saliva (Fusayama) of different pH (2, 5 and 7) and F^- concentrations (0, 1,000, 5,000 and 10,000 ppm). The study based on open-circuit potential measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy showed that Ti and Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys can present an active or passive behavior depending on pH and F^- concentration. A defined correlation between pH and F^- concentration led to depassivation. The active behavior was observed for pH 2 and 1,000 to 10,000 ppm F^- and for pH 5 and 5,000 and 10,000 ppm F^- . The passive behavior was observed for the other conditions. The corrosion current density increased with increasing of F^- concentration, independently of pH, whereas for a defined F^- concentration, there was a decrease of corrosion current density with the pH increase. F^- concentration and pH increase reduced the corrosion resistance, turned difficult the passivation and decreased the stability of the passive film. Ti and Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys presented a similar behavior in the same F^- concentration and pH conditions. Except for pH 2 and 1,000 to 10,000 ppm F^- , for which Ti-23Ta alloy was the most resistant and Ti-6Al-4V alloy the

least resistant, no defined ranking of corrosion resistance could be established from this study.

Key Words: Titanium; alloys; corrosion; passivation; saliva; fluoride

Lista de Figuras

Figura 1 - Constituintes de um dente.....	34
Figura 2 - Metabolismo da sucrose pelo <i>S. mutans</i>	36
Figura 3 - Curva de Stephan.....	37
Figura 4 - Procedimento para a colocação do implante.....	42
Figura 5 - (a) Primeira parte do implante dentário (até etapa (6) da figura 4), (b) implantes fornecidos pela empresa OsteoImplant (New Castle, PA, USA), (c) primeira e segunda partes (detalhes) e (d) primeira e segunda partes do implante Montadas (etapa (7) da figura 4).....	42
Figura 6 - Radiografias de áreas implantadas sem e com a prótese final.....	43
Figura 7 - (a) Citotoxicidade de metais puros e (b) relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga Co-Cr e aços inoxidáveis.....	47
Figura 8 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada a pH 7,2 (a) e pH 3,0 (b) para diversas concentrações de NaF (M).....	49
Figura 9 - Evolução do potencial em circuito aberto da liga Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada a pH 7,2 (a) e pH 3,0 (b) para diversas concentrações de NaF (M).....	49
Figura 10 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti (a) e da liga Ti-6Al-4V (b) em função do tempo de imersão em saliva artificial desaerada (pH em torno de 5) para diversas concentrações de NaF (%)......	50
Figura 11 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial desaerada contendo 0,05% NaF (a) e 0,2% NaF (b) para diferentes valores de pH.....	50

Figura 12 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti (a) e da liga Ti-6Al-4V(b) em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada para 0 e 1000 ppm F ⁻ e pH 2,5 e 5,3.....	51
Figura 13 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em função do tempo de imersão em saliva artificial (pH em torno de 5) naturalmente aerada e desaerada.....	52
Figura 14 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em salivas artificiais naturalmente aerada (a) contendo 0,1% NaF e de diferentes pH.....	52
Figura 15 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em salivas artificiais naturalmente desaerada (b) contendo 0,1% NaF e de diferentes pH.....	54
Figura 16 - Curvas de polarização anódica da liga Ti-6Al-4V em saliva desaerada de pH 5 contendo diferentes teores de íons fluoretos.....	54
Figura 17 - Curvas de polarização anódica do Ti em saliva desaerada de diferentes pH contendo 0,1% NaF (a) e 0,5% NaF (b).....	54
Figura 18 - Limites entre condições pH-Teor de íons fluoretos que levam à Passivação ou à corrosão ativa, obtidos de medidas de potencial de corrosão.....	55
Figura 19 - Concentração dos íons de Ti dissolvidos após exposição do Ti durante 24h em saliva desaerada de diversos pH e teor de íons fluoretos.....	56
Figura 20 - Curvas de polarização anódica do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em saliva naturalmente aerada de pH 4 contendo 0,2% NaF.....	57
Figura 21 - Curvas de polarização do Ti e das ligas Ti-7Al-4,5V e Ti-5Al-2,5Fe em solução de Hanks.....	59

Figura 22 - Curvas de polarização anódica das ligas Ti-40Ta e Ti-50Ta e da liga Ti-6Al-4V em Plasmalyte TM	61
Figura 23 - Diagrama de Pourbaix do sistema Ti-H ₂ O.....	62
Figura 24 - Espectro XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V após exposição em saliva artificial de pH5 sem íons fluoretos.....	63
Figura 25 - Curvas de polarização anódica do Ti em soluções de HF.....	64
Figura 26 - Limite entre condições pH-Teor de íons fluoretos que levam a passivação ou a corrosão ativa do Ti em saliva artificial, calculado a partir de dados termodinâmicos.....	65
Figura 27 - Imagens obtidas por MEV da microestrutura do Ti-cp (a), da liga Ti-6Al-4V (b) e da liga Ti-23Ta (c).....	69
Figura 28 - Espectros EDS característicos do Ti-cp e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta.....	70
Figura 29 - Difractogramas de raios-X do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta.....	71
Figura 30 - Evolução do potencial em circuito aberto em função do tempo de imersão nas seguintes situações: (a) formação e crescimento de um filme passivador, (b) instabilidade do filme, (c) dissolução do filme e (d) ausência de filme.....	73
Figura 31 - Curvas de polarização ilustrando os seguintes comportamentos do material, (a) espontaneamente passivo, (b) espontaneamente ativo, mas passivável e (c) espontaneamente ativo, mas não-passivável, e os principais parâmetros cinéticos.....	74
Figura 32 - Transformação da curva de polarização E versus log i em curva E versus i para determinação da resistência de polarização R _p	75

Figura 33 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1000, 5000 e 10000 ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	77
Figura 34 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti-23Ta em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1000, 5000 e 10000 ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	79
Figura 35 - Evolução do potencial em circuito aberto do Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1000, 5000 e 10000ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5(b) e pH7 (c).....	80
Figura 36 - Potencial de corrosão do Ti (a), Ti-6Al-4V (b) e Ti-23Ta(c) em função do pH e da concentração de íons fluoretos em saliva artificial de Fusayama.....	81
Figura 37 - Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	84
Figura 38 - Curvas de polarização do Ti em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	86
Figura 39 - Curvas de polarização da liga Ti-23Ta em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b)	87
Figura 40 - Curvas de polarização da liga Ti-23Ta em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1000 ppm (b), 5000 ppm (c) e 10000 ppm (d) íons fluoretos.....	89
Figura 41 - Curvas de polarização do Ti em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1000 ppm (b), 5000 ppm (c) e 10000 ppm (d) íons fluoretos.....	90

Figura 42 - Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1000 ppm (b), 5000 ppm (c) e 10000 ppm (d) íons fluoretos.....	91
Figura 43 - Comparação do comportamento do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial em função do pH e da concentração dos íons fluoretos obtido neste trabalho (b) com os dados obtidos por Nakagawa (a).....	93
Figura 44 - Evolução das densidades de corrente de corrosão do Ti e das ligas Ti-6Al4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para o pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	95
Figura 45 - Evolução das densidades de corrente crítica do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para o pH 2 (a) e pH 5 (b).....	98
Figura 46 - Evolução das densidades de corrente de passivação do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	100
Figura 47 - Evolução da resistência de polarização do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).....	102
Figura 48 - Diagramas de Nyquist para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons fluoretos.....	104
Figura 49 - Diagramas de Bode (Módulo de Z versus Frequência) para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons Fluoretos.....	105

Figura 50 - Diagramas de Bode (Ângulo de fase versus Frequência) para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons Fluoretos.....	106
Figura 51 - Modelos de circuito equivalente para descrever o comportamento do sistema Ti/Ligas-saliva: (a) Modelo 1 de filme passivo compacto e (b) Modelo 2 de filme passivo poroso.....	107
Figura 52 - Diagramas de impedância ajustados com os modelos 1 e 2 de circuito elétrico equivalente representados na figura 51 Ti-6Al-4V para pH5 e 0 ppm F ⁻ ; (b) Ti-23Ta para pH2 e 1000 ppm F ⁻	108
Figura 53 - Comparação dos valores de R _p obtidos pela técnica de polarização linear e de R _{ct} obtidos do ajuste das medidas de impedância.....	111
Figura 54 - Imagens por MEV do Ti (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH 7 contendo 1000 ppm F ⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1000 ppm F ⁻ por 2 dias.....	114
Figura 55 - Imagens por MEV da liga Ti-6Al-4V (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH 7 contendo 1000 ppm F ⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1000 ppm F ⁻ por 2 dias.....	115
Figura 56 - Imagens por MEV da liga Ti-23Ta (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH7 contendo 1000 ppm F ⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1000 ppm F ⁻ por 2 dias.....	116

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores mínimos de propriedades mecânicas do titânio e suas ligas.....	27
Tabela 2 – Módulo de elasticidade do osso e de alguns materiais de implante.....	28
Tabela 3 - Causas mais comuns de falhas em implantes metálicos.....	29
Tabela 4 - Regras Gerais da Associação Brasileira de Normas Técnicas de Implantes cirúrgicos metálicos	32
Tabela 5 - Teores de fluoretos em água fluoretada de distribuição, cremes dentais, enxagantes bucais, comprimidos fluoretados, géis e vernizes encontrados no mercado nacional.....	38
Tabela 6 - Soluções de Hanks, de Ringer e de Fusayama (saliva artificial).....	45
Tabela 7 - Principais estudos sobre o comportamento à corrosão do Ti e das ligas Ti-Al-V em saliva artificial, soluções de Hanks, de Ringer, de NaCl e afins, bem como os valores de pH e dos teores de fluoretos investigados.....	46
Tabela 8 - Principais estudos sobre o comportamento à corrosão de outras ligas de Ti em saliva artificial, soluções de Hanks, de Ringer, de NaCl, e afins bem como os valores de pH e dos teores de fluoretos investigados	47
Tabela 9 - Densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de diferentes pH e teor de íons fluoretos	57
Tabela 10 - Densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de pH 2,5 e 5,3 sem e com 1000 ppm de íons fluoretos	58

Tabela 11 - Densidades de corrente de corrosão do Ti em soluções de Ringer.....	59
Tabela 12 - Concentrações de íons F ⁻ livres (medidas) e de HF (calculadas) em soluções de 0,05 e 0,1% NaF de diferentes pH e comportamento do Ti observado.....	64
Tabela 13 - Composição química do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta	66
Tabela 14 - Comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão i_{corr} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura.....	96
Tabela 15 - Comparação dos valores de densidade de corrente crítica i_{crit} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura.....	98
Tabela 16 - Comparação dos valores de densidade de corrente de passivação i_{pass} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura.....	101
Tabela 17 - Valores de R1, C1, Rct, Cdl, n e R _Ω deduzidos do ajuste dos dados experimentais de impedância pelo modelo 2 para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta nas condições pH2 - 1000 ppmF ⁻ e pH5 - 0 ppmF ⁻	109

Lista de Abreviaturas, siglas e unidades

CP - comercialmente puro;

MPa - mega Pascal;

ppm – unidade utilizada para expressar concentração (em parte por milhão);

ELI - extra low intersticial

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

Nitinol - liga de níquel-titânio (acrônimo de for Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory)

CB 26 - Comitê Brasileiro Odonto-Médico-Hospitalar

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

SUS - Sistema Único de Saúde

NBR - Norma Brasileira Regulamentadora;

ISO - International Organization for Standardization

ITDS - International Trade Data System

mm/ano – unidade utilizada para taxa de corrosão (em milímetro por ano)

pH - potencial de hidrogênio iônico

Ig A - Imunoglobulina tipo A

Ig G - Imunoglobulina tipo G

OH - grupo hidroxila

Sabesp - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

NI - Não informado;

g/L – unidade de concentração (em gramas por litro);

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

EDS - Espectroscopia de dispersão de energia;

PTFE – Politetrafluoretileno;

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards;

Sumário

1 – Introdução.....	22
1.1 – Objetivo.....	24
2 – Revisões Bibliográficas.....	26
2.1 - Titânio e implantes.....	26
2.1.1 - A contribuição do titânio na fabricação dos implantes.....	26
2.1.2 - As propriedades do titânio para a produção dos implantes.....	26
2.1.3 - Problemas com implantes e a busca para sua padronização.....	28
2.1.3.1 - Dados dos implantes no mundo.....	28
2.1.3.2 - Corrosão: um problema para a adequação dos implantes.....	30
2.1.3.3 - A normatização dos implantes no Brasil.....	30
2.1.3.4 - Levantamento dos custos dos implantes.....	33
2.2 – Ambiente Bucal e Implantes Odontológicos.....	33
2.2.1 - O dente.....	33
2.2.2 - As cáries.....	35
2.2.3 - O uso do flúor.....	37
2.2.4 - Materiais usados para restauração e próteses dentárias.....	39
2.2.4.1 - Restaurações dentárias.....	39
2.2.4.2 - Próteses e próteses sobre implantes.....	41
2.3 - Comportamento à corrosão do Ti e de suas ligas em soluções fisiológicas.....	43
2.3.1 - Comportamento eletroquímico do Ti e da liga Ti-6Al-4V.....	48
2.3.2 - Comportamento eletroquímico de outras ligas de Ti.....	59
2.3.3 - Mecanismos de formação e dissolução do filme passivante sobre Ti e suas ligas.....	61
3 - Materiais e Métodos.....	66

3.1 Materiais.....	66
3.2 – Preparação das amostras.....	66
3.2.1 - Meio eletrolítico investigado.....	67
3.2.2 - Célula eletroquímica.....	67
3.2.3 – Equipamentos utilizados.....	68
3.2.4 – Técnicas experimentais.....	68
4 - Resultados e Discussão.....	73
4.1- Microestruturas dos materiais.....	73
4.1.1 - Potencial em circuito aberto versus tempo.....	76
4.2 - Polarização potenciodinâmica.....	83
4.2.1 - Curvas de polarização.....	83
4.2.2 - Densidade de corrente de corrosão.....	94
4.2.3 - Densidade de corrente crítica.....	97
4.2.4 - Densidade de corrente de passivação.....	99
4.2.5 - Resistência de polarização.....	101
4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	103
4.4 - Ensaio por imersão.....	111
5 – Conclusões.....	117
6 – Referências.....	118

1 - Introdução

Considerável parte dos avanços das ciências médicas ocorridas nas últimas décadas se deve à utilização de novas técnicas de análises clínicas, que auxiliam na identificação das causas que levaram à perda de determinadas funções naturais do corpo humano. Entretanto, identificar a causa (ou causas) do problema não é suficiente. É preciso que se tome uma ação corretiva que permita a recuperação da função, de tal forma que o paciente possa voltar a viver uma vida normal. Muitas vezes, o elemento responsável pela perda da função não pode ser recuperado e só resta tentar substituí-lo por outro. Nesses casos, se utiliza os chamados implantes, os quais são dispositivos que precisam ser colocados em contato direto com o interior do corpo visando cumprir (ou auxiliar no cumprimento de) determinadas funções total ou parcialmente perdidas¹.

Surge agora a questão da escolha dos materiais com os quais vão ser feitos os implantes. Há fundamentalmente dois aspectos a serem considerados nesta escolha, o biofuncional, que pode ser descrito como um conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a capacidade de desempenhar uma determinada função específica e o segundo, e não menos importante o de biocompatibilidade o qual refere à habilidade do dispositivo continuar exercendo a sua função por um período de tão longo tempo quanto o necessário¹.

Segundo Alcantara² a história da utilização dos implantes é bastante antiga. Um dos primeiros casos de implante relatados na literatura remonta ao século XVI e está relacionado ao emprego de placas de ouro na recuperação do osso palato. Dois séculos mais tarde ocorreu o primeiro caso de implante de fios metálicos, quando a prata foi utilizada com o objetivo de facilitar a recuperação de fraturas ósseas.

Apesar dessa inovação médica e do potencial que as operações de implante representam, o entusiasmo dos cirurgiões da época chocava-se frontalmente com dois tipos de obstáculos: o alto índice de infecções e os problemas de rejeição, ambos resultantes da introdução de materiais estranhos ao corpo do paciente.

Pode se afirmar que o estudo dos implantes foi iniciado em 1829, quando pela primeira vez analisou-se o efeito de fios metálicos no organismo de animais. Utilizando cães, observou-se a resposta do organismo aos metais ouro, prata, chumbo e platina. Nesta

investigação pioneira, constatou-se que a platina apresentava o melhor comportamento em termos de tolerância pelo organismo receptor. Pode-se afirmar que tal investigação foi à percussora dos estudos de biocompatibilidade existentes atualmente.

Infelizmente, pode-se afirmar que os conflitos militares foram responsáveis pelo desenvolvimento de implantes em seres humanos. O estudo clínico de projéteis remanescentes no corpo dos soldados, durante a guerra civil americana, levou à conclusão que a resposta do organismo em função da presença de um corpo estranho era associada à infecção por bactérias ou à irritação causada pela presença desse material estranho. Em função da 1^o Guerra, a metalurgia teve desenvolvimento significativo que resultou na concepção de novas ligas metálicas, como os aços inoxidáveis. Esses aços, devido à resistência à corrosão resultante da presença de níquel e cromo, foram amplamente empregados em próteses ortopédicas. A utilização de placas e parafusos para fixar ossos fraturados foi iniciada em 1920. Alguns anos mais tarde, com o desenvolvimento de ligas à base de cromo e cobalto, os implantes metálicos tiveram novo impulso.

Na década de 40, agora devido à Segunda Guerra Mundial, os implantes metálicos tiveram expansão mais considerável, o que foi resultado principalmente do desenvolvimento de técnicas metalúrgicas e cirúrgicas. Dentro dessa expansão enquadra-se o emprego de materiais metálicos na fabricação de articulações entre ossos. Com relação ao titânio, o primeiro implante do mesmo foi realizado em 1951 e envolvia o emprego do metal puro na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados e a partir de 1959 na União Soviética teve início à utilização de ligas de titânio, como a liga Ti-6Al-4V.

O titânio e suas ligas oferecem uma excelente resistência à corrosão numa ampla variedade de meios, especialmente em meios oxidantes e neutros^{3,4}. A resistência à corrosão destes materiais é devida à presença de um filme superficial de óxidos, estável, protetor e fortemente aderente. Este filme se forma instantaneamente em presença de umidade. A composição deste filme sobre o titânio puro varia de TiO_2 na interface óxido/meio até Ti_2O_3 e TiO na interface metal/óxido. Em condições oxidantes, o filme é principalmente formado de TiO_2 . A resistência à corrosão do titânio e suas ligas num dado meio depende basicamente do comportamento do filme de óxidos frente ao meio^{5,6,7,8}. O

titânio e suas ligas foram escolhidos para implantes cirúrgicos e odontológicos por causa desta resistência e de sua biocompatibilidade^{9,10,11}.

No entanto, o filme superficial de óxidos pode ser dissolvido em meios ácidos e soluções contendo haletos^{12,13}. Foi relatado que os ambientes contendo íons fluoretos são particularmente propícios ao ataque do titânio^{14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24}.

Os tratamentos a base de fluoretos são reconhecidos como um dos principais métodos para prevenir a formação da placa dentária e o desenvolvimento de cáries^{25,26}. As pastas e géis dentais e soluções para limpeza bucal usados para este fim podem conter de 1.000 a 10.000 ppm de fluoretos e apresentar um pH se estendendo de 3,5 à neutralidade. O teor de fluoretos pode chegar até 20.000 ppm para soluções destinadas à remoção de manchas no esmalte dos dentes.

Considerando de um lado, a utilização do titânio e suas ligas para uso em implantes odontológicos, e do outro lado, a utilização de soluções de pH variados contendo fluoretos para o combate às caries, se faz necessário o conhecimento do comportamento à corrosão destes materiais odontológicas em ambientes contendo fluoretos em função do pH.

Vários trabalhos foram realizados para avaliar a influência dos íons fluoretos e/ou do pH sobre o comportamento à corrosão do titânio e das ligas de Ti, em particular da liga aeronáutica Ti-6Al-4V¹⁴⁻¹⁹. Na maioria dos estudos, não foram feitas análises sistemáticas da influência conjunta destes dois parâmetros e os resultados obtidos são geralmente muito dispersos e difíceis de comparação. Quanto às ligas Ti-Ta, um único trabalho foi encontrado sobre seu comportamento eletroquímico em meio simulando soluções encontradas no corpo humano. Foi observada uma excelente resistência à corrosão destas ligas em plasma sintético²⁷. A escolha do tântalo como aditivo ao titânio se deve a sua também biocompatibilidade e a sua maior resistência à corrosão em relação ao titânio na maioria dos meios aquosos.

1.1 - Objetivo

O objetivo do trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico do titânio, da liga comercial Ti-6Al-4V e de uma liga experimental Ti-23Ta em saliva artificial de diferentes pH e concentrações de íons fluoretos, fazer a comparação do desempenho destes materiais e

delimitar as faixas de pH e concentrações de íons fluoretos em que os materiais podem ser usados.

É apresentada inicialmente uma revisão bibliográfica sobre os implantes, em particular os odontológicos, e sobre o ambiente bucal aos quais estes implantes são submetidos. São apresentados os principais resultados obtidos na literatura sobre o comportamento eletroquímico do Ti e de suas ligas em meios fisiológicos, destacando a influência do pH e do teor de íons fluoretos do meio.

Os materiais usados para o estudo são caracterizados e as técnicas eletroquímicas utilizadas são descritas.

São apresentados e analisados os resultados do comportamento eletroquímico do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial (usando medidas de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica) em função do pH e do teor de íons fluoretos. Os resultados obtidos com os três materiais são comparados.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Titânio e implantes

2.1.1 - A contribuição do titânio na fabricação dos implantes

Apesar de o titânio ter sido descoberto por William Gregor desde 1798, o primeiro implante em titânio foi realizado em 1951 e envolvia o emprego do metal puro na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados²⁸.

Os primeiros estudos feitos por Bothe et al.²⁹ e Leventhal³⁰ mostraram que os implantes de titânio eram bem tolerados em animais. Posteriormente, Laing et al³¹, Rhineland³², Hochman & Maerk³³ e outros confirmaram a boa resistência à corrosão do titânio em testes “in vitro” ou “in vivo”.

Hille³⁴, Millians & MeaChim³⁵ e Laing³⁶, em testes “in vivo” indicaram que o titânio e algumas de suas ligas já podiam ser considerados como os materiais metálicos de melhor biocompatibilidade e resistência à corrosão existente.

Contudo, pouco se conhecia das propriedades biocompatíveis e/ou do comportamento biológico da liga Ti-6Al-4V, desenvolvida originalmente para atender às necessidades da indústria aeroespacial e não às da engenharia biomédica (Johansson et al.)³⁷.

Das ligas de titânio, a mais conhecida e utilizada é a Ti-6Al-4V, frequentemente preferida ao metal puro devido às suas melhores propriedades mecânicas combinadas com uma boa resistência à corrosão, características essas essenciais para a implantação em tecidos duros (Willians)³⁸. No entanto, estudos em tecidos duros (Johansson et al)³⁷ apresentaram evidência experimental de que o titânio comercialmente puro (Ti, cp), tanto quantitativa quanto qualitativamente, é circundado por mais osso e é, assim, fixado mais rigidamente do que a liga.

2.1.2 - As propriedades do titânio para a produção dos implantes

O crescimento do emprego do titânio na produção dos implantes deve-se às suas notáveis propriedades, que são:

- alta resistência mecânica combinada com baixo peso específico (o qual é cerca de 42 % inferior aos aços ligados);
- elevada resistência à fadiga e à corrosão (Osaka Titanium.)³⁹

As propriedades mecânicas do titânio e de suas ligas superam as propriedades requisitadas para um material de implante (Bannon & Mild)⁴⁰. A tabela 1 mostra os valores mínimos de algumas propriedades mecânicas do titânio graus 1-2-3-4 e da liga Ti-6Al-4V. Os valores de resistência máxima à tração desses metais são superiores aos do osso (de 83 a 177 MPa).

Tabela 1 – Valores mínimos de propriedades mecânicas do titânio e suas ligas (Bannon & Mild)⁴⁰

	Limite de resistência à tração [MPa]	Limite de escoamento [MPa]	Alongamento (%)	Redução em área (%)
Ti grau 1	241	172	24	30
Ti grau 2	345	276	20	30
Ti grau 3	448	379	18	30
Ti grau 4	558	483	15	25
Ti-6Al-4V ELI*	862	793	10	25

ELI* = Extra Low Intersticial

A tabela 2 faz uma comparação dos valores de módulos de elasticidade do osso e de alguns materiais metálicos usados em implantes cirúrgicos.

É de grande importância a característica “biofuncional” do titânio e de suas ligas em apresentar módulos de elasticidade mais próximos ao módulo de elasticidade do osso. A carga funcional no implante é mais bem transmitida, assim como a formação de novo osso é estimulado (Breme)⁴¹. Havendo uma maior deformação elástica no implante, uma maior pressão é transferida ao osso (Heimke)⁴².

Tabela 2 – Módulo de elasticidade do osso e de alguns materiais de implante ⁴⁰

Material	Módulo de elasticidade [MPa]x10 ⁺³
Osso	16,5
316 L aço inoxidável	193,1
Liga Cr-Co-Mo	234,4
Ti-6Al-4V ELI	113,8
Ti graus 1-2-3-4	103,4

Uma vez que o titânio e suas ligas oferecem um largo domínio de propriedades mecânicas (tabela 1), suas aplicações em implantes cirúrgicos são muitas.

O metal puro é preferencialmente usado em implantes dentários, uma vez que preenche os requisitos mecânicos necessários e gera uma fixação mais rígida (Johansson)³⁷, enquanto a liga Ti-6Al-4V apresenta propriedades mecânicas consideravelmente maiores em relação ao metal puro e seu uso é preferencialmente indicado em implantes ortopédicos (Williams)³⁸.

2.1.3 - Problemas com implantes e a busca para sua padronização

2.1.3.1 - Dados dos implantes no mundo

Dados históricos mundiais revelam que entre 1940 e 1975, aproximadamente cem milhões de implantes metálicos foram colocados em seres humanos e estima-se que com os avanços tecnológicos e a maior longevidade da população mundial, esses números sejam proporcionalmente maiores (Smith & Black,⁴³). Contudo, a ocorrência de falhas em implantes cirúrgicos durante o uso não é rara, e torna-se cada vez mais necessário que os usuários do sistema de saúde, os hospitais e os profissionais da área se acautelem em relação às complicações que a falha de um implante cirúrgico pode causar (Ferraz)⁴⁴. As falhas podem ser causadas por vários fatores (tabela 3), como na seleção do material, erros de projeto, na produção e na colocação do implante, falhas de reparação do osso, ou ainda, pela combinação desses fatores (Williams)⁴⁵.

Tabela 3: Causas mais comuns de falhas em implantes metálicos ⁵¹.

Etapa	Causas das Falhas
Projeto do implante	Seção transversal insuficiente, esforços cíclicos associados à presença de regiões de alta concentração de tensões (entalhes, marcações em relevo, etc.)
Fabricação do implante	Presença de defeitos no material e no implante; falta de precisão dimensional.
Seleção do material	Material incompatível: propriedades físicas, magnéticas e mecânicas incompatíveis; sensibilidade do paciente.
Procedimento cirúrgico	Introdução de riscos, entalhes e deformação excessiva; danos pela utilização de ferramentas impróprias; procedimentos de inserção incorretos; escolha de implante inadequado; uso de materiais dissimilares.
Reparação óssea	Reparação lenta, que pode causar sobrecarga no material; afrouxamento devido à reabsorção óssea.
Uso impróprio	Acidente com o paciente ou falta de informação sobre as restrições impostas com o uso do implante.

Nos Estados Unidos, a atual legislação sobre falhas de implantes é bem rigorosa, e em casos de litígio, os fabricantes são considerados responsáveis legais por seus produtos, mesmo quando eventuais falhas ou erros de fabricação não são efetivamente provados (Rand-Science and Technology Policy Institute, 2000) ⁴⁶. De fato, um número crescente de ações legais, envolvendo enormes quantias, tem sido instaurado naquele país como consequência de implantes cirúrgicos que falham em serviço. A disputa legal entre as partes envolvidas (paciente, médico, hospital e fabricante) é muitas vezes complexa, principalmente devido à falta de uma investigação minuciosa sobre a retirada do implante (procedimentos e ensaios de conformidade) e de documentação sobre a relação médico-paciente (Lemon) ⁴⁷.

Estudos realizados na década de 60, nos Estados Unidos, apontavam um índice de falha em implantes metálicos de aproximadamente 5% ⁵⁰ e outra estimativa da década de 70, apontava um índice inferior a 1% para os implantes mais comuns (Black) ⁴⁸.

2.1.3.2 - Corrosão: um problema para a adequação dos implantes

Os implantes metálicos trabalham sob a ação de complexos carregamentos mecânicos em meio salino, que exige do material ótima resistência à corrosão. Os mecanismos de desgaste e corrosão podem promover a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano, podendo causar, além da falha prematura do implante, reações adversas aos seres humanos. Por exemplo, cromo e níquel são reagentes cancerígenos e estudos realizados por pesquisadores da Universidade de Cambridge comprovaram que alguns íons metálicos solúveis (Co, Cr, Ni e Mo) são citotóxicos e produzem tumores malignos em cobaias. Estudos têm mostrado ainda, que pacientes com implantes totais em juntas, apresentam maior susceptibilidade ao câncer quando comparados com uma população genérica (Dora et al., 1998)⁴⁹. Daí a importância da seleção adequada dos materiais metálicos biocompatíveis previstos em norma.

2.1.3.3 - A normatização dos implantes no Brasil

Um estudo realizado por Azevedo⁵⁰ apresentou a análise de dez componentes (implantes) que falharam em serviço, os quais foram encaminhados ao IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) para a investigação da causa metalúrgica dessas falhas. Observou-se que nenhum dos materiais investigados obedecia aos requisitos mínimos definidos pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou pela American Society for Testing and Materials (ASTM) no caso dos arames de Nitinol. Além disso, dois dos implantes cirúrgicos e todos os arames ortodônticos apresentaram defeitos de fabricação (defeitos superficiais, marcas de usinagem, cantos vivos) ou de projeto (mudança brusca de seção). Deve-se ressaltar também que dois conjuntos placa-parafuso apresentavam montagem com materiais dissimilares, prática não recomendada devido ao risco de corrosão galvânica. Finalmente, observou-se que o mecanismo de fratura da maioria dos implantes cirúrgicos e de todos os arames de Nitinol investigados estava relacionado ao fenômeno de corrosão do metal, que pode causar efeitos adversos no corpo humano.

A ABNT através de seu Comitê Brasileiro Odonto-Médico-Hospitalar (CB26), vem realizando um grande esforço na elaboração/adaptação/tradução de normas técnicas para o setor. A globalização de padrões se tornou um assunto de importância crescente em países em desenvolvimento que estão estabelecendo suas indústrias de equipamentos médicos e agentes reguladores. Os documentos atualmente disponíveis na ABNT abrangem desde a especificação de matérias-primas e produtos, passando por requisitos de embalagem e marcação de peças, até aspectos dimensionais de componentes específicos (tabela 4). Observou-se, no entanto, a ausência de versões nacionais de algumas normas importantes, como por exemplo, documentos que tratam das especificações da liga níquel-titânio de efeito memória para aplicações médicas (Nitinol) e dos procedimentos de retirada e análise de falha de implantes cirúrgicos (fabricados em metal, cerâmica e polímeros).

O trabalho de normatização é um requisito fundamental para a melhoria da qualidade dos produtos utilizados no Brasil. Apesar disso, ainda não há no país, legislação sanitária moderna nem mecanismos reguladores que assegurem a qualidade dos implantes cirúrgicos em comercialização. Em 1996, os pesquisadores do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já comentavam que a estrutura da certificação compulsória de produtos médico-odonto-hospitalares em aço inoxidável seria benéfica. Lastima-se que o serviço público de saúde, responsável por mais de 80% do consumo nacional de implantes cirúrgicos metálicos ou aproximadamente R\$ 45 milhões (SUS – Sistema Único de Saúde)⁵¹, não tenha criado até agora mecanismos técnicos para garantir a qualidade dos implantes cirúrgicos. Além disso, não há no país legislação sanitária e mecanismos reguladores sobre os procedimentos de notificação e de análise a serem seguidos pelos hospitais, profissionais de saúde e fabricantes nos casos de falhas de implantes. Isso inviabiliza estudos estatísticos técnico-econômicos (principais causas, gastos públicos com reoperação, etc.) e, em alguns casos, prejudica as ações legais indenizatórias movidas por pacientes, seja pela documentação insatisfatória do caso ou até mesmo, pelo extravio do implante metálico. Os casos de falha de implantes deveriam não ser somente notificados à agência reguladora (por exemplo, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, criada pelo Governo Federal em 1999), como também investigada minuciosamente por uma equipe multidisciplinar para verificar a conformidade do implante às suas especificações técnicas e identificar as causas de falha. Essa prática permitiria mapear a qualidade das diversas

famílias de implantes cirúrgicos em comercialização no Brasil, além de criar um banco de dados com informações estatísticas sobre índices de falhas, custos diretos e indiretos para o serviço público de saúde, etc. Essas informações forneceriam subsídios valiosos para a definição de medidas preventivas e de ações setoriais.

Tabela 4: Regras Gerais da Associação Brasileira de Normas Técnicas de Implantes cirúrgicos metálicos⁵¹

Normas para implantes em cirurgia	
Título	Identificação
Orientações sobre cuidado e manuseio de implantes ortopédicos	NBR – ISO 8828
Requisitos gerais para marcação, embalagem e rotulagem.	NBR – ISO 6018
Requisitos gerais	NBR – ISO 14630
Aço inoxidável conformado	NBR – ISO 5832 -1
Titânio puro	NBR – ISO 5832 -2
Liga conformada de titânio 6 – alumínio 4 - vanádio	NBR – ISO 5832 -3
Liga fundida de cobalto-cromo-molibdênio	NBR – ISO 5832-4
Liga conformada de cobalto-cromo-tungstênio-níquel	NBR – ISO 5832 -5
Liga conformada de cobalto-níquel-cromo-molibdênio	NBR – ISO 5832 - 6
Liga forjada e conformada a frio de cobalto-cromo-níquel-molibdênio-ferro	NBR – ISO 5832 - 7
Liga conformada de cobalto-níquel-cromo-molibdênio-tungstênio-ferro	NBR – ISO 5832 - 8
Aço inoxidável conformado de alto nitrogênio	NBR – ISO 5832 - 9
Liga conformada de titânio 5-alumínio 7-nióbio	NBR – ISO 5832 - 10
Liga conformada de titânio 6-alumínio 7-nióbio	NBR – ISO 5832 - 11
Liga conformada de cobalto-cromo-molibdênio	NBR – ISO 5832 - 12
Tântalo puro para aplicações em implantes cirúrgicos	NBR – ISO 13782

2.1.3.4 - Levantamento dos custos dos implantes

Foram realizadas em 1997 nos Estados Unidos 531.000 cirurgias, incluindo 123.000 de substituições de quadril, 58.000 de substituições parciais do quadril e 190.000 de substituição parcial do joelho⁵². As outras substituições de articulações são do pé, ombro, pulso e outras partes de cima do corpo. Aproximadamente 1.294.000 indivíduos (0,5% da população) têm articulação artificial, sendo que da população de 65 anos ou mais, 2,8% tem articulação artificial⁵³.

Aproximadamente 25.000 procedimentos de revisões de articulações foram realizadas nos Estados Unidos em 1991 e 40.000 revisões em 1996⁵⁴. O número de implantes dentários por ano nos Estados Unidos é maior que 400.000 e está crescendo.

Os produtos industriais médicos e dentários americanos respondem por quase metade da demanda mundial, fazendo dos Estados Unidos o principal fornecedor para expansão do mercado mundial⁵⁴. O custo total da operação para inserção de único implante dentário pode estar na faixa de US\$1.000 a US\$1.500 e o custo do implante corresponde a 20 % deste valor.

Os maiores mercados para produtos médico-hospitalares são os Estados Unidos, com aproximadamente US\$ 62 bilhões, seguidos da Comunidade Européia, US\$ 40 bilhões, do Japão, US\$ 20 bilhões e países emergentes US\$ 15,5 bilhões. No Brasil, este setor foi responsável no ano 2000 pela geração de 37.500 posições de trabalho e um faturamento de aproximadamente US\$ 3 bilhões, ocupando a sétima posição no ranking mundial, segundo dados do International Trade Data System (ITDS) – U.S. Government (ABIMO⁵⁵; ITDS⁵⁶).

2.2 – Ambiente Bucal e Implantes Odontológicos

2.2.1 - O dente

O dente é constituído de várias partes como mostrado na figura 1. O dente deve suportar solicitações mecânicas, como forças compressivas de até 700 N e processo

abrasivo, assim como ataque químico por alimentos ou bebidas ácidas ou pela formação de ácidos decorrente da metabolização dos açúcares por bactérias.

Como proteção, a dentina do dente é recoberta por uma camada dura de esmalte, que pode atingir 2 mm de espessura nos ângulos cortantes.

O esmalte tem uma estrutura cristalina contendo 96% em massa de matéria inorgânica, principalmente uma forma de hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ contendo carbonatos, 3% de água e 1% de matéria orgânica, como proteínas e lipídios. Os cristais de hidroxiapatita se organizam em prismas longos e finos que se estendem da interface dentina-esmalte até a superfície do dente⁵⁷.

Já a dentina possui 21% em massa de fases orgânicas (92% dos quais colágeno) e 79% de matéria inorgânica, principalmente hidroxiapatita carbonatada. A estrutura da dentina apresenta túbulos contendo prolongamentos odontoblásticos, responsáveis pela permeabilidade desta parte do dente⁵⁷.

A parte interna do dente é conhecida como polpa e contém células odontoblásticas, nervos e capilares sanguíneos. As terminações nervosas estão em contato com as células e podem até se estender à curta distância nos túbulos dentinais. O dente é assim sensível a impulsos transmitidos pelo fluido ao longo dos túbulos e as estimulações química, mecânica e térmica podem resultar em dor. Por fim, o dente é ancorado no osso através de um ligamento periodontal. O cimento assegura a ligação entre a dentina e o ligamento.

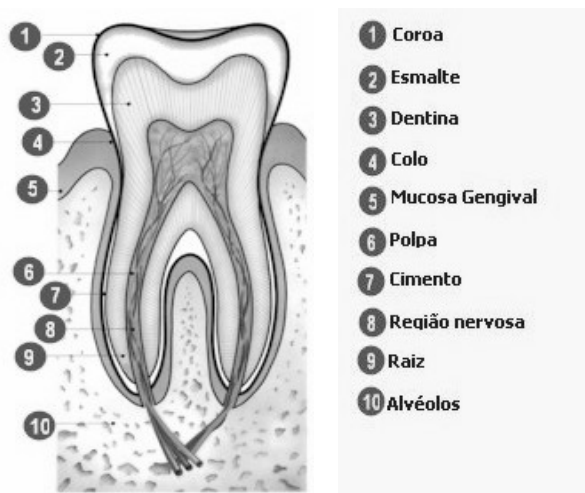
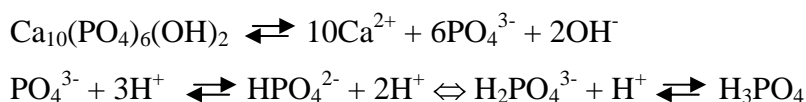


Figura 1: Constituintes de um dente⁵⁸

2.2.2 - As cáries

Testes “in vitro” mostraram que a perda de esmalte do dente humano é de cerca de 3 mm/ano em refrigerantes contendo ou não açúcares, e de 0,4 mm/ano em água destilada. Estas altas velocidades de dissolução medidas em ensaios in-vitro seriam alarmantes se não existisse, no ambiente oral (in-vivo), um equilíbrio entre os processos de desmineralização e remineralização do dente⁵⁷.

De fato, os cristais de hidroxiapatita do esmalte (ou da dentina) estão em equilíbrio dinâmico com a solução aquosa adjacente (saliva) e a velocidade de dissolução depende não somente do pH, mas da concentração de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} desta solução⁵⁷. De maneira simples, os equilíbrios podem ser representados da seguinte forma:



A pH abaixo de 5,5, a apatita pode se dissolver; é a desmineralização. A saliva age como uma solução tampão natural, servindo a neutralizar o ambiente ácido e restringir o processo de dissolução.

Ainda mais, a saliva é rica em íons Ca^{+2} e PO_4^{-3} e para pH superior a 5,5, a apatita pode se reformar; é o processo de remineralização.

O processo ocorrendo quando se fala de cárie é devido a um desequilíbrio entre a remineralização e a desmineralização, principalmente devido à presença de um ambiente ácido, provocando a dissolução da hidroxiapatita.

Apesar de os alimentos e as bebidas ácidas poderem causar desmineralização dos dentes, a principal causa da cárie são as bactérias cariogênicas. As bactérias se acumulam na superfície dos dentes e formam colônias organizadas, chamadas de biofilme ou placa dentária. Uma bactéria pode ter um diâmetro de 1 μm , mas o biofilme pode ter mais de 1 mm de espessura e pode conter algumas centenas de espécies diferentes de bactérias^{57, 59}. As bactérias cariogênicas, como estreptococos, lactobacilos e actinomyces, geram ácidos (lático, acético...) na placa dentária, como produtos de seu metabolismo de carboidrato, provocando a desmineralização dos dentes (cárie).

A figura 2 mostra esquematicamente o metabolismo da sucrose pela bactéria *S. mutans* que é um dos estreptococos mais ativo no mecanismo cariogênico⁶⁰. Os

estreptococos produzem grandes quantidades de ácidos orgânicos, como láctico, acético e fórmico. Sintetizam polissacarídeos extracelulares (glucanas) que são substâncias “colantes” que ajudam as bactérias a se aglutinar e se manter na superfície dos dentes, que reduzem a difusão dos ácidos e que limitam o poder tampão da saliva. Produzem polissacarídeos intracelulares que agem como reserva glucídica e que são fermentados pelas bactérias quando necessário, prorrogando assim a produção de ácidos, mesmo sem haver ingestão de carboidratos.

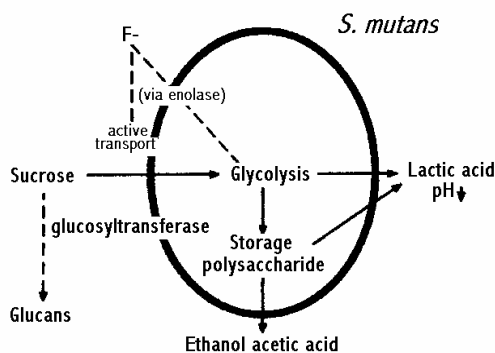


Figura 2: Metabolismo da sucrose pelo *S. mutans* ⁶⁰

A figura 3 mostra a evolução do pH da placa dentária logo após uma limpeza bucal com solução de glicose a 10% (curva de Stephan)⁶⁰. Pode-se observar que o pH da placa cai de 6,5 - 7 para 5 em 2 a 3 min, valor abaixo do valor crítico de 5,5 que corresponde ao pH a partir do qual a apatita começa a se dissolver. Este baixo pH persiste por cerca de 30 min e tem que esperar 40 min para o pH voltar a seu valor inicial. O re-aumento do pH é devido à ação tampão da saliva, exercida pelos íons bicarbonatos e fosfatos.

Além das características tampão e remineralizadora da saliva, esta apresenta também uma atividade antibacteriana de parte de alguns constituintes como imunoglobulina (Ig A e Ig G) e algumas enzimas (lactoferrina, lactoperoxidase e lisosima).

Se a cárie afetou somente o esmalte ou a dentina, o dentista poderá optar por uma restauração direta (obturação), ou se o avanço da cárie desgastou bastante o dente, por uma restauração indireta (uma coroa, por exemplo). Os casos mais graves necessitam de

desvitalização do dente (tratamento de canal) ou mesmo a extração do dente. Neste último caso, o dentista deverá optar pela instalação de uma prótese.

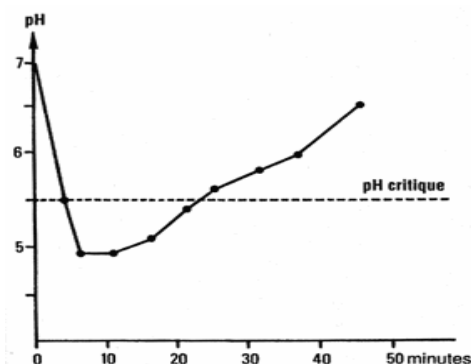


Figura 3: Curva de Stephan⁶⁰

2.2.3 - O uso do “flúor”

Em ausência de fluoretos, a hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ é a forma mais estável do fosfato de cálcio. Na fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, os pequenos íons de F^- substituem os íons hidroxilas OH^- , o que estabiliza ainda mais a estrutura. Assim, em ambiente bucal contendo fluoretos, a fluorapatita se forma a partir da hidroxiapatita do esmalte e da dentina, dando uma maior resistência do dente ao ataque ácido, portanto, tornando o dente menos propenso a sofrer cárie⁵⁷.

A saliva contém íons fluoretos provenientes do sangue, porém esta defesa é limitada e sua eficiência varia em função da quantidade de açúcares ingeridos e do momento da ingestão. Por exemplo, a recomendação de não comer doces antes de dormir deve-se ao fato que a saliva não é ativada durante o sono e, portanto o ataque do esmalte é maior neste período.

Assim, é necessário um suprimento adicional de “flúor” para contrabalançar certas deficiências do organismo frente aos modos alimentares modernos. Este suprimento pode ser feito através do consumo de água de distribuição fluoretada e do uso de pastas de dentes e enxagantes bucais contendo “flúor”. Para certos pacientes, podem ser recomendadas a ingestão controlada de suplementos fluoretados (comprimidos) ou a aplicação por profissionais de géis ou vernizes fluoretados que contenham maiores teores de fluoretos.

A tabela 5 apresenta as concentrações de fluoretos em água fluoretada fornecida pela SABESP-SP, em alguns cremes dentais e enxagantes bucais, comprimidos fluoretados, géis e vernizes encontrados no mercado nacional (teores indicados nos rótulos dos produtos).

Tabela 5: Teores de fluoretos em água fluoretada de distribuição, cremes dentais, enxagantes bucais, comprimidos fluoretados, géis e vernizes encontrados no mercado nacional⁶¹.

	ppm F ⁻
Creme dental	
Close Up Whitening	1.500
Sorriso Fresh	1.500
Colgate Frescura Confiável	1.100
Colgate Controle do Tártaro	1.450
Aquafresh Triple Protection	1.100
Tandy (infantil)	1.500
Enxagante bucal	
Leader Anti-séptico Bucal	0.226
Plax Anti-séptico Bucal	0.227
Johnson & Johnson Reach	0.226
Água de distribuição	
SABESP-SP	0,6-0,8
Suplementos fluoretados	0,25 a 1,0 mg / comprimido
Gel fluoretado	
Vigodent Top Gel Fluor-fosfato acidulado (pH 3,6-3,9)	12.300
Vigodent Top Gel neutro (pH 7,0)	9.000
Verniz fluoretado	
Fluorniz WHITE	22.000

Alto nível de fluoretos pode promover a formação de fluoreto de cálcio CaF₂ sólido sobre os dentes que se dissolve em ambiente ácido liberando íons fluoretos, e atuando assim como reservatório para a remineralização da fluorapatita. No entanto, deve-se tomar cuidado, especialmente durante o período de formação dos dentes, com a absorção de

quantidades exageradas de “flúor”, porque pode ocorrer a doença chamada de fluorose, caracterizada por manchas nos dentes e até defeitos estruturais graves.

A introdução de “flúor” no ambiente bucal é feita, na maioria dos casos, sob forma de fluoreto de sódio NaF, e em água de distribuição, também sob forma de fluoreto de cálcio CaF₂, fluossilicato de sódio Na₂SiF₆ ou ácido fluossilícico H₂SiF₆⁶¹.

Pesquisas recentes mostram que, além de agir na formação de fluorapatita sobre os dentes, os fluoretos presentes na cavidade bucal, adicionados em pequenas quantidades diárias, são suficientes para reduzir o metabolismo bacteriano e assim tornar o meio bucal menos ácido.

2.2.4 - Materiais usados para restauração e próteses dentárias

Como visto anteriormente, as doenças dentárias, em particular as cáries, podem levar à destruição parcial dos dentes, ou nos casos mais graves na sua extração. Quando a perda do dente é parcial, se faz restaurações, e no caso de perda total do dente, se coloca próteses ou próteses sobre implantes.

2.2.4.1 - Restaurações dentárias

Há dois tipos de restaurações dentárias, as diretas e as indiretas. As restaurações diretas são obturações colocadas em cavidades preparadas no dente. Os materiais usados têm alta resistência à degradação e corrosão no ambiente bucal, são biologicamente inertes, adquirem rapidamente as propriedades mecânicas necessárias, como resistência à pressão, e apresentam uma expansão térmica compatível com a do dente. Os principais materiais utilizados⁵⁷ são:

- o amálgama que é uma mistura de Hg com outros metais, Ag, Sn, Cu e In. Uma composição típica é 45-55% Hg + 35-45% Ag + 15% Sn. É o material mais antigo e ainda o mais usado por ser mais barato. No entanto, não fornece qualidade estética.
- as resinas compósitas que consistem em uma mistura de moléculas monoméricas de metacrilato com carga inorgânica de partículas finas de quartz, vidros aluminossilicatos ou

borosilicatos. A fase orgânica polimeriza, ou quimicamente, ou pela ação da luz. Estes materiais têm propriedade estética e são os mais usados para restauração da frente dos dentes.

- o cimento de ionômero de vidro que consiste em uma mistura de polímero orgânico solúvel na água (como o ácido poliacrílico) e vidro aluminosilicato pulverizado. Formam-se, por reação ácido-básica, polímeros de polimetacrilatos metálicos (com Ca^{+2} e Al^{+3} provenientes do vidro) embebidos com partículas de vidro. Este material é translúcido, tem boa resistência mecânica e ao ataque pela água e pelos ácidos. Libera também lentamente íons fluoretos, aumentando a resistência às cáries.

- as resinas modificadas por ácidos. São materiais mais modernos que buscam reunir as características das resinas e dos ionômeros de vidro. Contêm muitos dos componentes das resinas (carga inorgânica inerte, monômeros de metacrilato e substância fotoiniciadora da polimerização) e componentes do ionômero de vidro (monômeros carboxilados leves e vidros básicos pulverizados). Estes materiais têm boa aceitação entre os dentistas devido a suas qualidades estéticas e principalmente o seu desempenho clínico.

As restaurações indiretas incluem entre outros elementos as coroas e as pontes. São fabricadas em porcelana, porcelana fundida sobre metal, ligas metálicas nobres ou não nobres e resinas compósitas. O dentista faz um molde da região a ser restaurada. O laboratório, a partir deste molde, cria a restauração que é então cimentada à cavidade preparada no dente. A composição dos diferentes materiais^{62, 63} é a seguinte:

- porcelana: mistura de argila ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$), feldspato ($\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) e sílica (SiO_2).
- porcelana fundida sobre metal: a porcelana é do mesmo tipo descrito anteriormente e o metal feito de ligas a base de Au ou Pd, e ligas Ni-Cr-Mo (composição típica Ni-15Cr-3Mo-3Be).
- ligas metálicas nobres: elas podem ser de alto Au (80-90%), ligas Au-Pd (ex.: 50% Au + 30% Pd + 10% Sn+In + 10% Ag), ligas Pd-Ag (ex.: 60% Pd + 30% Ag + 10% Sn+In) ou alto Pd (>80%).
- ligas metálicas não nobres: são ligas Ni-Cr (ex.: 70-80% Ni ou (Ni+Co) + 10-25% Cr + Mo, W, Mn, Be).
- resinas compósitas: são as mesmas usadas para obturações.

2.2.4.2 - Próteses e próteses sobre implantes

Existem vários tipos de próteses, como fixas, parciais removíveis e totais, e próteses sobre implantes⁶⁴.

A prótese fixa é um dente artificial confeccionado em metal, resina com núcleo metálico ou cerâmico com núcleo metálico. Os materiais são os mesmos que descritos anteriormente para as restaurações indiretas. Esta prótese é cimentada sobre remanescentes dentais ou sobre faces não visíveis de dentes vizinhos aos locais dos dentes perdidos. Não pode ser removida pelo paciente, nem pelo dentista.

A prótese parcial removível é um aparelho protético que substitui os dentes naturais e é indicada no caso de perda de um número grande de dentes, e em particular quando ausentes os dentes posteriores. Pode ser fixada aos dentes remanescentes por grampos metálicos semiflexíveis.

A prótese total (conhecida como dentadura) substitui todos os dentes de uma arcada e é feita de resina.

Uma prótese sobre implante é uma prótese do tipo mencionado anteriormente para prótese fixa, mas fixada sobre um implante metálico que serve de pilar e atua como raiz artificial. Este implante é feito de Ti-CP ou da liga Ti-6Al-4V. Os implantes mais utilizados são os implantes Brånemark, nome do pesquisador sueco que desenvolveu este tipo de implante, no início da segunda metade do século XX. Estes implantes são cilíndricos (diâmetro em torno de 4 mm e comprimento entre 7 e 20 mm) com roscas externa e interna.

A figura 4 mostra de maneira simplificada o procedimento para a colocação do implante⁶⁵, que é constituído das seguintes etapas: (1) fresagem óssea; (2) abertura de rosca no furo; (3) colocação da primeira parte do implante (com formato de parafuso) e do parafuso de cobertura. O implante é então deixado embaixo da gengiva por cerca de seis meses para permitir a osteointegração. Durante este tempo, a mucosa chega a recobrir o implante (4). Após seis meses, uma incisão é feita para descobrir o implante (5), se retira o parafuso de cobertura (6) e se coloca a segunda parte do implante que atravessará a gengiva e que servirá de pilar ao dente (7). Por fim, é colocado o dente artificial (8).

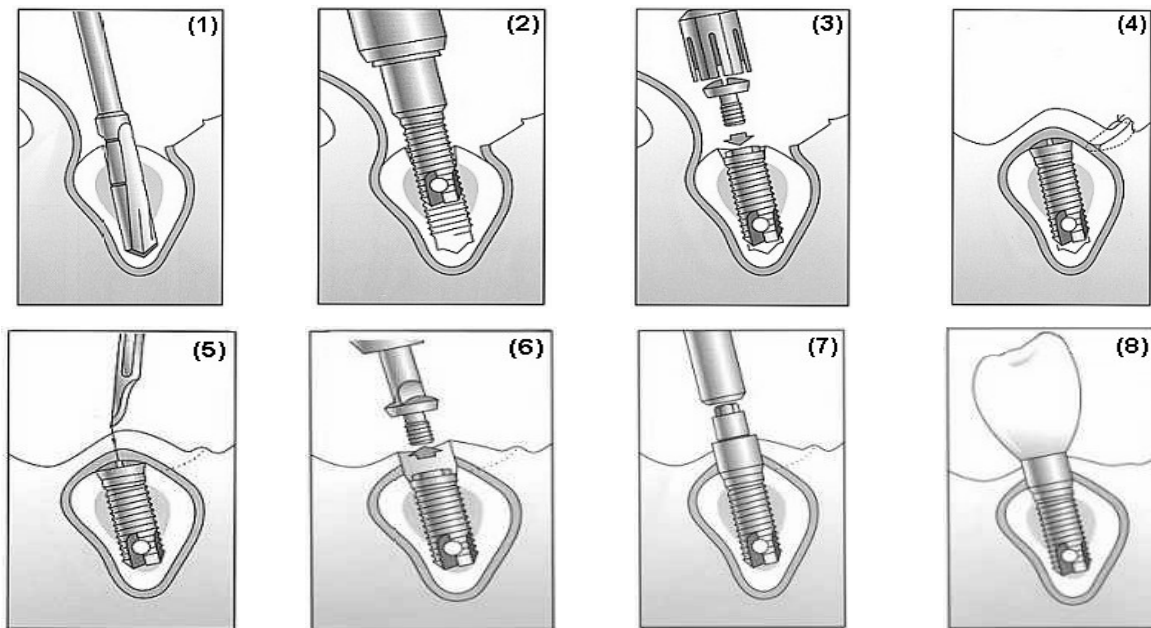


Figura 4: Procedimento para a colocação do implante⁶⁵

A figura 5 mostra as diferentes partes de um implante dentário⁵⁷ e alguns implantes (primeira parte) fornecidos pela empresa OsteoImplant (New Castle, PA, USA). A figura 6 apresenta radiografias de áreas implantadas sem e com a prótese final.

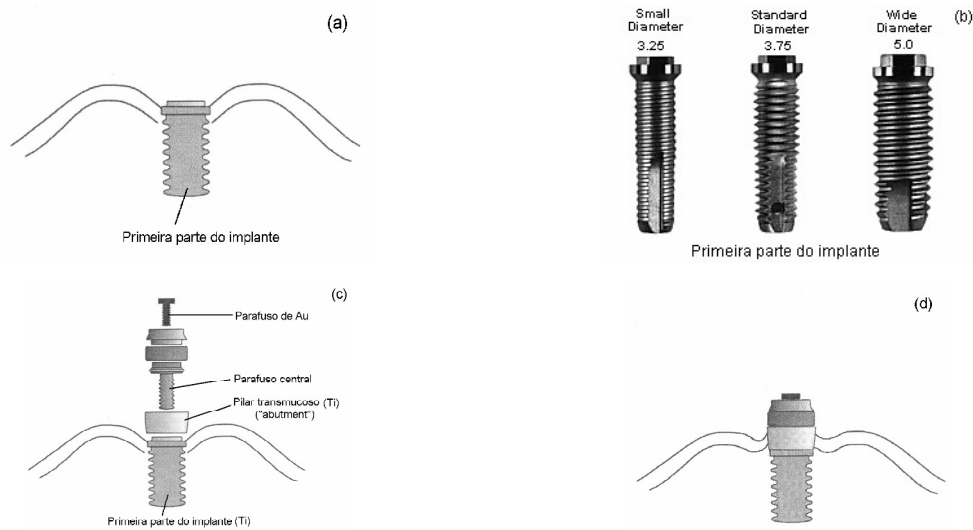


Figura 5: (a) Primeira parte do implante dentário (até etapa (6) da figura 4), (b) implantes fornecidos pela empresa OsteoImplant (New Castle, PA, USA), (c) primeira e segunda artes (detalhes) e (d) primeira e segunda partes do implante montadas (etapa (7) da figura 4)

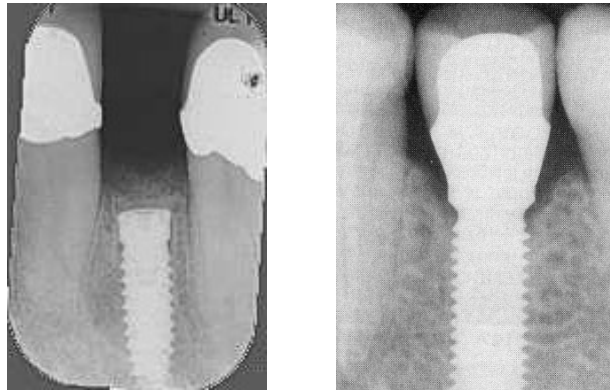


Figura 6: Radiografias de áreas implantadas sem (até a etapa 6 da figura 4) e com a prótese final (etapa 8 da figura 4)

2.3 - Comportamento à corrosão do Ti e de suas ligas em soluções fisiológicas

Dos itens anteriores, destacam-se os seguintes aspectos:

- existência de acidez no ambiente bucal, decorrente da ingestão de alimentos ácidos (refrigerantes, iogurtes, sucos cítricos...), mas principalmente devido à produção de ácidos orgânicos pelo metabolismo de carboidratos das bactérias.
- uso do “flúor”, geralmente na forma de íons F^- , para promover a formação de fluorapatita sobre os dentes, aumentando assim a resistência do esmalte e da dentina ao ataque ácido.
- larga faixa de concentração em íons fluoretos nos meios usados para a prevenção das cáries (0,6-0,8 ppm em água de distribuição, 226 ppm em enxagantes bucais, 1.100-1.500 ppm em cremes dentais, 10.000-20.000 ppm em géis e vernizes fluoretados).
- uso do Ti e da liga Ti-6Al-4V para implantes dentários.

Vale salientar que o Ti e suas ligas estão sendo usados para outras aplicações odontológicas, como fios (ligas Ti-Ni e Ti-Mo) ⁶⁶ e mais recentemente para braquetes (Ti e Ti-6Al-4V) ⁶⁷, e em implantes cirúrgicos⁶⁸.

O Ti e suas ligas são de fato destaque na área de biomateriais por apresentarem uma excelente relação resistência mecânica/massa específica, biocompatibilidade (não causam rejeição do meio biológico vivo) e excelente resistência à corrosão nos meios fisiológicos.

A excelente resistência à corrosão do Ti e suas ligas é devido à alta reatividade destes materiais com o ar ou a umidade, que propicia a formação de um filme superficial de óxidos estável, contínuo e aderente. Este filme, principalmente formado de TiO_2 , é estável na grande maioria das soluções aquosas, especialmente oxidantes e neutras, mas pode ser dissolvidos em soluções quentes de ácidos minerais redutores (H_2SO_4 , HCl) e de hidróxido de sódio. É também atacado por HF e pode sofrer dissolução em meios fortemente complexantes (como em soluções contendo íons fluoretos) ⁶⁹.

A liga de Ti mais utilizada para aplicações biomédicas é a liga Ti-6Al-4V, e este fato está relacionado à sua larga utilização na indústria aeroespacial. Este setor industrial gera uma grande quantidade de sucatas desta liga, que pode ser reaproveitada para aplicações biomédicas ou aplicações na indústria química. No entanto, começou a se discutir seu uso para aplicações no corpo humano pelas seguintes razões: a dissolução do Al e do V é observada em ensaios de corrosão da liga em meio fisiológico ^{67, 70}; de um outro lado, foi mostrado que os íons do Al e particularmente do V apresentam citotoxicidade. A figura 7 mostra a citotoxicidade de vários metais puros e a relação entre resistência de polarização (que é uma medida da resistência à corrosão) e biocompatibilidade de metais puros, da liga Co-Cr e dos aços inoxidáveis ⁷¹. Observa-se o caráter tóxico do V, e a resistência à corrosão e biocompatibilidade do Ti, Nb, Ta e Zr. Foram então desenvolvidas ligas de Ti sem V, como as ligas Ti-6Al-7Nb ⁷² e Ti-5Al-2.5Fe ⁷³ e mais recentemente, ligas sem V e sem Al, contendo Nb, Ta e Zr, como Ti-13Nb-13Zr ⁷⁴ e ligas Ti-40 e 50Ta ⁷⁵.

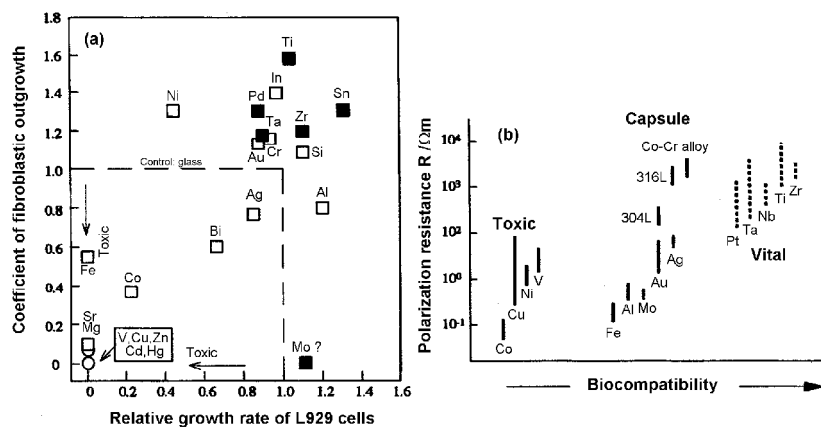


Figura 7: (a) Citotoxicidade de metais puros e (b) relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, liga Co-Cr e aços inoxidáveis ⁷¹.

Existe uma quantidade muito grande de estudos publicados sobre o comportamento à corrosão do Ti, da liga Ti-6Al-4V e das ligas de Ti mais recentemente desenvolvidas, em meios ácidos, básicos, em soluções simulando os fluidos encontrados no corpo humano (como soluções de Hanks, de Ringer e saliva artificial), e em outros meios salinos como soluções tampão de fosfatos, boratos e citratos. A tabela 6 apresenta as composições típicas das soluções de Hanks, de Ringer e de Fusayama (saliva artificial)⁶⁶.

Tabela 6: Soluções de Hanks, de Ringer e de Fusayama (saliva artificial)⁶⁶.

Hanks	<p>Solução A 160g NaCl + 8g KCl + 4g MgSO₄-7H₂O em 800 mL H₂O</p> <p>Solução B 2,8g CaCl₂ em 100 mL H₂O</p> <p>Solução C A + B + 100 mL H₂O + 2 mL CHCl₃</p> <p>Solução D 1,2g Na₂HPO₄-7H₂O + 2g KH₂PO₄-H₂O + 20g glicose + 2 mL CHCl₃ diluído em 1.000 mL H₂O</p> <p>Solução E 7g NaHCO₃ em 500 mL H₂O</p> <p>Solução final 50 mL C + 50mL D + 24 mL E + 900mL H₂O+ algumas gotas de CHCl₃</p>
Ringer 1	8,6g NaCl + 0,3g KCl + 0,33g CaCl ₂ + H ₂ O para ter 1.000 mL
Ringer 2	900mL de 0,154 mol/L NaCl + 20mL de 0,154 mol/L KCl + 20mL de 0,11 mol/L CaCl ₂
Krebs-Ringer	100 partes em volume de 0,154 mol/L NaCl + 4 partes de 0,154 mol/L KCl + 3 partes de 0,11 mol/L CaCl ₂ + 1 parte de 0,154 mol/L MgSO ₄ + 21 partes de 0,16M tampão fosfato
Fusayama (saliva)	0,4g NaCl + 0,4g KCl + 0,795g CaCl ₂ -2H ₂ O + 0,690 g NaH ₂ PO ₄ -H ₂ O + 0,005g Na ₂ S-9H ₂ O + 1,0 g uréia + H ₂ O para ter 1.000 mL

Sendo que este presente trabalho se destina a avaliar o comportamento à corrosão do Ti, da liga Ti-6Al-4V e da liga experimental Ti-23Ta em saliva artificial em função do pH e do teor de íons fluoretos, a revisão bibliográfica sobre o comportamento à corrosão do Ti e de suas ligas se limitará a este meio e às soluções de Hanks, de Ringer e de NaCl, ou afins, com enfoque no efeito do pH e do teor de íons fluoretos. As tabelas 7 e 8 apresentam os

estudos mais recentes e relevantes sobre este assunto, destacando os meios utilizados e os valores de pH e dos teores de fluoretos investigados.

Tabela 7: Principais estudos sobre o comportamento à corrosão do Ti e das ligas Ti-Al-V em saliva artificial, soluções de Hanks, de Ringer, de NaCl e afins, bem como os valores de pH e dos teores de fluoretos investigados

Material	Solução	pH	Teor de fluoretos	Ref.
Ti	Saliva artificial	NI	0 / 1.000 ppm F ⁻	76
Ti / Ti-6Al-4V	Saliva artificial	4	905 ppm F ⁻	77
Ti /Ti-6Al-4V	Saliva artificial	3 7,2	0 / 0,01 M NaF 0 / 0,01 / 0,05/ 0,5 M NaF	78
Ti/ Ti-7Al-4,5V	Saliva artificial	NI	0 / 1.000 ppm F ⁻	79
Ti-6Al-4V	Saliva artificial	5	0/100/1.000/1.500/2.500/ 5.000 ppm F ⁻	80
Ti /Ti-6Al-4V	Saliva artificial	2,5 / 5,3	0 / 1.000 ppm F ⁻	81
Ti	Saliva artificial	6,5	0,8 a 8 g/L NaF	82
Ti	Saliva artificial	3 a 7	0,02 a 2% NaF	83
Ti/Ti-6Al-4V	Saliva artificial	5 a 6,5	0,05 a 0,5% NaF	84
Ti/Ti-6Al-4V	Saliva artificial	NI	0 ppm F ⁻	85
Ti/ Ti-7Al-4,5V	Hanks	NI	0 / 1.000 ppm F ⁻	54
Ti-6Al-4V	Hanks	7,4	0 ppm F ⁻	86
Ti /Ti-6Al-4V	Hanks	NI	0 ppm F ⁻	87
Ti /Ti-6Al-4V	Ringer	4 / 5,5/ 7	0 / 10.000 ppm F ⁻	88
Ti /Ti-7Al-4,5V	Ringer	7,8	0 ppm F ⁻	89
Ti /Ti-5Al-4V	Ringer	2,5 /4,3/7,0	0 ppm F ⁻	90
Ti-6Al-4V	0,15 M NaCl	6	0,03M NaF	91
Ti	1% NaCl	3 / 5 / 6,15	0,1% KF	51
Ti	9 g/L NaCl	5	0 / 2 g/L NaF	92
Ti	6% NaCl	1 / 5,5	0 ppm F ⁻	93
Ti/Ti-6Al-4V	Tampão citrato	2 / 5 / 7,6	0,01 / 0,025 / 0,05 /0,1 M NaF	94

NI - Não informado; ppm \equiv $\mu\text{g/g}$ (micrograma/grama)

Tabela 8: Principais estudos sobre o comportamento à corrosão de outras ligas de Ti em saliva artificial, soluções de Hanks, de Ringer, de NaCl, e afins bem como os valores de pH e dos teores de fluoretos investigados

<i>Material</i>	Solução	pH	Teor de fluoretos	Ref.
Ti-6Al-7Nb	Saliva artificial	4	905 ppm F ⁻	77
Ti-30Cu-10Ag	Saliva artificial	3 7,2	0 / 0,01 M NaF 0 / 0,01 / 0,05/ 0,5 M NaF	78
Ti-5Al-2,5Fe	Saliva artificial	NI	0 / 1.000 ppm F ⁻	79
Ti-6Al-7Nb	Saliva artificial	5 a 6,5	0,05 a 0,5% NaF	84
Ti-6Al-7Nb Ti-13Nb-13Zr	Saliva artificial	NI	0 ppm F ⁻	85
Ti-5Al-2,5Fe	Hanks	NI	0 / 1.000 ppm F ⁻	79
Ti-13,4Al-29Nb	Hanks	NI	0 ppm F ⁻	87
Ti-7Nb-6Al Ti-13Nb-13Zr Ti-15Zr-4Nb	Hanks	7,4	0 ppm F ⁻	95
Ti-10Mo Ti-10Mo-10Al Ti-15Mo-5Al Ti-5Al-2,5Fe	Ringer	7,8	0 ppm F ⁻	89
Ti-6Al-4Fe	Ringer	2,5 /4,3/7,0	0 ppm F ⁻	90
Ti-10Mo	0,15 M NaCl	6	0,03M NaF	91
Ti-0,15Pd	1M NaCl	NI	0 a 1M NaF	96
Ti-40 e 50Ta	Plasmalyte™ (MgCl ₂ +KCl+NaCl +CH ₃ COONa +C ₆ H ₁₁ NaO ₇)	NI	0 ppm F ⁻	75

NI: Não informado; ppm ≡ µg/g (micrograma/grama)

A maioria dos estudos citados nas tabelas 7 e 8 foram baseadas em medidas do potencial em circuito aberto em função do tempo de imersão, traçados de curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica.

Pode-se observar que as condições experimentais investigadas, tanto de valores de pH como de concentração em íons fluoretos, são bastante dispersas. Além disso, os teores de fluoretos nos estudos são expressos de várias maneiras como ppm F⁻, molaridade de NaF, g/L de NaF ou % NaF, o que dificulta as comparações.

2.3.1 - Comportamento eletroquímico do Ti e da liga Ti-6Al-4V

Considerando os trabalhos mais abrangentes em relação às faixas de pH e de concentração de íons fluoretos, podem-se destacar os seguintes comportamentos para o Ti e a liga Ti-6Al-4V em saliva artificial. Dependendo do pH da saliva e do teor de íons fluoretos, o potencial de corrosão pode evoluir na direção dos potenciais mais positivos, o que caracteriza a formação e crescimento de um filme superficial passivador (óxidos); ou o potencial de corrosão pode se deslocar para os potenciais mais negativos, o que é indicativo da dissolução do filme superficial de óxidos e a ativação espontânea da superfície. Estes dois comportamentos foram observados tanto em saliva naturalmente aerada (Figuras 8 e 9), como desaerada (Figuras 10 e 11).

O comportamento assumido pelo Ti ou a liga Ti-6Al-4V não depende somente do pH, ou do teor de íons fluoretos, mas dos dois conjugados. Por exemplo, nas figuras 8 e 9, pode-se notar que para pH 7,2, nenhuma das concentrações de NaF usadas (0,01 a 0,5M) depassivou o material. Para pH 3,0, a menor concentração de íons fluoretos investigada (0,01M) foi suficiente para dissolver o filme passivador⁷⁸.

Quando se mantém fixo o pH (por exemplo, pH 5 no caso da figura 10), um aumento do teor de íons fluoretos tende a conduzir à depassivação e esta ocorre tanto mais rapidamente quanto maior for o teor de fluoretos⁸⁴. Por outro lado, quando se mantém constante a concentração de íons fluoretos, a diminuição do pH tende a levar à depassivação. Também, quanto menor é o pH, mais rapidamente ocorre a depassivação (Figura 11)⁸³.

Schiff⁸¹ também mostrou que só a acidificação da saliva, ou só a adição de íons fluoretos, não são condições suficientes para observar a dissolução do filme sobre o Ti e a liga Ti-6Al-4V, enquanto o efeito combinado de baixo pH e presença de íons fluoretos pode conduzir à depassivação (Figura 12).

Um outro fator pode influenciar o comportamento do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial: o teor de O₂ dissolvido. Nakagawa⁸⁴ mostrou que, em saliva de pH em torno de 5, o potencial em circuito aberto do Ti e da liga Ti-6Al-4V é levado para valores mais positivos com o tempo de imersão tanto em saliva naturalmente aerada como em saliva desaerada, mas os valores medidos em soluções aeradas são sempre maiores do que em soluções desaeradas (Figura 13). O autor concluiu que a diminuição do teor de O₂ na saliva não depassivou os materiais, mas reduziu sua resistência à corrosão.

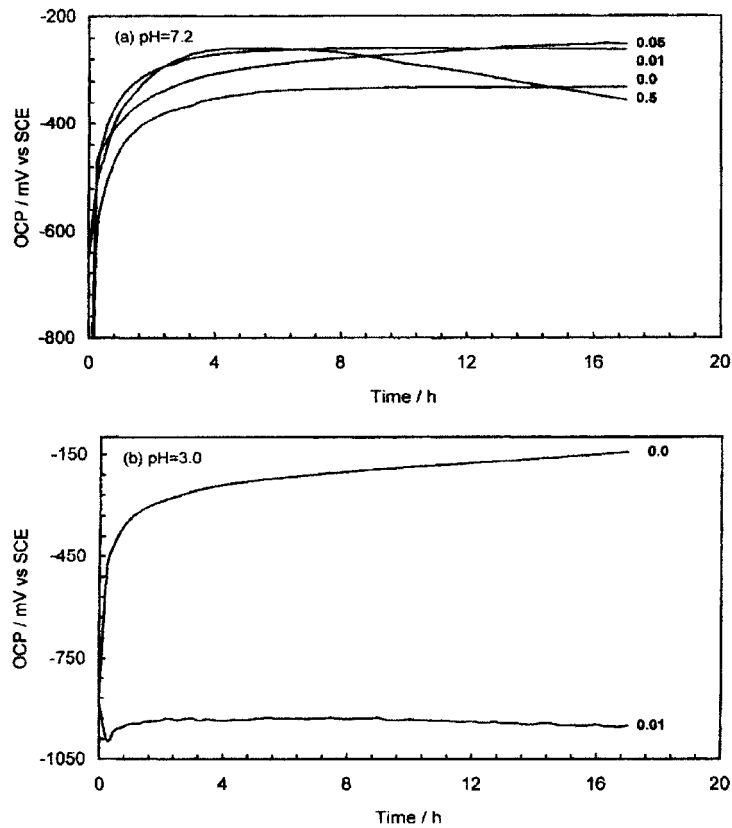


Figura 8: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada a pH 7,2 (a) e pH 3,0 (b) para duas concentrações de NaF (M)⁷⁸.

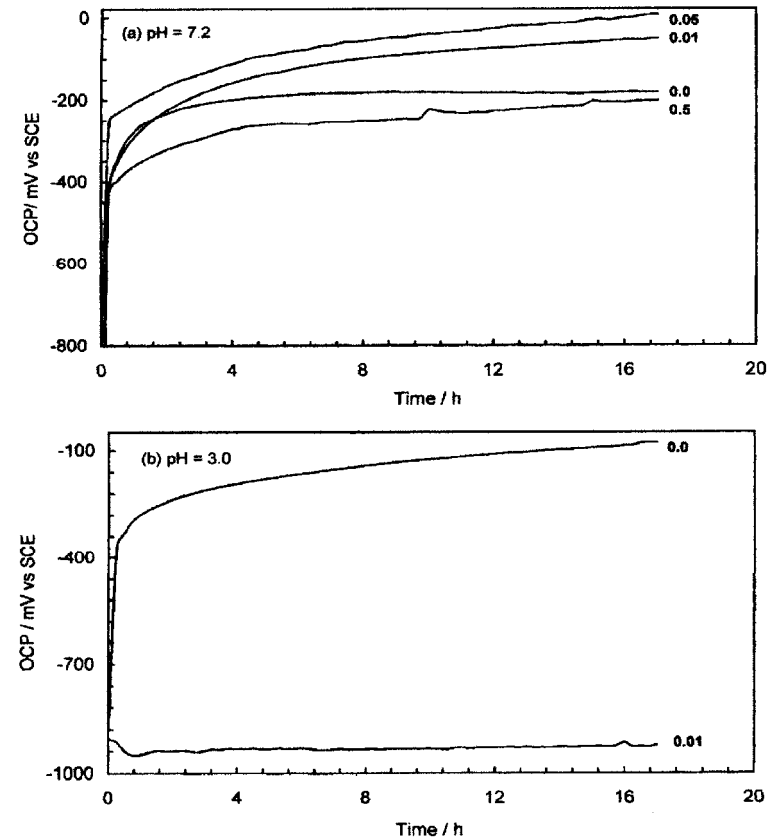


Figura 9: Evolução do potencial em circuito aberto da liga Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada a pH 7,2 (a) e pH 3,0 (b) para duas concentrações de NaF (M)⁷⁸.

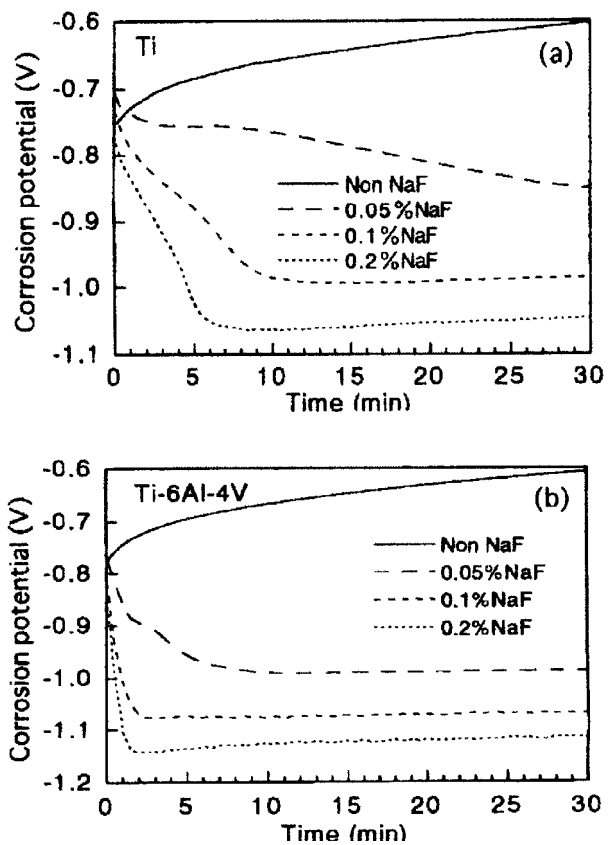


Figura 10: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti (a) e da liga Ti-6Al-4V (b) em função do tempo de imersão em saliva artificial desaerada (pH em torno de 5) para diversas concentrações de NaF (%)⁸⁴

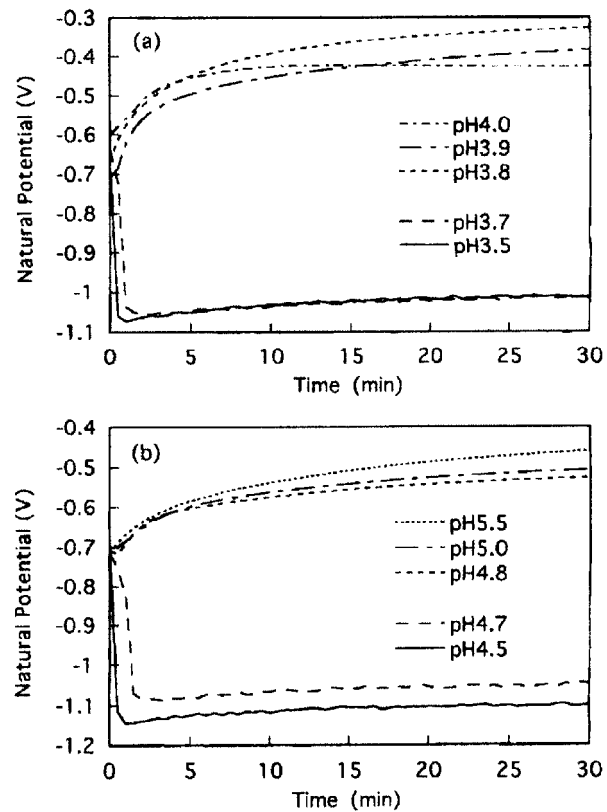


Figura 11: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial desaerada contendo 0,05% NaF (a) e 0,2% NaF (b) para diferentes valores de pH⁸³

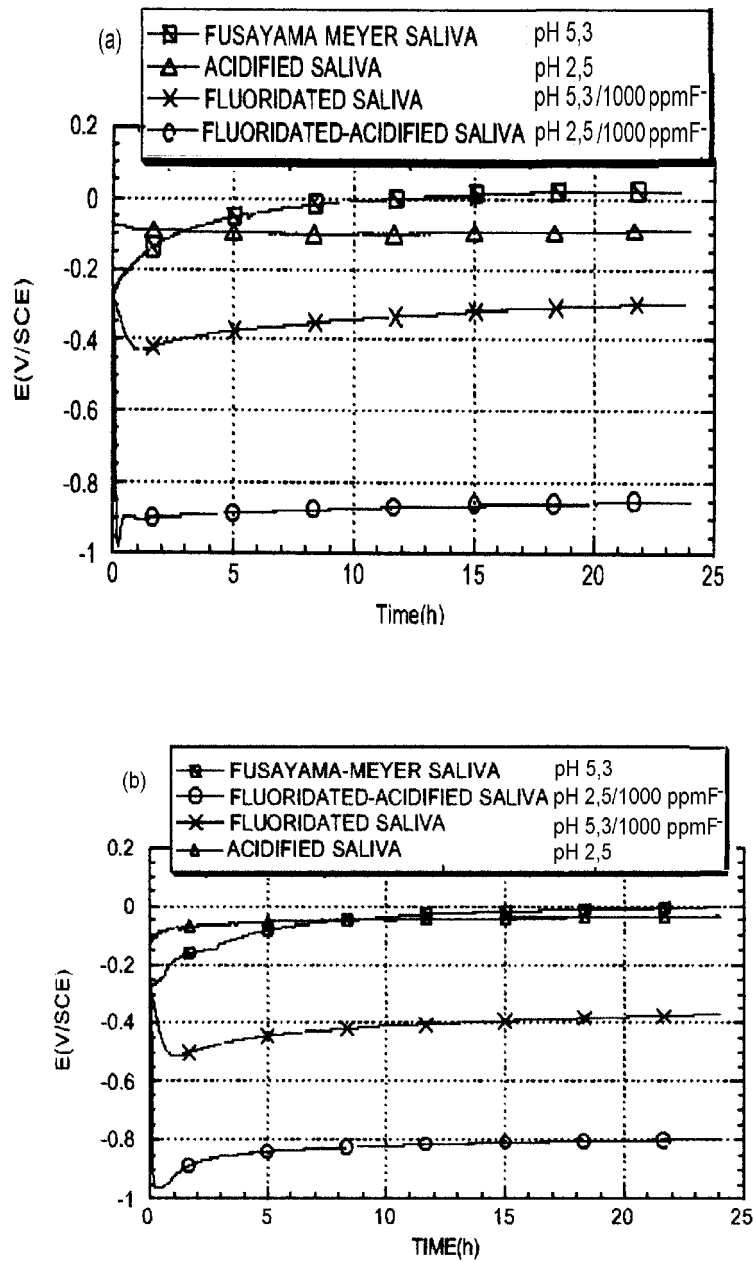


Figura 12: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti (a) e da liga Ti-6Al-4V (b) em função do tempo de imersão em saliva artificial naturalmente aerada para 0 e 1000 ppm F⁻ e pH 2,5 e 5,3⁸¹.

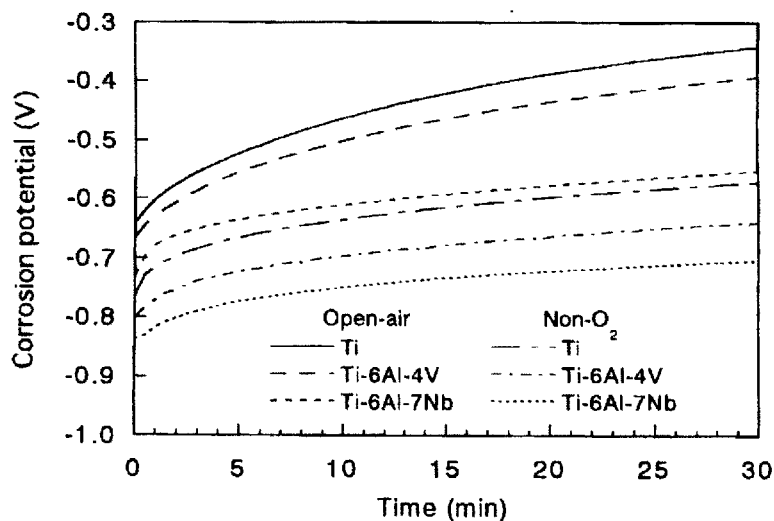


Figura 13: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em função do tempo de imersão em saliva artificial (pH em torno de 5) naturalmente aerada e desaerada⁸⁴

No mesmo trabalho, Nakagawa⁸⁴ estudou a influência do pH na evolução do potencial de corrosão do Ti em salivas naturalmente aerada e desaerada contendo 0,1% NaF (Figura 14). Pode-se observar que em saliva de pH 4,5, o Ti é passivo quando o O₂ está presente na solução, mas ativo na sua ausência. Estes resultados mostram que a presença de O₂ dissolvido (agente passivador) tende a contrabalancear o efeito depassivador dos íons fluoretos.

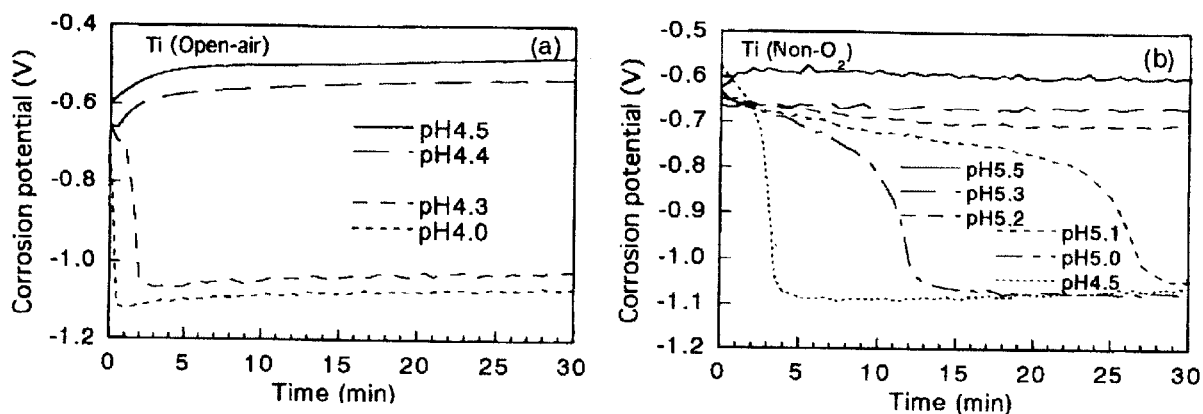


Figura 14: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em salivas artificiais naturalmente aerada (a) e desaerada (b) contendo 0,1% NaF e de diferentes pH⁸⁴

Como o Ti e a liga Ti-6Al-4V podem ser espontaneamente, ou passivo, ou ativo, dependentemente do pH, da concentração de íons fluoretos e da presença ou não de O₂, as curvas de polarização anódica podem apresentar duas formas, a saber, apresentar ou não o pico anódico característico da transição ativo-passivo.

As figuras 15 a 17 mostram as curvas de polarização do Ti ou da liga Ti-6Al-4V como uma função do pH ou da concentração de íons fluoretos. A figura 15 mostra que o Ti, em saliva sem fluoretos (pH 5) ou contendo 0,1% NaF (pH 7) apresenta um comportamento passivo, enquanto em saliva de pH 4 contendo 0,1% NaF, o Ti é ativo (presença do pico de transição)⁸³. Para alto teor de íons fluoreto, pode até se observar o desaparecimento do pico anódico, como no caso da liga Ti-6Al-4V que apresenta em saliva de pH 5 contendo 0,5% NaF um comportamento puramente ativo (curva F da Figura 16)⁸⁰.

De maneira idêntica ao observado com a evolução do potencial de corrosão versus tempo, para uma concentração de íons fluoretos dada, por exemplo, 0,1% NaF no caso das condições da figura 17a, uma diminuição do pH da faixa 4,3 - 5 para 3,0 - 4,2, leva o Ti de um comportamento passivo (ausência de transição) para ativo⁸³. Também para um pH dado, o teor de íons fluoretos determina o comportamento do material. Por exemplo, para pH 5 ou 4,9, o Ti é passivo na saliva contendo 0,1% NaF (Figura 17a) mas ativo na saliva contendo 0,5% NaF (Figura 17b)⁸³.

Nakagawa⁸⁴, a partir de medidas de potencial em circuito aberto versus tempo do Ti, da liga Ti-6Al-4V e de duas outras ligas de Ti, em saliva artificial de diferentes pH e teor de íons fluoretos, montou um diagrama pH-Concentração de íons fluoretos onde destacou as condições que levam à passivação dos materiais (Non-corrosive) e àquelas levando à corrosão ativa (Corrosive) (Figura 18). Observa-se que a diminuição do pH, o aumento do teor de íons fluoretos e a desaeração da saliva favorecem a depassivação, e assim a corrosão ativa dos materiais.

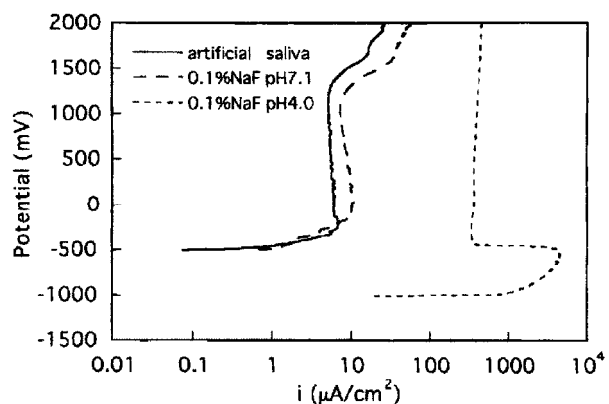


Figura 15: Curvas de polarização anódica do Ti em saliva desaerada de diferentes pH e teores de íons fluoretos⁸³.

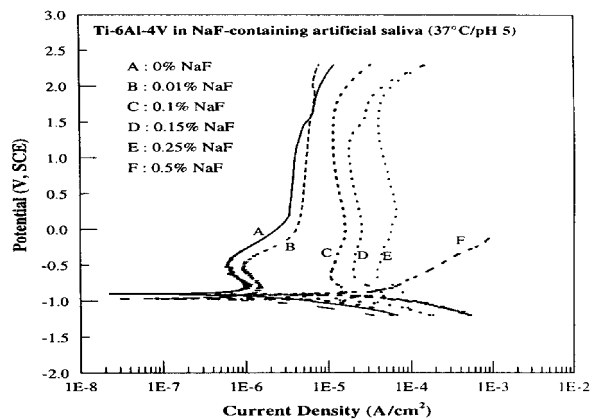


Figura 16: Curvas de polarização anódica da liga Ti-6Al-4V em saliva desaerada de pH 5 contendo diferentes teores de íons fluoretos⁸⁰.

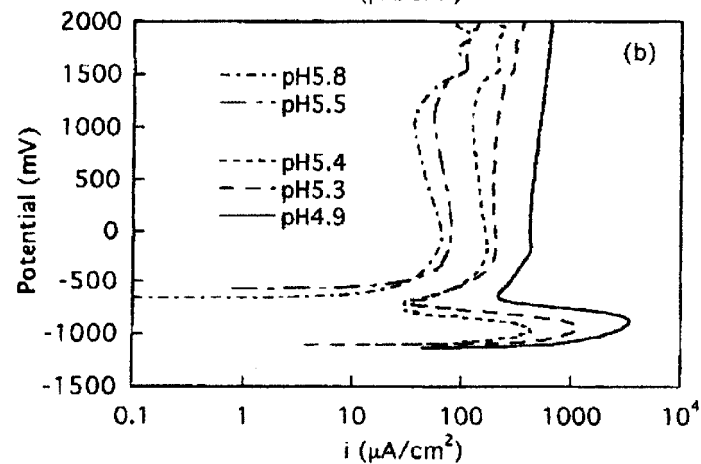
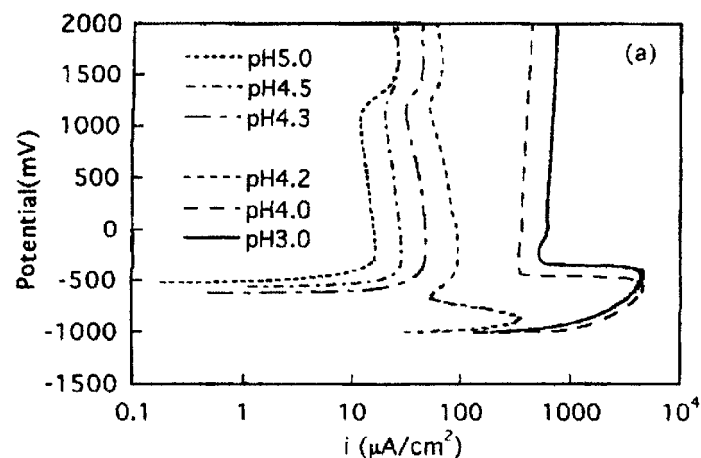


Figura 17: Curvas de polarização anódica do Ti em saliva desaerada de diferentes pH contendo 0,1% NaF (a) e 0,5% NaF (b)⁸³.

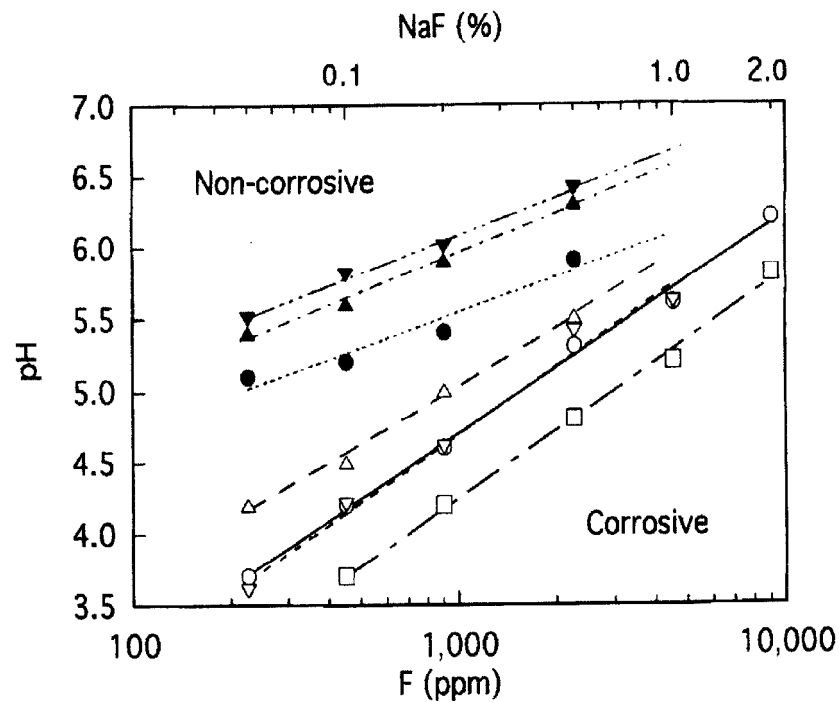


Figura 18: Limites entre condições pH-Teor de íons fluoretos que levam à passivação ou à corrosão ativa, obtidos de medidas de potencial de corrosão, em:

Saliva desaerada: ● Ti ▲ Ti-6Al-4V ▼ Ti-6Al-7Nb

Saliva naturalmente aerada: ○Ti Δ Ti-6Al-4V X Ti-6Al-7Nb □ Ti-0,2Pd⁸⁴

Medidas da concentração de íons de Ti dissolvidos após exposição do Ti em saliva de diversos pH e teor de íons fluoretos confirmam a maior taxa de dissolução do Ti quando menor o pH e maior o teor de íons fluoretos (Figura 19)⁸³.

Dos dados obtidos por Nakagawa⁸⁴ a partir de medidas de potencial de corrosão (Figura 18), o Ti se apresenta mais resistente à corrosão do que a liga Ti-6Al-4V em saliva artificial tanto desaerada, como naturalmente aerada. Este fato foi confirmado pelo mesmo

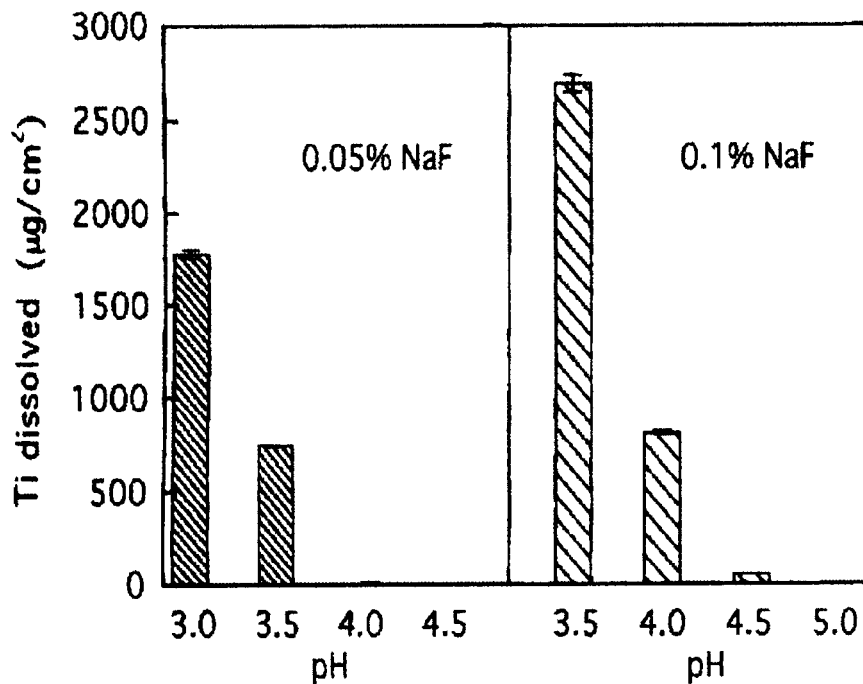


Figura 19: Concentração dos íons de Ti dissolvidos após exposição do Ti durante 24h em saliva desaerada de diversos pH e teor de íons fluoretos⁸³.

autor⁷⁷ a partir de curvas de polarização obtidas para os dois materiais em saliva de pH 4 contendo 0,2% NaF (Figura 20). As maiores densidades de corrente crítica e passiva da liga atestam de sua menor resistência à corrosão.

Al-Mayouf⁷⁸ determinou as densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de diferentes pH e teor de íons fluoretos e também verificou a maior resistência à corrosão do Ti (Tabela 9).

Já, Schiff⁸¹ não constatou diferença significativa entre as densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de pH 2,5 e 5,3, sem e com 1.000 ppm de íons fluoretos (Tabela 10).

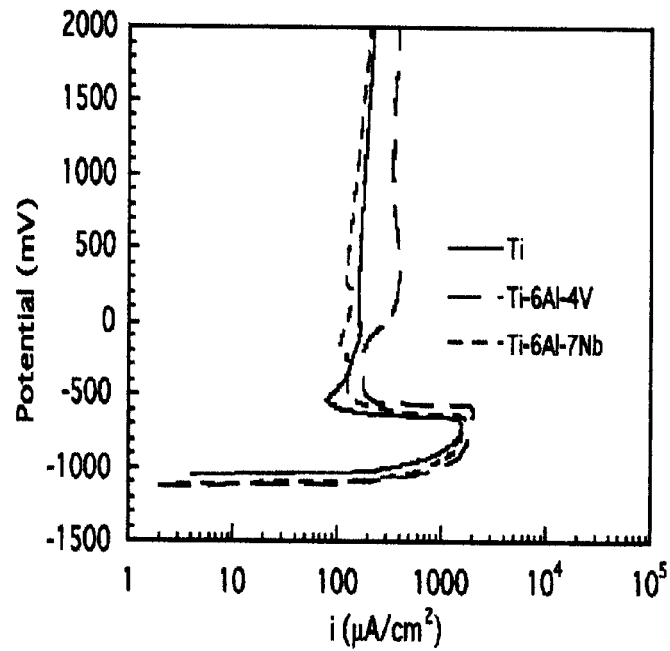


Figura 20: Curvas de polarização anódica do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em saliva naturalmente aerada de pH 4 contendo 0,2% NaF ⁷⁷.

Tabela 9: Densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de diferentes pH e teor de íons fluoretos ⁷⁸

pH	[NaF] / M	$i_{\text{corr}} / 10^5 \text{ mA cm}^{-2}$	
		Ti	Ti-6Al-4V
3	0	2,96	30,8
	0,01	16.740	17.270
7,2	0	2,88	5,47
	0,01	2,07	3,20
	0,05	2,07	5,15
	0,50	274	64,0

Tabela 10: Densidades de corrente de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial naturalmente aerada de pH 2,5 e 5,3 sem e com 1.000 ppm de íons fluoretos ⁸¹

pH	[F ⁻] / ppm	$i_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	
		Ti	Ti-6Al-4V
2,5	0	3	3,5
	1.000	500	480
5,3	0	1	1,5
	1.000	10,5	9

A comparação entre os valores de densidade de corrente de corrosão do Ti ou da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial medidos pelos diversos autores não será feita, devido à grande dispersão das condições experimentais, tanto de pH, concentração de íons fluoretos e aeração das soluções. Schiff ⁸¹, por exemplo, trabalhou com saliva de pH 2,5 e 5,3, enquanto Al-Mayouf ⁷⁸ empregou saliva de pH 3 e 7,2, e Huang ⁸⁰, saliva de pH 5. Foi observado que, mesmo uma pequena variação de pH, usando concentração fixa de íons fluoretos, pode alterar o comportamento do material (Figura 11). O mesmo ocorreu com as concentrações de íons fluoretos. Schiff ⁸¹ investigou as concentrações 0 e 1.000 ppm F⁻, Al-Mayouf ⁷⁸, as concentrações 0, 420, 2.100 e 21.000 ppm F⁻ e Huang ⁸⁰, as concentrações 0, 45, 450, 640, 1.100 e 2.200 ppm F⁻. Foi também visto que, mesmo uma pequena variação na concentração dos íons fluoretos, usando pH constante, pode alterar o comportamento do material (Figura 10).

Diversos estudos foram realizados com o Ti e a liga Ti-6Al-4V em outras soluções salinas (Tabela 7) e mostraram o mesmo efeito do pH e dos íons fluoretos observado para a saliva artificial. Toumelin-Chemla ⁸⁸, por exemplo, observou em solução de Ringer que uma diminuição do pH ou a adição de íons fluoretos diminui a resistência à corrosão do Ti, mas é a ação conjunta dos dois fatores que provoca o maior ataque corrosivo (Tabela 11). Schmidt ⁹⁴ obteve resultados similares para o Ti e a liga Ti-6Al-4V quanto ao efeito dos íons fluoretos em tampões citrato.

Tabela 11: Densidades de corrente de corrosão do Ti em soluções de Ringer⁸⁸

pH	[F ⁻] / ppm	$i_{\text{corr}} / \mu\text{A cm}^{-2}$
4	0	0,01
5,5	10.000	6,0
7	0	0,006
6,75	10.000	0,05

2.3.2 - Comportamento eletroquímico de outras ligas de Ti

Quanto às outras ligas de Ti mencionadas na Tabela 8, seus comportamentos em saliva artificial e outras soluções afins, são parecidos aos observados para o Ti e a liga Ti-6Al-4V, tanto para o comportamento ativo (Figura 20) como passivo (Figura 21). No entanto, suas resistências à corrosão variam em função dos elementos de ligas adicionados e seus teores, e segundo os autores.

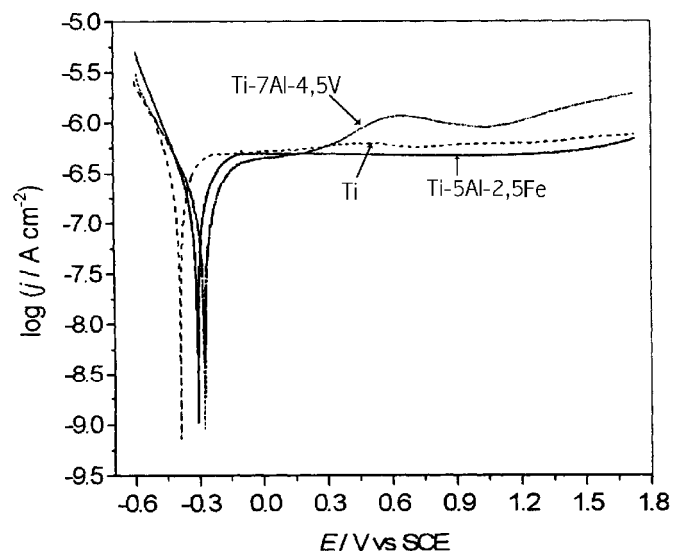


Figura 21: Curvas de polarização do Ti e das ligas Ti-7Al-4,5V e Ti-5Al-2,5Fe em solução de Hanks⁷⁹.

Nakagawa⁸⁴ observou que em saliva desaerada, a liga Ti-6Al-7Nb é inferior à liga Ti-6Al-4V e ao Ti, enquanto em saliva naturalmente aerada, a liga Ti-6Al-7Nb apresenta uma resistência à corrosão igual à do Ti, mas superior à da liga Ti-6Al-4V (Figura 18).

Em soluções de Hanks, López⁹⁵ mostrou que as ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb possuem resistência à corrosão próxima (i_{corr} de 10^{-8} A cm⁻²), mas superior à da liga Ti-6Al-4V (i_{corr} de 5×10^{-8} A cm⁻²).

Ibris⁷⁹ constatou uma maior resistência à corrosão da liga Ti-5Al-2,5Fe em relação ao Ti em soluções de Hanks e Popa⁹⁰, em soluções de Ringer de pH 7, 4,3 e 2,5, mostrou que a liga Ti-6Al-4Fe é superior à liga Ti-5Al-4V em condições similares.

González⁸⁹ observou em solução de Ringer que, apesar todas as ligas apresentarem um comportamento passivo, as ligas Ti-10Mo e Ti-10Mo-10Al são menos resistentes e as ligas Ti-7Al-4,5V, Ti-15Mo-5Al e Ti-5Al-2,5Fe, mais resistentes, do que o Ti.

Quanto às ligas Ti-Ta, um único trabalho foi encontrado a respeito do comportamento eletroquímico em soluções salinas (PlasmalyteTM, solução contendo MgCl₂+KCl+NaCl+CH₃COONa +C₆H₁₁NaO₇). Trillo⁷⁵ apresentou algumas curvas de polarização anódica das ligas Ti-6Al-4V, Ti-40Ta e Ti-50Ta (Figura 22), mas só comentou que as ligas Ti-Ta apresentam uma resistência à corrosão comparável à da liga Ti-6Al-4V.

Um outro trabalho sobre o comportamento das ligas Ti-Ta, mas em soluções de ácido sulfúrico⁹⁷, mostra que a resistência à corrosão das ligas é maior do que àquela do Ti e aumenta com o aumento do teor de Ta.

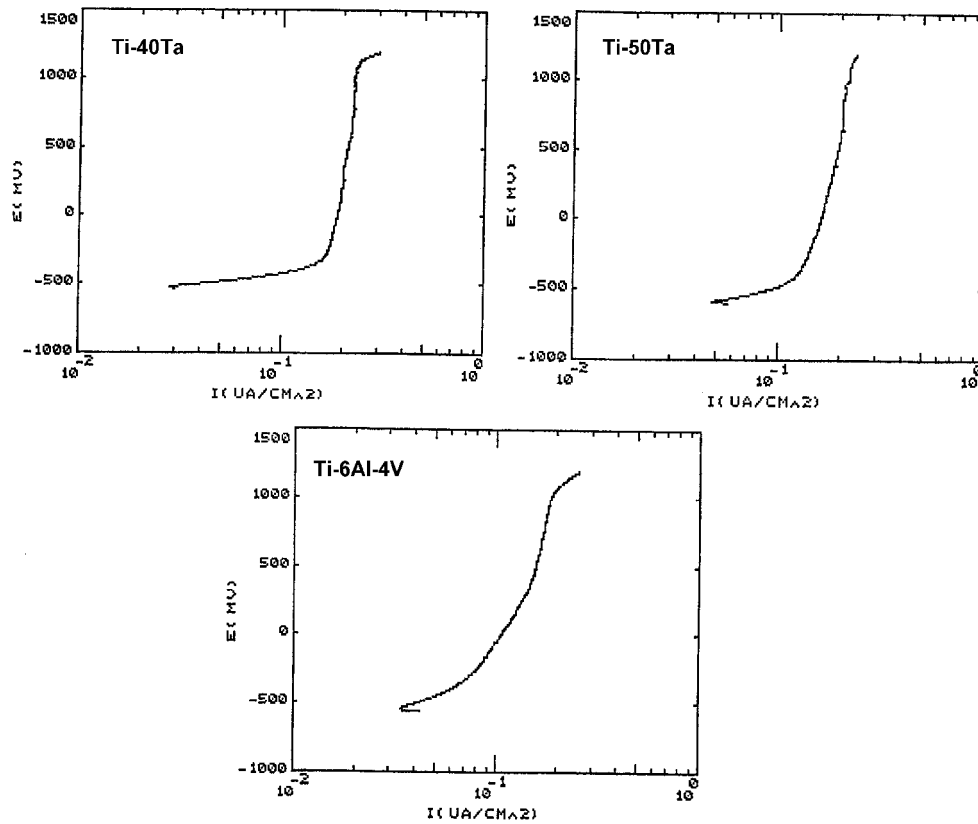


Figura 22: Curvas de polarização anódica das ligas Ti-40Ta e Ti-50Ta e da liga Ti-6Al-4V em Plasmalyte™ 75.

2.3.3 - Mecanismos de formação e dissolução do filme passivante sobre Ti e suas ligas

A ampla região de estabilidade do óxido TiO_2 no diagrama de Pourbaix⁹⁸ do sistema Ti- H_2O (Figura 23) sugere que a resistência à corrosão do Ti e de suas ligas em soluções fisiológicas típicas seja devida principalmente à formação superficial deste óxido. A figura 24 mostra um espectro XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial de pH 5 em ausência de íons fluoretos, confirmando a presença de TiO_2 ⁸⁰.

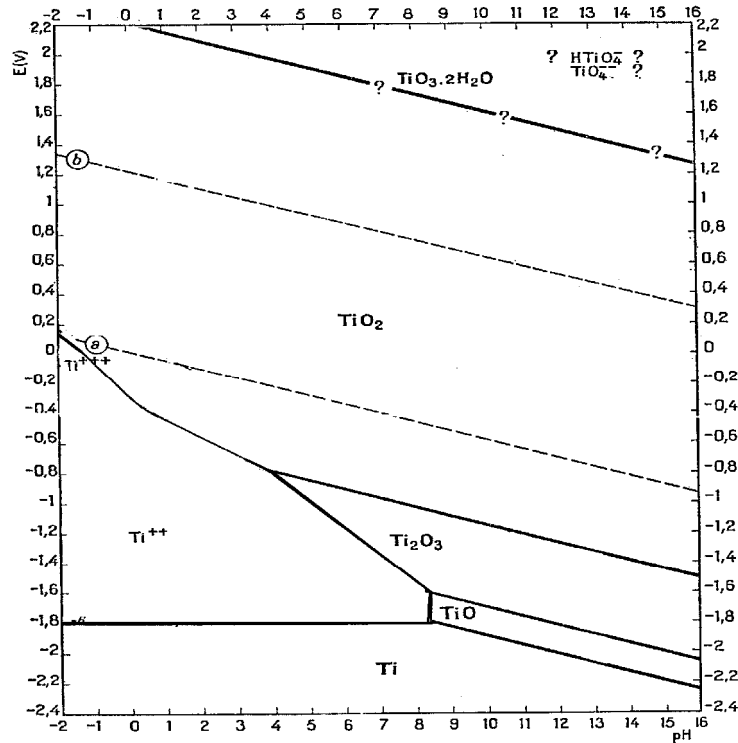
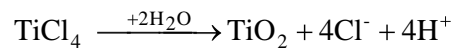
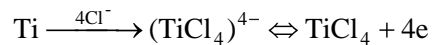


Figura 23: Diagrama de Pourbaix do sistema Ti-H₂O ⁹⁸

A passivação do Ti em soluções salinas contendo cloretos está relacionada, segundo Pankuch⁹⁹, à hidrólise do cloreto de titânio TiCl₄ formado a partir do complexo (TiCl₄)⁴⁻ adsorvido quimicamente na superfície do metal, levando à formação de TiO₂, de acordo com o seguinte mecanismo:



A dissolução do óxido TiO₂ em meios ácidos em ausência de íons fluoretos pode ocorrer por redução eletroquímica, como proposto por Dyer¹⁰⁰, ou segundo Blackwood¹⁰¹ por dissolução química, de acordo com os seguintes mecanismos:

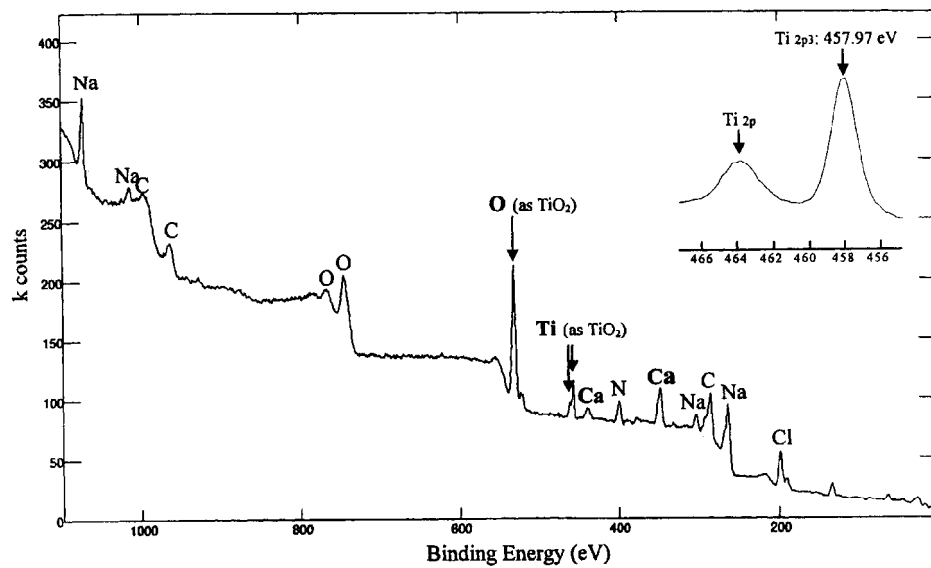
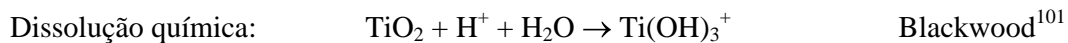
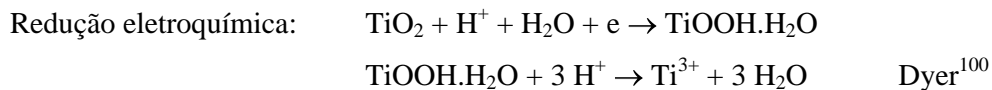


Figura 24; Espectro XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V após exposição em saliva artificial de pH5 sem íons fluoretos ⁸⁰



Em meios ácidos contendo fluoretos, os íons fluoretos F^- se combinam com os íons H^+ formando ácido fluorídrico HF, mesmo para baixa concentração de fluoretos. Nakagawa⁸³ mediu a concentração de íons F^- livres e calculou a concentração de HF em soluções de 0,05 e 0,1% NaF de diferentes pH (Tabela 12). Ele mostrou a partir de curvas potencial em circuito aberto versus tempo que em saliva contendo até 21 ppm de HF, o Ti apresentava um comportamento passivo, enquanto acima deste valor, o Ti era espontaneamente ativo. Ele confirmou estes dados traçando curvas de polarização anódica em soluções de HF de várias concentrações (Figura 25). Observa-se na figura 25 que há uma mudança de comportamento do Ti, de passivo para ativo, quando a concentração de HF passa de 20 para 30 ppm.

Tabela 12: Concentrações de íons F⁻ livres (medidas) e de HF (calculadas) em soluções de 0,05 e 0,1% NaF de diferentes pH e comportamento do Ti observado⁸³

%NaF	pH	[F ⁻] / ppm	[HF] / ppm	Comportamento
0,05	5,0	228,6	0,0	Passivo
	4,5	224,9	3,9	Passivo
	4,0	208,9	21,0	Passivo
	3,8	197,3	33,0	Ativo
	3,6	182,5	49,0	Ativo
0,1	5,0	455,0	0,0	Passivo
	4,5	444,0	12,0	Passivo
	4,4	442,2	13,0	Passivo
	4,3	435,0	21,0	Passivo
	4,2	429,7	27,0	Ativo

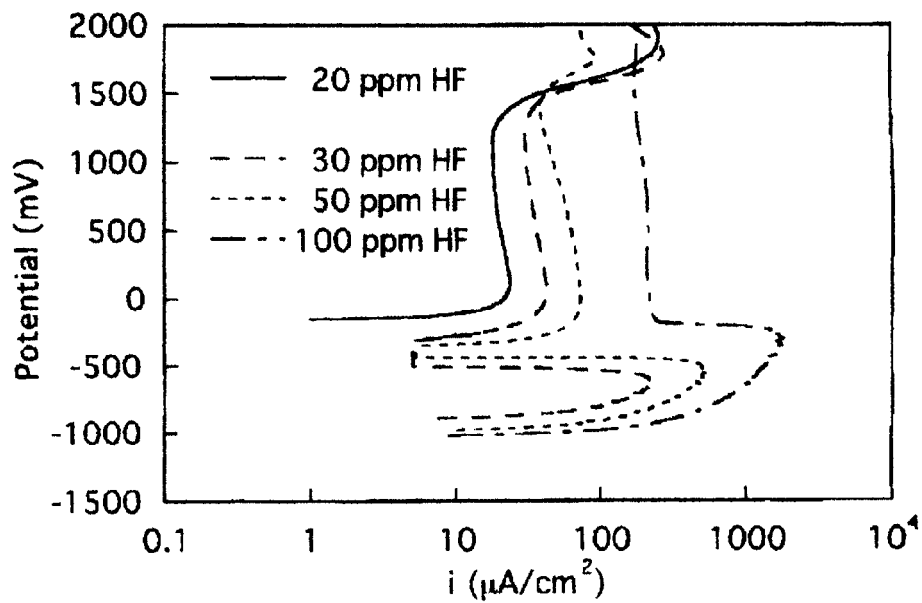


Figura 25: Curvas de polarização anódica do Ti em soluções de HF⁸³

Os seguintes mecanismos foram propostos para a dissolução de TiO_2 em meios ácidos contendo íons fluoretos:



Fovet¹⁰⁴ realizou recentemente uma investigação termodinâmica para identificar as espécies envolvidas no processo corrosivo do Ti em saliva artificial, bem como delimitar as condições de estabilidade e dissolução de TiO_2 em função do pH e da concentração dos íons fluoretos. Encontrou uma boa concordância entre os resultados obtidos a partir dos dados termodinâmicos e os resultados experimentais de Nakagawa⁸³ (Figura 26). Fovet¹⁰⁴ mostrou ainda que as espécies mais estáveis formadas pela dissolução de TiO_2 em soluções de meios ácidos sem e com a presença dos íons fluoretos seriam os íons $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ e TiHF_6^- , respectivamente.

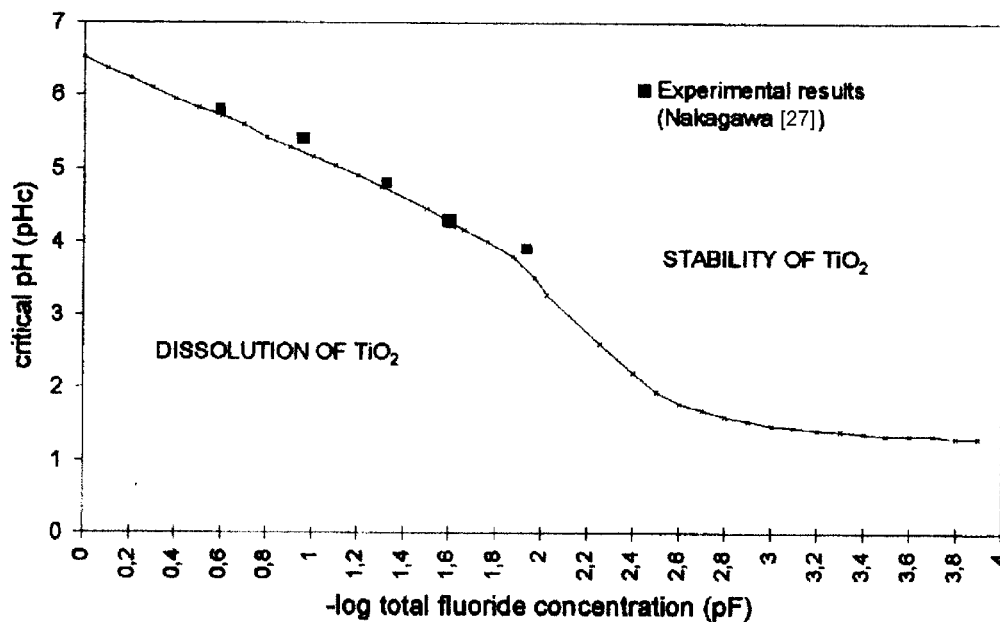


Figura 26: Limite entre condições pH-Teor de íons fluoretos que levam a passivação ou a corrosão ativa do Ti em saliva artificial, calculado a partir de dados termodinâmicos¹⁰⁴.

3 - Materiais e Métodos

3.1 - Materiais

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um tarugo de Ti-CP grau 1. A composição química típica deste material é apresentada na tabela 13.

Já, a liga experimental Ti-23Ta foi confeccionada no DEMAR/FAENQUIL em um trabalho anterior sobre a resistência à corrosão de ligas do sistema Ti-Ta em soluções de ácido sulfúrico⁹⁷. A liga foi obtida por fusão a arco de cavacos de Ti-CP e Ta-CP, visando inicialmente à composição Ti-20Ta, seguida de um tratamento térmico de homogeneização sob vácuo a 1200°C durante 48 h e de um resfriamento no próprio forno até a temperatura ambiente. Durante a fusão houve evaporação preferencial do Ti (pressão de vapor do Ti em torno de 3×10^4 vezes maior do que a do Ta¹⁰⁵ no ponto de fusão do Ta, ~3000 °C), o que levou à obtenção de uma liga mais rica em Ta (Tabela 13).

Tabela 13: Composição química do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta (em ppm)

Material	C	O	N	Fe	Al	V	Ta
Ti-CP grau 1	<100	<400	<100	<300	-	-	-
Ti-6Al-4V	<800	<2000	<500	<3000	6,25±0,05*	4,0±0,5*	-
Ti-20Ta	ND	3000	40	ND	-	-	23,0±0,5*

* % em massa.

3.2 - Preparação das amostras

Amostras de Ti-CP e das ligas Ti-23Ta e Ti-6Al-4V foram usinadas no formato cilíndrico de aproximadamente 8 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento. Estas foram embutidas a quente em suporte de PTFE (Teflon[®]) deixando uma área exposta de cerca de 0,5 cm². O contato elétrico foi realizado por uma haste de cobre posicionada verticalmente, passada através de um furo no suporte de teflon[®], e rosqueada na amostra cilíndrica. Os

eletrodos de trabalho foram lixados com papel abrasivo de SiC até grana 600, lavados com água destilada e secos com papel absorvente. Antes de cada novo experimento, este procedimento foi repetido para remover possíveis produtos de corrosão ou filmes de óxidos e obter-se o estado superficial original do material.

3.2.1 - Meio eletrolítico investigado

O meio eletrolítico foi a saliva artificial Fusayama⁶⁶ de composição: 0,4g NaCl + 0,4g KCl + 0,795g CaCl₂-2H₂O + 0,690 g NaH₂PO₄-H₂O + 0,005g Na₂S-9H₂O + 1,0 g uréia + H₂O para ter 1.000 mL de solução. Os reagentes utilizados foram todos de grau PA. Esta saliva apresenta um pH típico entre 5,0 e 5,5. Para o estudo eletroquímico, o pH da saliva foi ajustado aos valores, 2, 5 e 7, usando soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Além da saliva de Fusayama com sua composição original, foram investigadas outras três soluções de Fusayama contendo 1.000, 5.000 e 10.000 ppm de íons fluoretos e o pH ajustado a 2, 5 e 7, sendo que, as adições de íons fluoreto sempre foram feitas após a adição da quantidade de íons fluoreto requeridos para o experimento. A adição dos íons fluoretos foi feita sob forma de fluoreto de sódio (NaF).

A aeração das soluções foi apenas a natural e nenhuma agitação foi operada durante os experimentos. A temperatura das soluções para os estudos foi fixada a (37±1)°C, temperatura do corpo humano, introduzindo a célula eletroquímica num banho maria com temperatura controlada.

3.2.2 - Célula eletroquímica

A célula eletroquímica adotada foi constituída de:

- um béquer forma alta de 500 ml
- um eletrodo de trabalho (constituído do metal ou liga a ser estudado)
- um contra-eletrodo: folha de platina de 25 x 25 mm

- um eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado (ECS) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl sat) ($E_{\text{ECS}} = +0,242 \text{ V/ENH}$)
- uma tampa de PVC na qual foram adaptadas entradas para o posicionamento dos três eletrodos

3.2.3 – Equipamentos utilizados

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes itens:

- difatômetro de varredura (modelo: MEV – LEO – VP-1450);
- microdurômetro Buehler (modelo: 2004);
- controlador de temperatura Fisatom (modelo: 550);
- potenciostato-galvonostato PAR (modelo: 273A);
- interface eletroquímica Solartron (modelo 1287 A)
- analisador em frequência Solartron (modelo 12587 S);

3.2.4 – Técnicas experimentais

O estudo do comportamento eletroquímico do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta foi realizado em saliva artificial Fusayama variando o pH e o teor de íons fluoretos usando as seguintes técnicas:

- Medições do potencial em circuito aberto como uma função do tempo por cerca de três horas.
- Polarização catódica e anódica com baixa velocidade de varredura do potencial ($0,16 \text{ mV s}^{-1}$).

As medidas de potencial em circuito aberto e os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados usando um Potenciostato-Galvanostato monitorado por um microcomputador através de um programa de corrosão próprio.

As medições de potencial em circuito aberto versus tempo foram usadas para observar as seguintes possíveis ocorrências na interface metal/solução: formação e crescimento de um filme passivador, instabilidade do filme, dissolução do filme ou ausência de filme¹⁰⁶. A figura 30 mostra a evolução do potencial em função do tempo nestas quatro situações.

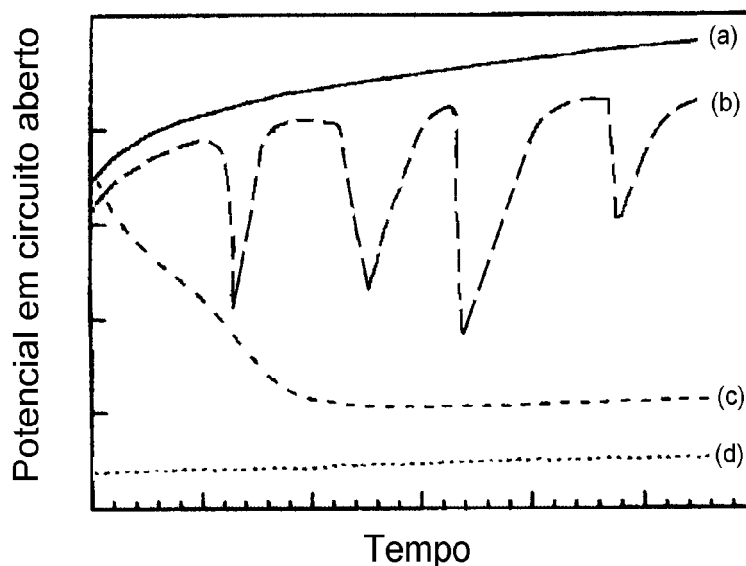


Figura 27: Evolução do potencial em circuito aberto em função do tempo de imersão nas seguintes situações: (a) formação e crescimento de um filme passivador, (b) instabilidade do filme, (c) dissolução do filme e (d) ausência de filme.

Esta técnica é muito simples, necessitando apenas de um eletrodo de referência e de um voltímetro de alta impedância, mas apresenta limitações já que não fornece informações cinéticas a respeito dos processos ocorrendo na interface metal/solução.

Das curvas de polarização, representadas na forma de gráficos Potencial versus log (densidade de corrente), pôde-se deduzir se o material era espontaneamente passivo, espontaneamente ativo, mas passivável, ou espontaneamente ativo, mas não-passivável¹⁰⁹. A figura 31 ilustra a forma das curvas de polarização nos três casos. Esta técnica permitiu também determinar as características cinéticas, como densidade de corrente de corrosão i_{corr} (através do método de extrapolação), densidade de corrente crítica i_{crit} e densidade de corrente passiva i_{pass} , conforme mostrado na figura 31.

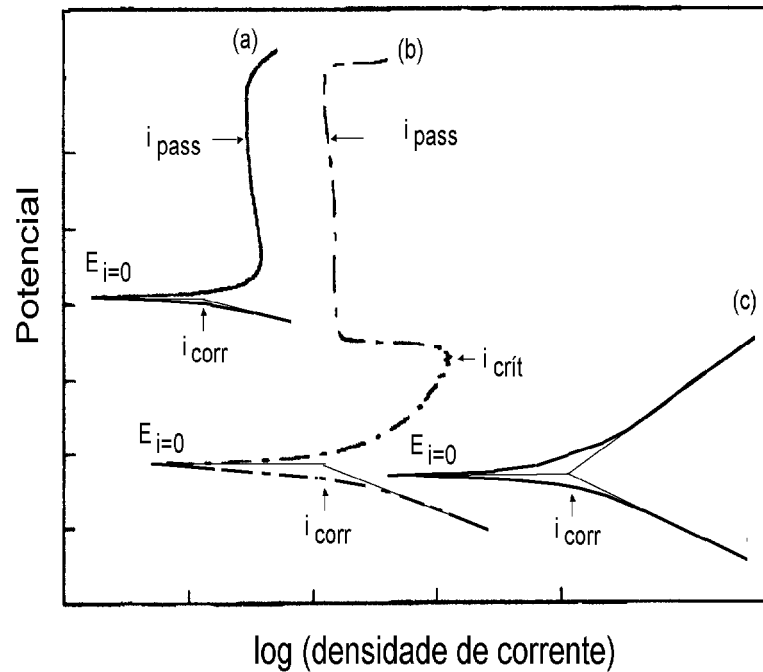


Figura 28: Curvas de polarização ilustrando os seguintes comportamentos do material, (a) espontaneamente passivo, (b) espontaneamente ativo, mas passivável e (c) espontaneamente ativo, mas não-passivável, e os principais parâmetros cinéticos

As curvas de polarização precedentes, representadas num gráfico Potencial versus Densidade de corrente, representadas somente pela parte da curva em torno do potencial de corrente nula (geralmente $E_{i=0} \pm 10\text{mV}$), apresentam uma parte linear¹⁰⁹ (Figura 32). Da inclinação desta parte, foi obtida a resistência de polarização R_p do material, definida como:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Os valores da densidade de corrente de corrosão i_{corr} e da resistência de polarização R_p são representativos da resistência à corrosão do material na dada solução.

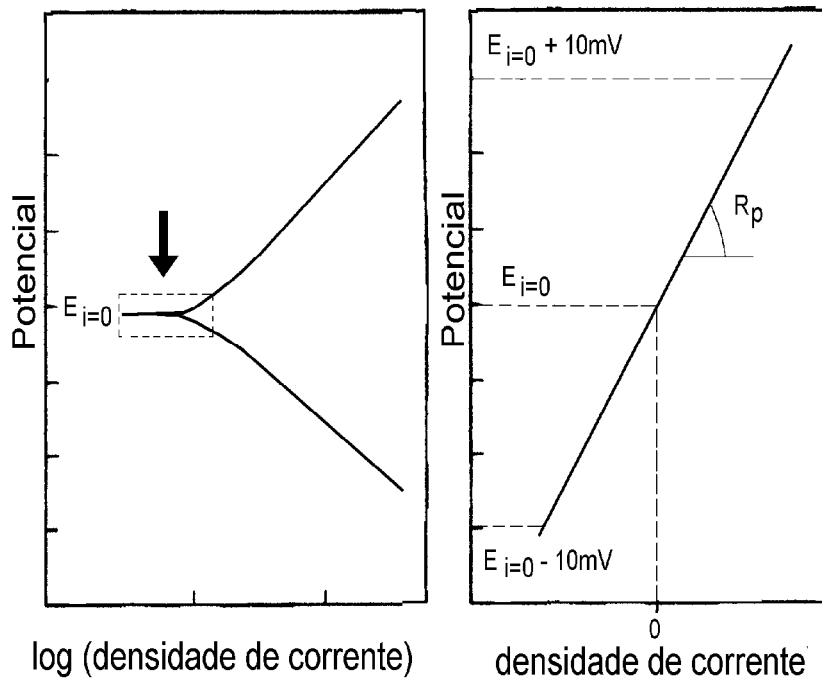


Figura 29: Transformação da curva de polarização E versus log i em curva E versus i para determinação da resistência de polarização R_p

As evoluções das respostas E-t e E-log i obtidas, bem como dos parâmetros cinéticos, i_{corr} , $i_{crít}$, i_{pass} e R_p , foram analisadas como uma função do material investigado, do pH e da concentração dos íons fluoretos.

Medições de impedância eletroquímica (Z) no potencial de corrosão (E_{corr}) foram realizadas para algumas condições pH-teor de fluoretos: pH5 e 0, 1.000 e 5.000 ppmF e pH 2 e 7 a 1.000 ppmF.

As medições de impedância foram conduzidas usando uma Interface Eletroquímica, um Analisador de Resposta em Frequência, monitorados por um microcomputador através do Programa Ecorr/Zplot.

Na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, uma perturbação senoidal de potencial de pequena amplitude $E(\omega)$ é aplicada ao eletrodo de trabalho para valores discretos de frequência, ω sendo igual a $2\pi f$, e f a frequência do sinal. Neste trabalho foram usadas amplitudes do sinal de 10 mV em torno do potencial de corrosão e frequências de 0,1 Hz a 100 kHz. A cada uma das frequências, a resposta em corrente $i(\omega)$ é também uma onda senoidal com uma certa defasagem Φ em relação à perturbação. A impedância eletroquímica $Z(\omega)$ é representada pela razão entre a perturbação de potencial e a resposta em corrente:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (1)$$

Como as ondas senoidais $E(\omega)$ e $i(\omega)$ podem ser representadas sob forma complexa, $Z(\omega)$ é um complexo onde a parte real Z' e imaginária Z'' são função da frequência:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (2)$$

$$Z'(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\Phi) \quad (3)$$

$$Z''(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\Phi) \quad (4)$$

$$|Z(\omega)| = (Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)^{1/2} \quad (5)$$

$$\Phi = \tan^{-1} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (6)$$

Os resultados dos ensaios de impedância são representados sob forma de um diagrama $Z''-Z'$, chamado do diagrama de Nyquist, ou sob forma de dois diagramas $\log|Z| - \log f$ e $\Phi - \log f$, chamados de diagramas de Bode.

Uma interface metal/solução é análoga a um circuito elétrico contendo uma combinação específica de resistores, capacitores, e eventualmente indutores. Na técnica de impedância, se faz uma comparação dos resultados experimentais de impedância com as respostas de impedância de circuitos modelos. Este ajuste permite a comprovação que tal ou tal circuito é representativo da interface e a determinação de características eletroquímicas da interface.

4 - Resultados e Discussão

4.1 – Microestruturas dos materiais

As microestruturas do Ti-CP e da liga Ti-6Al-4V, no estado como recebido, e da liga Ti-23Ta, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas na figura 30 e os espectros de dispersão de energia (EDS) correspondentes na figura 31.

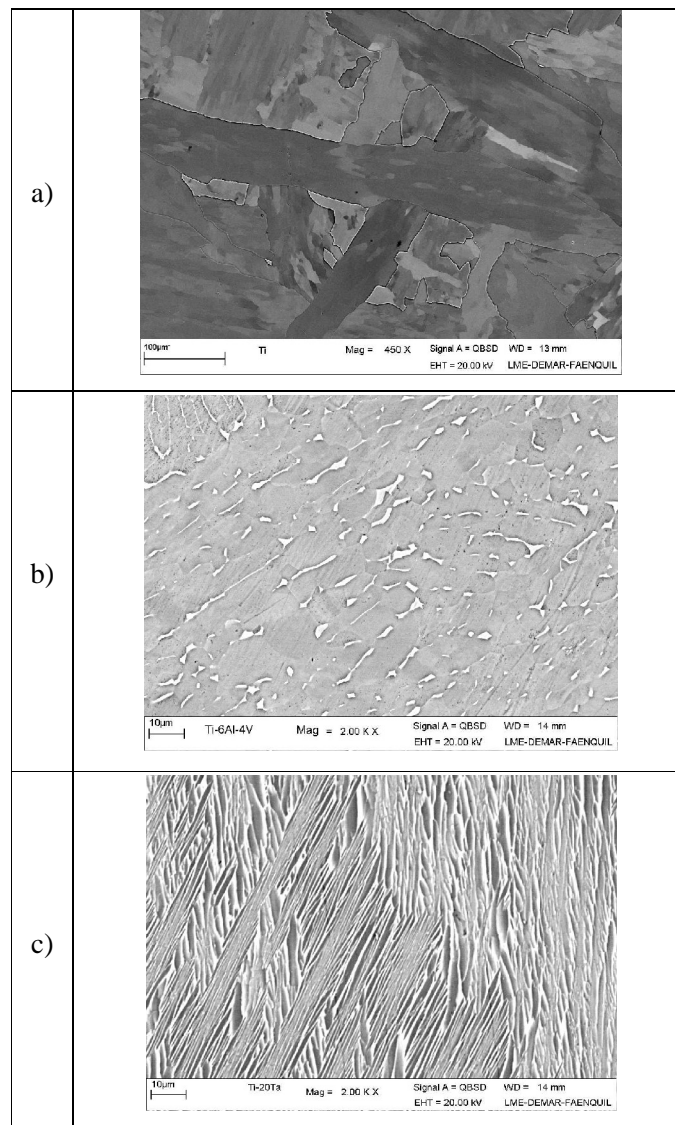


Figura 30: Imagens obtidas por MEV da microestrutura do Ti-CP (a), da liga Ti-6Al-4V (b) e da liga Ti-23Ta (c)

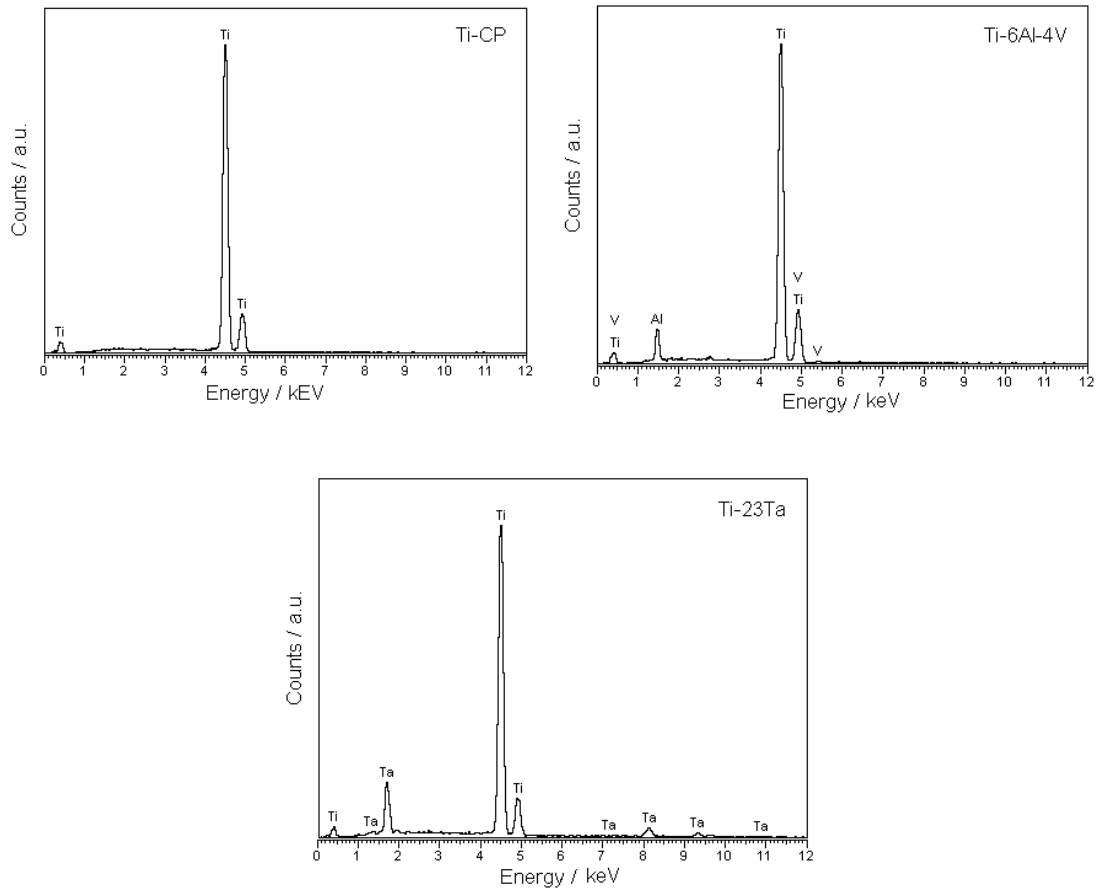


Figura 31: Espectros EDS característicos do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta

O Ti como recebido apresenta uma microestrutura típica da condição como fundido, ou seja, microestrutura serrilhada de grãos da fase α (Figura 30a).

A liga Ti-6Al-4V como recebida apresenta uma matriz constituída de grãos da fase α de forma equiaxial e em forma de plaquetas com uma pequena quantidade de fase β nos contornos de grãos (Figura 30b), microestrutura característica da liga forjada a quente¹⁰⁷. Na figura 30b, as regiões cinzas correspondem à fase α e as regiões claras à fase β , rica em Vanádio.

A liga Ti-23Ta apresenta-se também bifásica ($\alpha+\beta$), com microestrutura do tipo Widmanstätten (Figura 30c). Após o tratamento térmico da liga, houve, no resfriamento, precipitação da fase α Ti a partir da solução sólida β (Ti,Ta), única fase estável a 1200°C, segundo o diagrama de fase Ti-Ta¹⁰⁸. Na figura 30c, as regiões mais escuras são mais ricas em Ti e correspondem à fase α e as mais claras à fase β , mais ricas em Ta.

Os difratogramas de raios-X do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta (XRD-Siefert - Debyeflex – radiação Cu $K\alpha$) são mostrados na figura 32. Os picos foram identificados

usando a ficha JCPDS do α Ti (hexagonal compacto) e, além desta ficha, a ficha do β Ta (cúbico de corpo centrado) para a liga Ti-23Ta¹⁰⁹. Os difratogramas do Ti-CP e da liga Ti-6Al-4V são similares e só apresentam os picos correspondentes à fase α Ti. Para a liga Ti-23Ta, os picos observados são representativos das fases α Ti e da fase β (Ti,Ta). Estes resultados confirmam o caráter bifásico da liga Ti-23Ta, de acordo com a microestrutura observada por microscopia (Figura 30c).

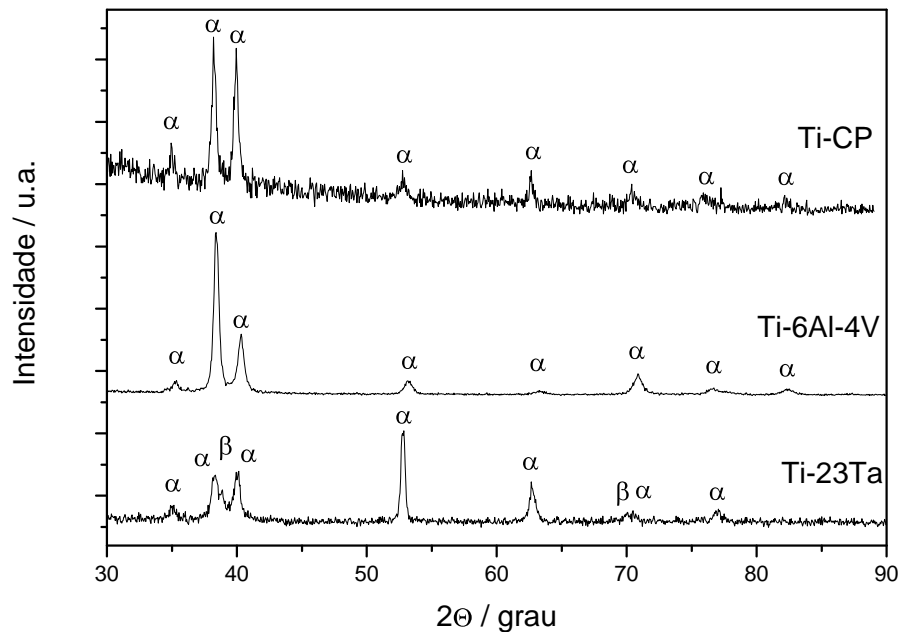


Figura 32: Difratogramas de raios-X do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta

As microdurezas do Ti-CP e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta, medidas por um microdurômetro, usando uma carga de 300 gf durante 15s, são 192 ± 6 , 332 ± 12 e 336 ± 11 HV, respectivamente. A microdureza das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta é maior devido a serem bifásicos.

4.1.1 - Potencial em circuito aberto versus tempo

As figuras 33 a, b e c mostram a evolução do potencial em circuito aberto do Ti em soluções de Fusayama³⁵ contendo 0, 1.000, 5.000 e 10.000 ppm de íons fluoretos, e pH 2, 5 e 7, respectivamente.

Dois comportamentos são observados dependendo das condições pH/concentração de íons F⁻:

- o potencial em circuito aberto é levado para potenciais mais positivos e tende a se estabilizar com o tempo de imersão.
- o potencial em circuito aberto é deslocado para os potenciais mais negativos e tende também a se estabilizar com o tempo.

Comportamentos similares foram observados para o Ti em saliva artificial de diferentes pH e concentrações de F⁻ por Al-Mayouf⁷⁸, Schiff⁸¹ e Nakagawa^{83, 84}.

O primeiro comportamento é característico da estabilidade do filme passivante formado naturalmente ao ar sobre a superfície do Ti (constituído de óxidos superficiais) e do seu crescimento.

O segundo comportamento reflete a dissolução do filme superficial de óxidos e a posterior ativação da superfície.

Em soluções de pH 2, exceto em ausência de íons F⁻, todas as curvas E-t mostram o segundo comportamento (Figura 33a).

Já em soluções de pH 5, o potencial é levado para valores mais positivos nas soluções sem F⁻ e contendo 1.000 ppm F⁻, enquanto para 5.000 e 10.000 ppm F⁻, o segundo comportamento é observado.

Em soluções de pH 7, o potencial se desloca na direção dos potenciais mais positivos para todas as soluções investigadas.

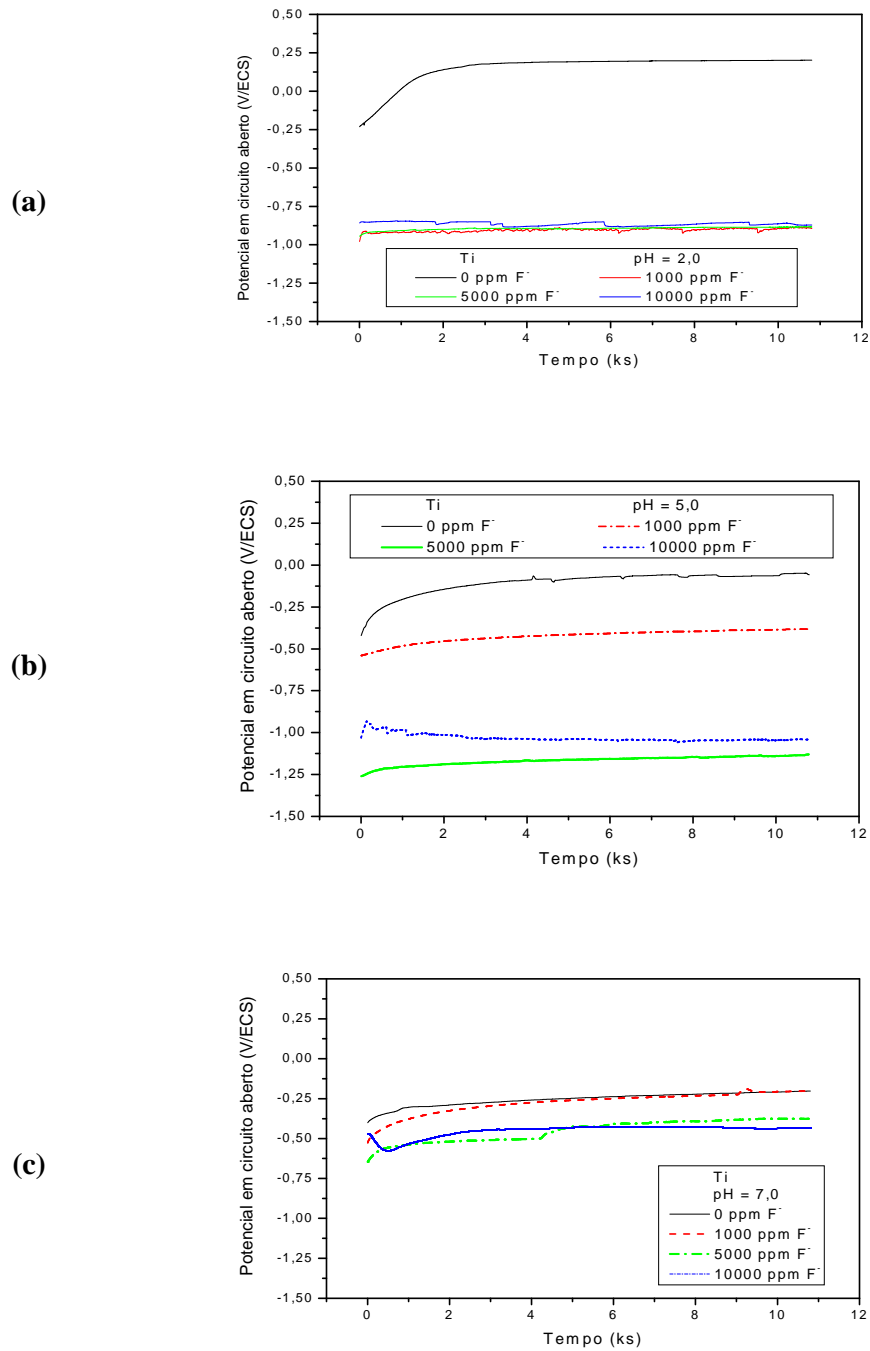


Figura 33: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1000, 5000 e 10000 ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).

Assim, uma relação bem definida de pH e concentração de íons fluoretos condiciona o comportamento do Ti nestas soluções. Por exemplo, a condição pH 5 e 1.000 ppm F⁻ conduz ao estado passivo do material enquanto as condições pH 2 e 1.000 ppm F⁻ ou pH 5 e 5.000 ppm F⁻ leva à ativação da superfície (dissolução do filme passivante). Observa-se dos dados obtidos que meios ácidos associado à presença dos íons F⁻ é uma condição que favorece a depassivação.

As ligas Ti-23Ta e Ti-6Al-4V comportaram-se similarmente ao Ti em soluções idênticas (mesmo pH e mesma concentração de íons F⁻). As curvas correspondentes às evoluções do potencial em circuito aberto destes materiais nas diversas soluções são apresentadas nas figuras 34 e 35, respectivamente.

As figuras 36 a, b e c mostram os valores do potencial em circuito aberto do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta medidos após 3 horas de imersão em função do pH e da concentração de íons F⁻.

Os potenciais em circuito aberto após três horas de imersão medidos para os três materiais apresentam as mesmas tendências em função do pH e da concentração de íons fluoreto. No entanto, os valores obtidos para a liga Ti-23Ta são geralmente mais nobres do que para o Ti e a liga Ti-6Al-4V. Da figura 36, pode-se notar para cada material duas faixas de potenciais de corrosão dependendo do estado estável do material (passivo ou ativo), a saber:

- para o Ti: -0,377 a 0,184 V/ECS para o estado passivo
 -1,075 a -0,853 V/ECS para o estado ativo
- para Ti-6Al-4V: -0,697 a 0,041 V/ECS para o estado passivo
 -1,029 a -0,813 V/ECS para o estado ativo
- para Ti-23Ta: -0,434 a 0,140 V/ECS para o estado passivo
 -0,854 a -0,686 V/ECS para o estado ativo

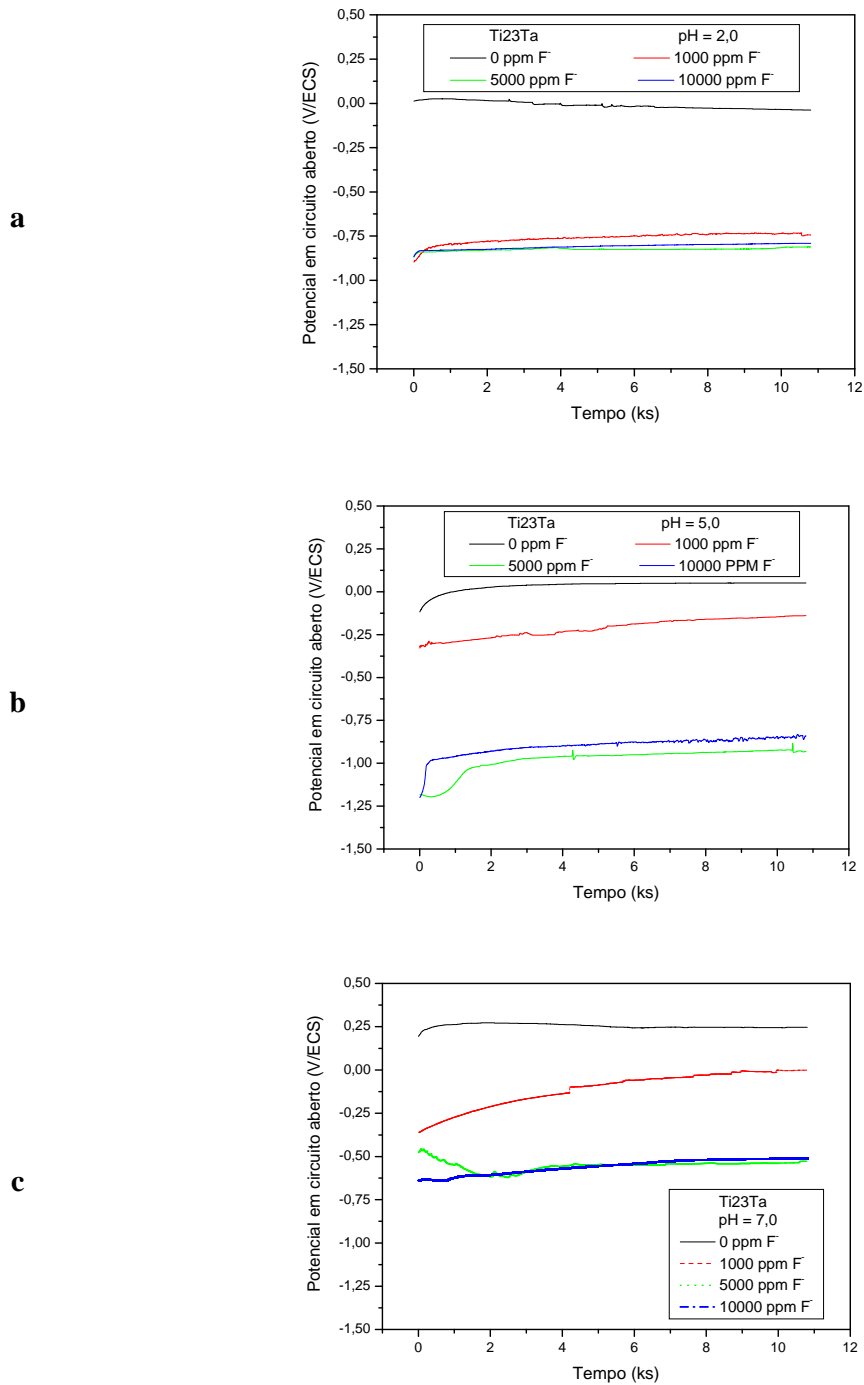


Figura 34: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti-23Ta em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1.000, 5.000 e 10.000 ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).

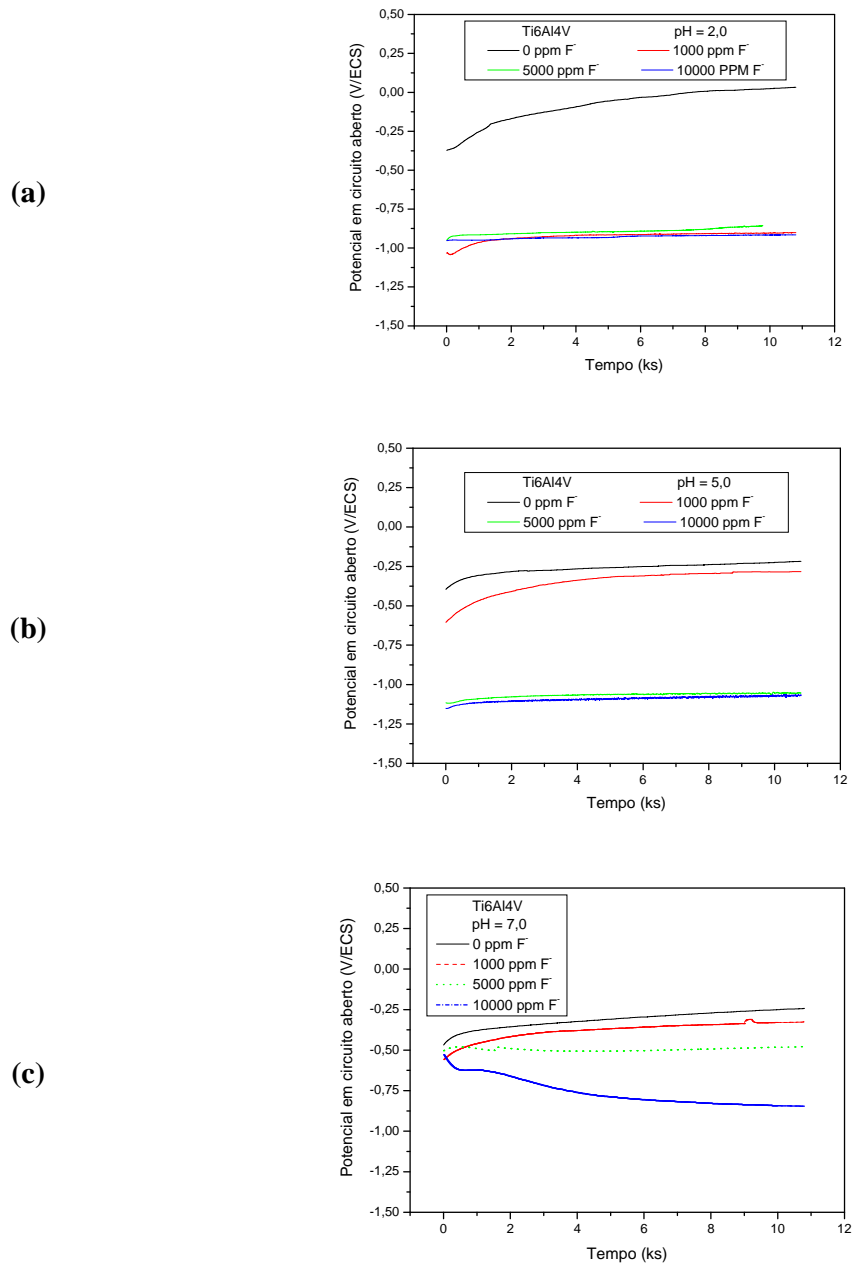


Figura 35: Evolução do potencial em circuito aberto do Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em saliva artificial de Fusayama contendo 0, 1.000, 5.000 e 10.000 ppm de íons fluoretos a pH2 (a), pH5(b) e pH7 (c).

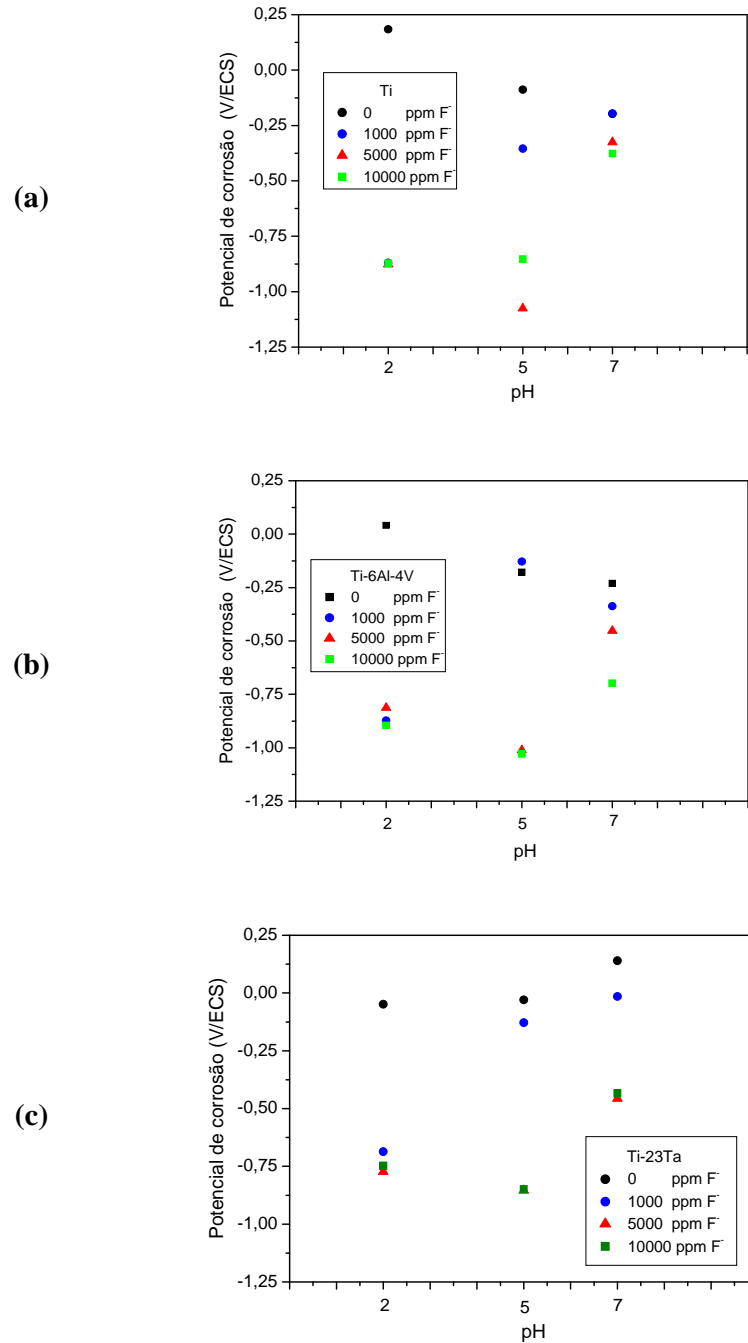


Figura 36: Potencial de corrosão do Ti (a), Ti-6Al-4V (b) e Ti-23Ta(c) em função do pH e da concentração de íons fluoretos em saliva artificial de Fusayama.

Estas faixas de potencial de corrosão obtidas para o Ti e a liga Ti-6Al-4V estão próximas daquelas encontradas por Al-Mayouf⁷⁸ em saliva aerada naturalmente de pH 3 e 7,2 e concentrações de íons F⁻ de 0 a 0,5M (Figuras 8 e 9), -0,35 a 0 V/ECS para o estado passivo e em torno de -0,95 V/ECS para o estado ativo. De maneira similar, Schiff⁸¹ encontrou em saliva aerada naturalmente de pH 2,5 e 5,3 e concentrações de íons F⁻ de 0 a 1.000ppm (Figura 12) potenciais de corrosão de -0,40 a 0,05 V/ECS para o estado passivo e em torno de -0,90 a -0,80 V/ECS para o estado ativo.

Podemos destacar ainda da figura 36 que:

- nas condições para as quais os materiais são ativos,

para um pH dado, não se observa uma tendência definida dos valores do potencial de corrosão com o teor de íons F⁻. Já, Nakagawa⁸⁴ mostrou uma forte tendência à diminuição do potencial de corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva desaerada de pH 5 com o aumento do teor de íons fluoretos (Figura 10).

Observa-se na figura 36 que, para uma concentração de F⁻ dada, o aumento do pH de 2 para 5 conduz a uma diminuição do potencial de corrosão. Nakagawa^{83, 84} mostrou a tendência inversa para o Ti em saliva desaerada contendo 0,2% NaF quando o pH foi variado de 4,5 a 4,7 (Figura 11b) e em saliva aerada naturalmente com 0,1% NaF para pH 4,0 e 4,3 (Figura 14a).

- nas condições para as quais os materiais são passivos,

para um pH dado, ocorre geralmente uma diminuição do potencial de corrosão com o aumento do teor de íons F⁻, o que caracteriza uma menor estabilidade do filme passivante. Tal fato foi também observado por Schiff⁸¹ em saliva de pH 5,3 (Figura 12). Diferentemente, Al-Mayouf⁷⁸ observou, em saliva aerada naturalmente de pH 7,2, um aumento do potencial de corrosão com o aumento do teor de íons F⁻ de 0 a 0,05M. No entanto, este mesmo autor encontrou, em solução de concentração 0,5M, valor de potencial inferior aos valores medidos em solução contendo de 0 a 0,05M de íons.

Pode-se observar da figura 36 que, para uma concentração de F⁻ dada, há uma diminuição do potencial de corrosão com o aumento do pH para o Ti em solução com 0 ppm

F⁻ e para a liga Ti-6Al-4V com 0 e 1.000 ppm F⁻. A tendência inversa é observada para o Ti em solução com 1.000 ppm F⁻ e para a liga Ti-23Ta em solução com 0 e 1.000 ppm F⁻. Al-Mayouf⁷⁸ mostrou que ambos o Ti e a liga Ti-6Al-4V em saliva sem fluoretos tiveram seu potencial de corrosão aumentado quando o pH passou de 7,2 a 3,0 (Figuras 8 e 9).

4.2 - Polarização potenciodinâmica

4.2.1 - Curvas de polarização

As figuras 37 a, b e c mostram as curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V obtidas em saliva artificial contendo 0, 1.000, 5.000 e 10.000 ppm F⁻ e de pH 2, 5 e 7, respectivamente.

Em saliva de pH 2, as curvas de polarização apresentam uma forma em S característica de uma transição ativo-passivo quando os íons F⁻ estão presentes. Estes resultados confirmam o caráter ativo do material no potencial de corrosão, conforme mostrado a partir das medidas de potencial em circuito aberto. A curva obtida em saliva de pH 2 sem fluoretos não apresenta transição ativo-passivo, o que confirma que a liga é espontaneamente passiva nestas condições.

As curvas obtidas em saliva de pH 5 também mostram os dois tipos de curvas, sendo que neste caso, a transição ativo-passivo só é observada para as concentrações de fluoretos de 5.000 e 10.000 ppm. Estes resultados estão também em acordo com aqueles obtidos das medições de potencial em circuito aberto.

Para a saliva de pH 7, a liga apresenta um comportamento passivo (ausência de transição) sem e com a presença de íons fluoretos.

Curvas de polarização com e sem transição ativo-passivo foram também obtidas para o Ti por Nakagawa⁸³, dependendo do pH e da concentração de íons F⁻ na saliva (Figura 17).

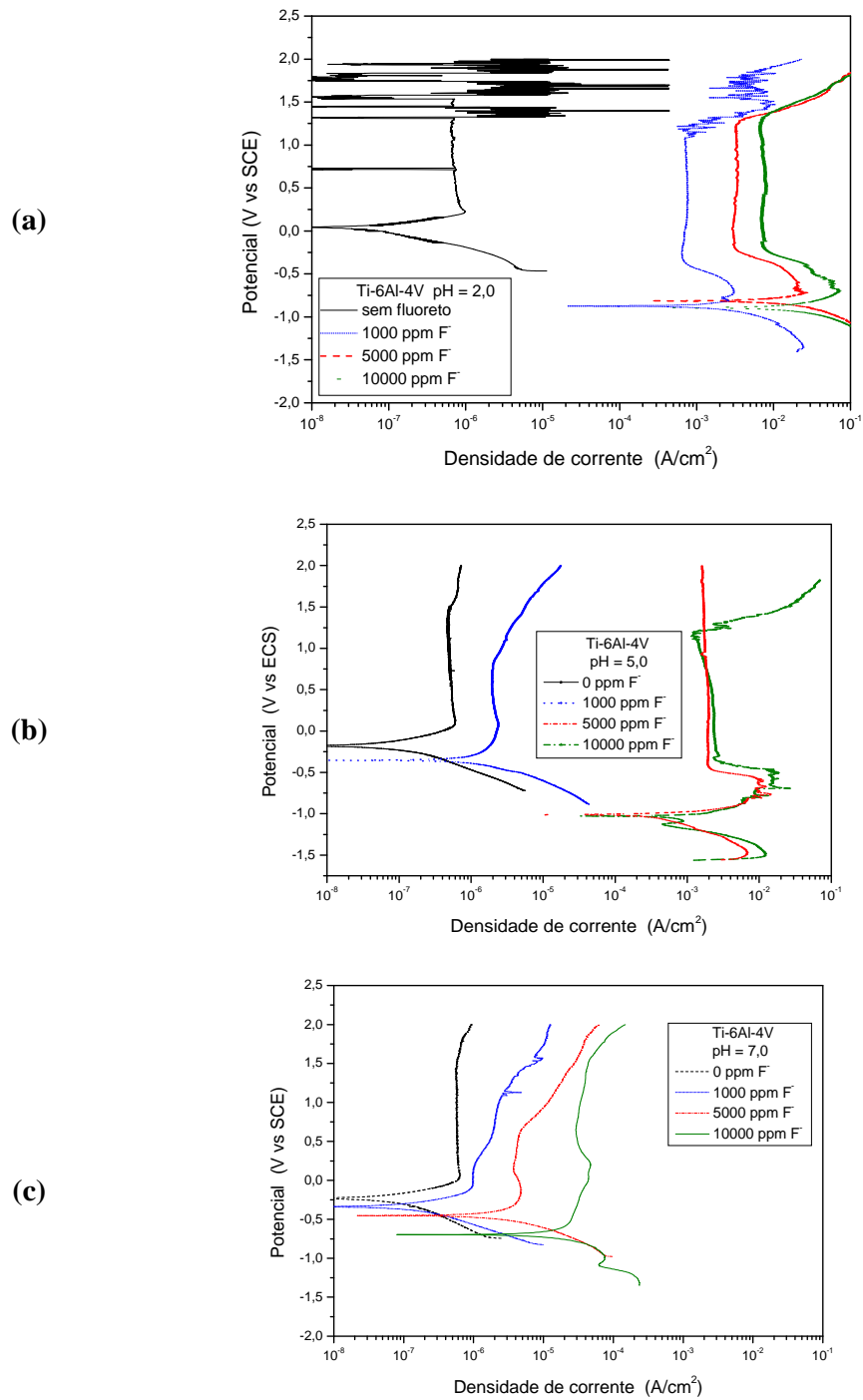


Figura 37: Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).

Observa-se da figura 37 que para um pH dado, as densidades de corrente anódica aumentam à medida que a concentração de íons F^- aumenta. Isto acontece tanto para as curvas sem transição como para as curvas em forma de S. De fato, temos para as curvas com transição ativo-passivo:

$$\begin{array}{ll} \text{para pH2} & i(1.000 \text{ ppm } F^-) < i(5.000 \text{ ppm } F^-) < i(10.000 \text{ ppm } F^-) \\ \text{para pH5} & i(5.000 \text{ ppm } F^-) < i(10.000 \text{ ppm } F^-) \end{array}$$

e para as curvas sem transição:

$$\begin{array}{ll} \text{para pH5} & i(0 \text{ ppm } F^-) < i(1.000 \text{ ppm } F^-) \\ \text{para pH7} & i(0 \text{ ppm } F^-) < i(1.000 \text{ ppm } F^-) < i(5.000 \text{ ppm } F^-) < i(10.000 \text{ ppm } F^-). \end{array}$$

Este aumento das densidades de corrente anódicas, tanto na região ativa (quando presente) como passiva, reflete uma maior intensidade do processo corrosivo e uma menor estabilidade do filme passivante quando a concentração de íons F^- aumenta. Esta tendência foi também observada por Huang⁸⁰ para a liga Ti-6Al-4V em saliva desaerada de pH5 (Figura 16).

O Ti e a liga Ti-23Ta comportaram-se similarmente à liga Ti-6Al-4V em soluções idênticas (mesmo pH e mesma concentração de íons F^-). As curvas de polarização correspondentes são apresentadas nas figuras 38 e 39.

As figuras 40 a-d mostram o comportamento potenciodinâmico da liga Ti-23Ta em saliva de diversos pH e concentração de íons fluoretos e permitem destacar melhor a influência do pH.

Pode-se observar que, para uma concentração dada de íons F^- , uma diminuição do pH tende a levar as densidades de corrente anódica para valores maiores, independentemente do comportamento espontâneo do material ser passivo ou ativo. Assim, a diminuição do pH tende a aumentar a velocidade de corrosão da liga e diminuir a estabilidade do filme passivante.

Resultados similares sobre a influência do pH foram obtidos para o Ti e a liga Ti-6Al-4V e os dados correspondentes estão apresentados nas figuras 41 e 42.

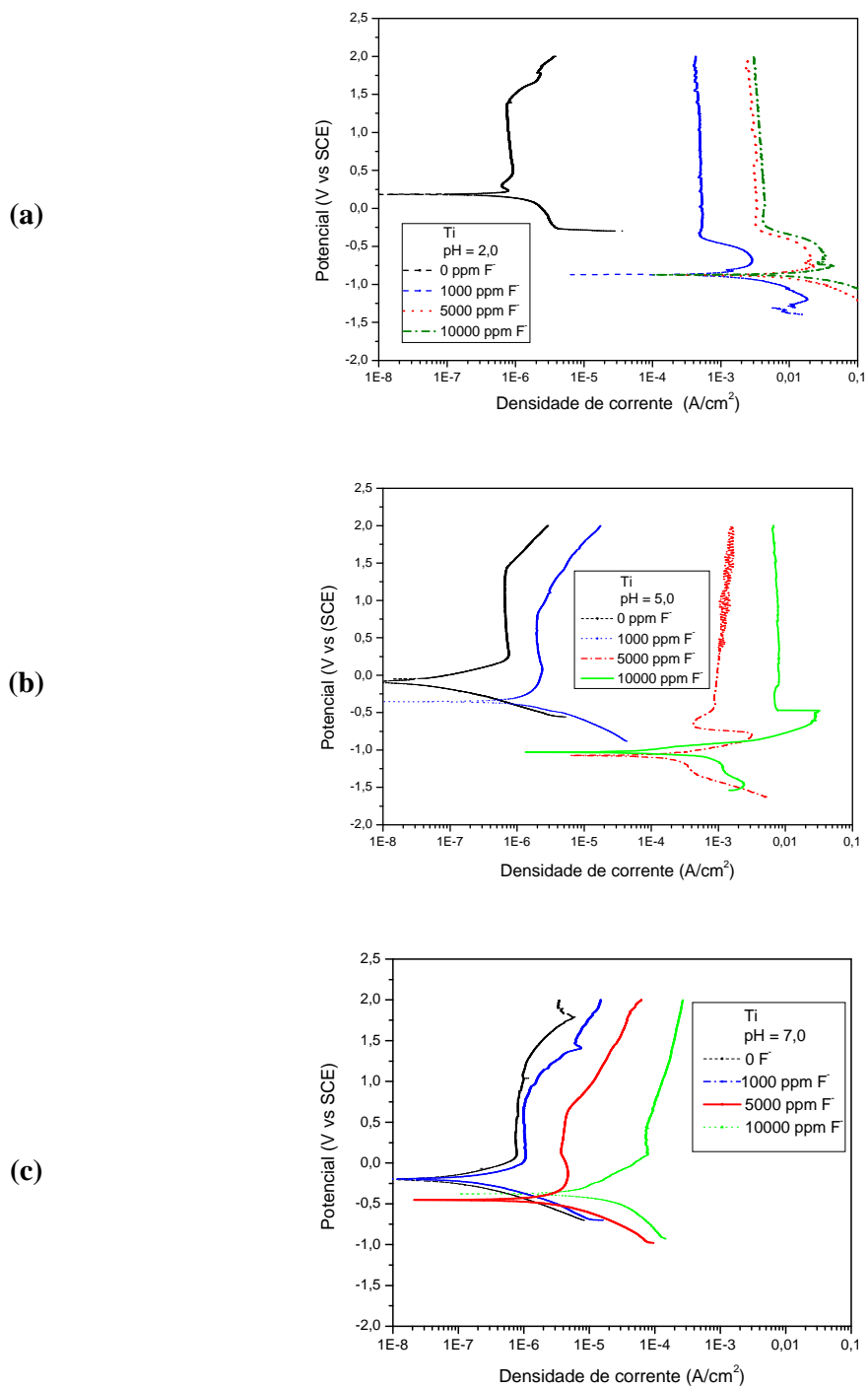


Figura 38: Curvas de polarização do Ti em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).

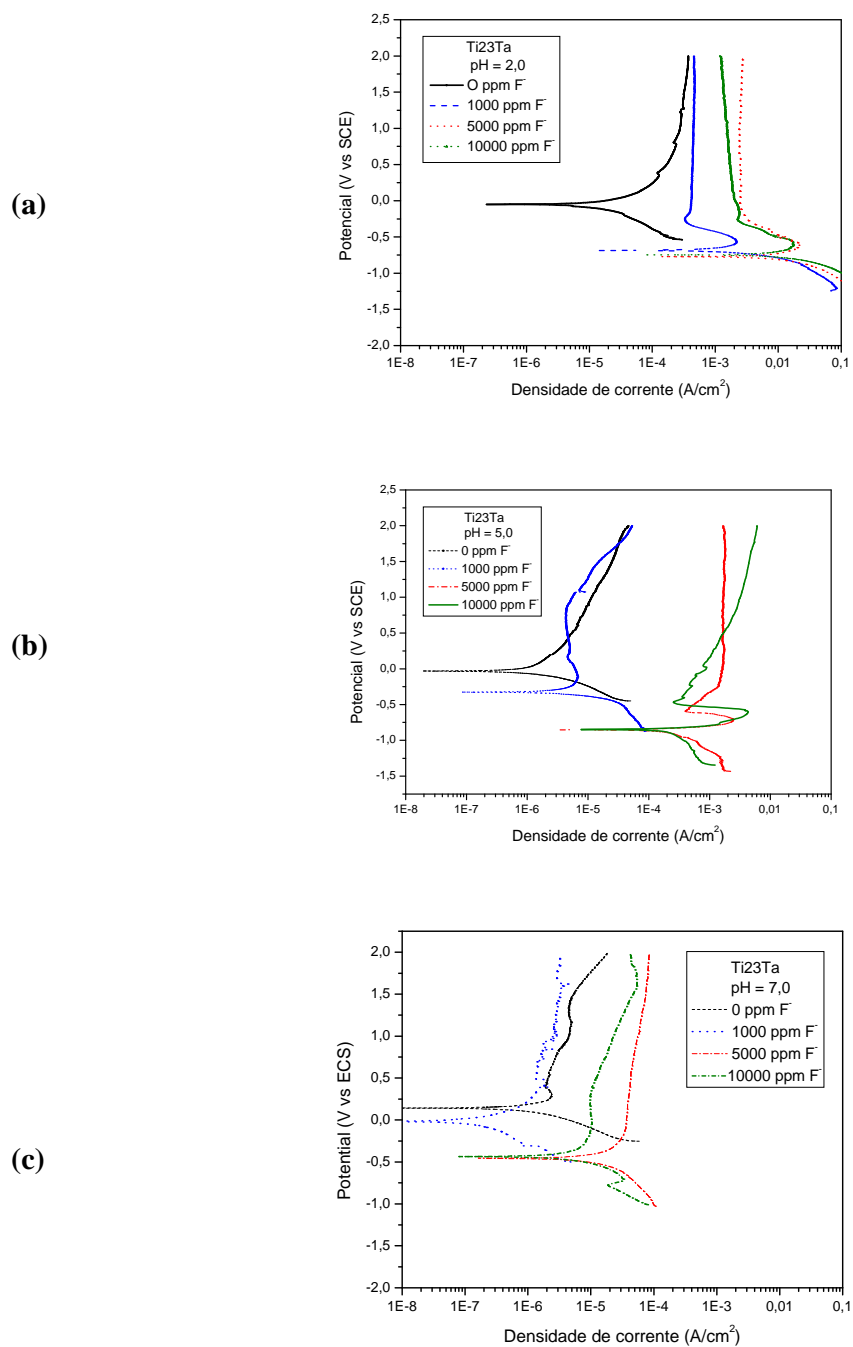


Figura 39: Curvas de polarização da liga Ti-23Ta em saliva artificial de Fusayama contendo diversas concentrações de íons fluoretos a pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c).

De maneira análoga a nossos resultados, Nakagawa⁸³ constatou que a diminuição do pH aumentava as densidades de corrente anódica do Ti em saliva contendo 0,1 e 0,5% NaF (Figura 17). Da análise das curvas das figuras 37, 38, 39, 40, 41 e 42 é observado que o comportamento espontâneo dos três materiais é ditado não somente pela concentração dos íons F⁻, mas também e simultaneamente pelo pH da saliva. Por exemplo, para a liga Ti-23Ta (Figura 40) e os outros materiais, o estado espontâneo em saliva sem fluoreto é passivo mesmo para pH2, e o comportamento espontâneo em soluções com pH7, mas com alta concentração de fluoretos (10.000 ppm) é também passivo.

Al-Mayouf⁷⁸, Nakagawa^{83, 84} e Schiff⁸¹ também mostraram que uma relação definida de pH/concentração de íons F⁻ condiciona o comportamento ativo ou passivo do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial. Todos concordam no fato que meio ácido e presença de íons fluoretos são condições necessárias para a depassivação dos dois materiais, ou seja, para levar os materiais a um comportamento ativo. Fovet¹⁰⁴ propôs a partir de cálculos termodinâmicos que em meio ácido contendo fluoretos, o produto da dissolução do óxido TiO₂, e posteriormente do Ti, seria o fluorcomplexo TiHF₆⁻.

As correlações pH/concentração de íons F⁻ que levam ao estado passivo ou ao estado ativo, obtidas neste trabalho, foram comparadas com os resultados de Nakagawa⁸⁴, que apresentou até o presente momento os dados mais completos sobre o assunto. Para esta finalidade, a figura 18 obtida no trabalho de Nakagawa⁸⁴ foi adaptada considerando unicamente o Ti, a liga Ti-6Al-4V e a saliva naturalmente aerada, e extrapolando os resultados por ele obtidos para baixas concentrações de íons F⁻ (Figura 43a). Vale lembrar que os resultados de Nakagawa⁸⁴ são unicamente frutos de medições de potencial em circuito aberto versus tempo. Abaixo das duas retas representadas na figura 43a, Nakagawa⁸⁴ encontrou um comportamento ativo e acima um comportamento passivo para os dois materiais.

Para cada condição pH/concentração de íons F⁻ investigada em nosso trabalho (simbolizada por uma cruz +), é indicado o estado espontâneo (passivo **(p)** e ativo **(a)**) encontrado para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta na figura 43b. Na figura 43b a condição 0 ppm F⁻ foi representada como correspondendo a 1 ppm F⁻. Os nossos resultados para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos para pH2 e pH7 e todas as concentrações de íons F⁻, e para pH 5 para 0, 5.000 e 10.000 ppm F⁻ apresentam comportamento similar aos obtidos por Nakagawa.

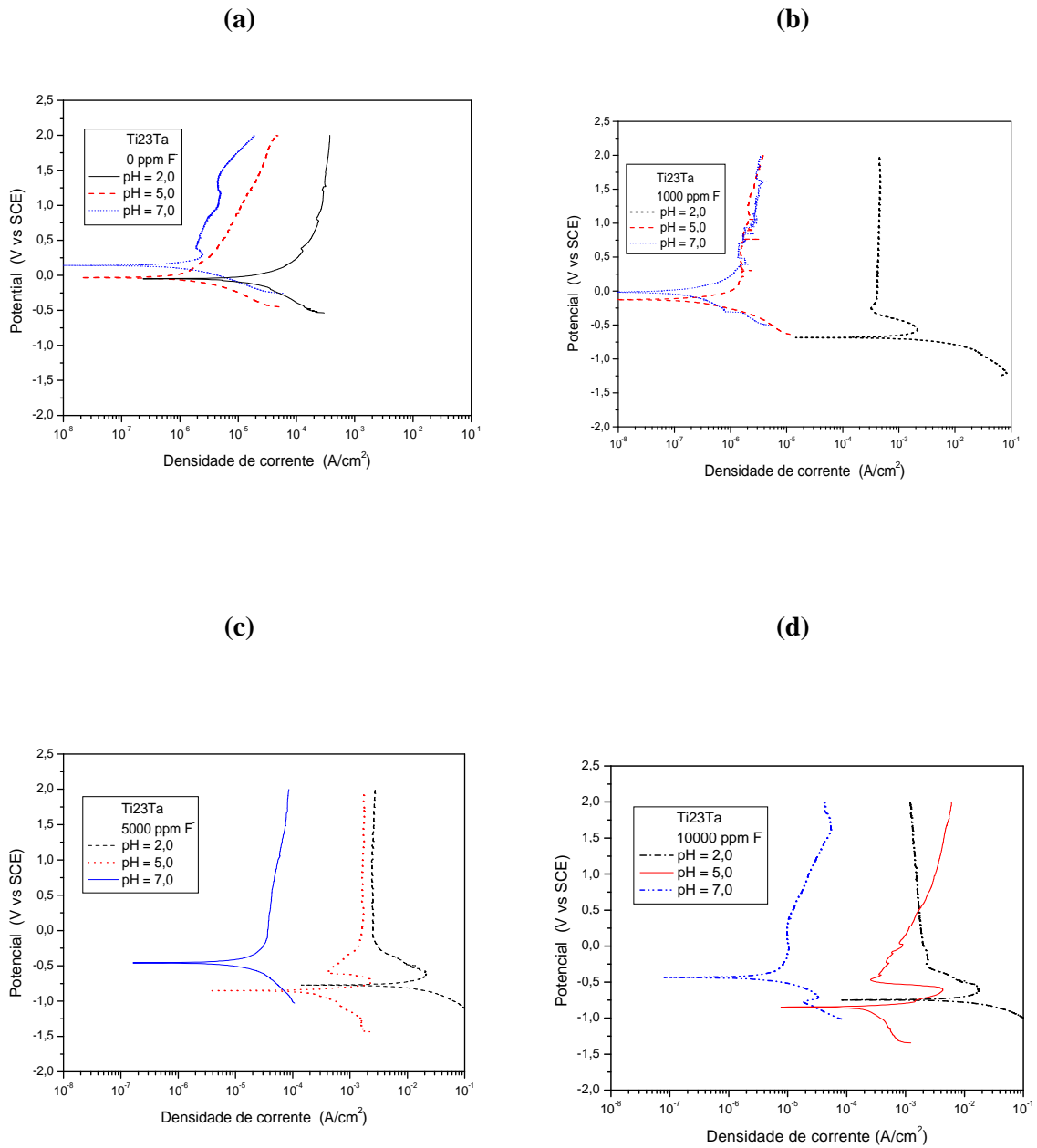


Figura 40: Curvas de polarização da liga Ti-23Ta em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1.000 ppm (b), 5.000 ppm (c) e 10.000 ppm (d) íons fluoretos

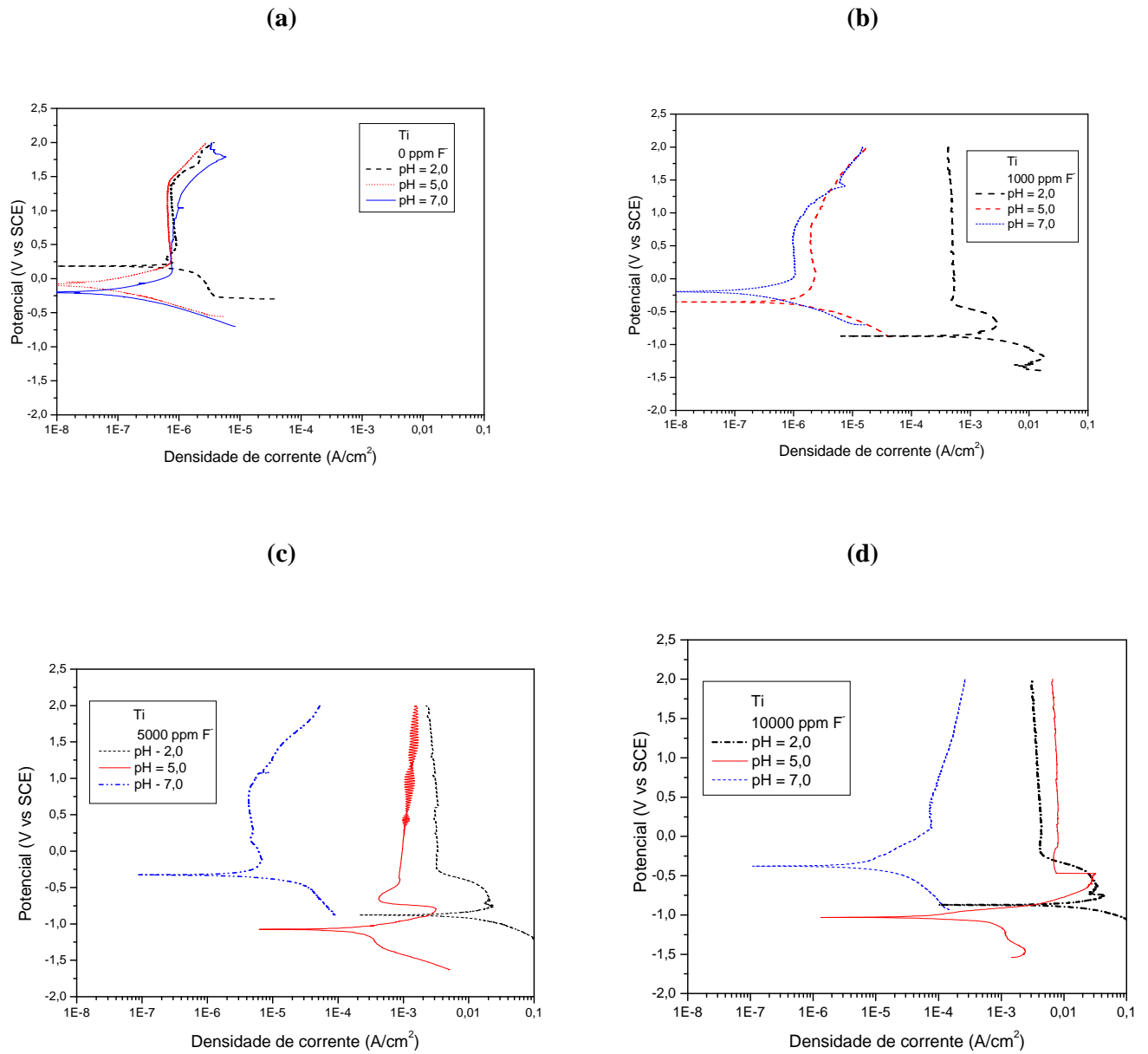


Figura 41: Curvas de polarização do Ti em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1.000 ppm (b), 5.000 ppm (c) e 10.000 ppm (d) íons fluoretos

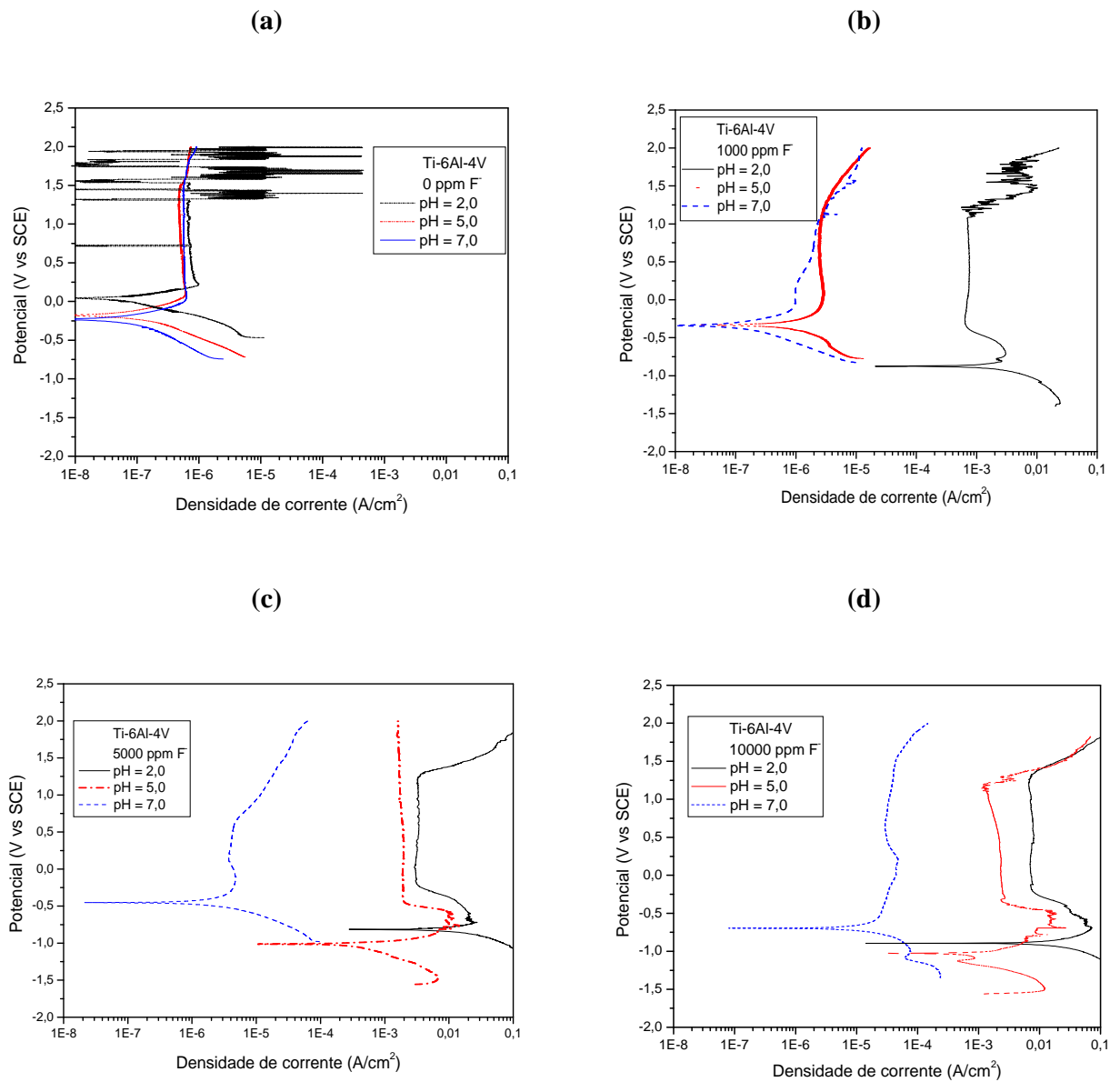


Figura 42: Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial de Fusayama de diversos pH com 0 ppm (a), 1.000 ppm (b), 5.000 ppm (c) e 10.000 ppm (d) íons fluoretos

Para uma saliva de pH 5 contendo 1.000 ppm de íons F^- , os dados de Nakagawa⁸⁴ indicam a passivação de Ti, o que foi também observado em nosso trabalho.

Já a condição pH 5 e 1.000 ppm de íons F^- indicaria segundo Nakagawa⁸⁴ um estado ativo para a liga Ti-6Al-4V. O nosso trabalho indica o estado passivo nesta condição (Figura 35b). Pode-se observar que a condição pH 5 e 1.000 ppm de íons F^- é muito próxima da reta obtida por Nakagawa⁸⁴. Vale lembrar que a transição de comportamento espontâneo de ativo para passivo, ou vice versa, é muito sutil. Por exemplo, o próprio Nakagawa⁸³ mostrou que uma variação de pH de 4,2 para 4,3 em saliva contendo 0,1%NaF leva o comportamento espontâneo do Ti de ativo para passivo (Figura 17a).

Assim, diferenças de pH ou de concentração de íons fluoretos, mesmo pequenas, podem mudar o comportamento espontâneo observado. Refizemos os experimentos para a liga Ti-6Al-4V na condição pH 5 e 1.000 ppm de íons F^- com o controle preciso da quantidade de íons fluoretos adicionados e o pH inicial da solução e obtivemos o mesmo estado passivo.

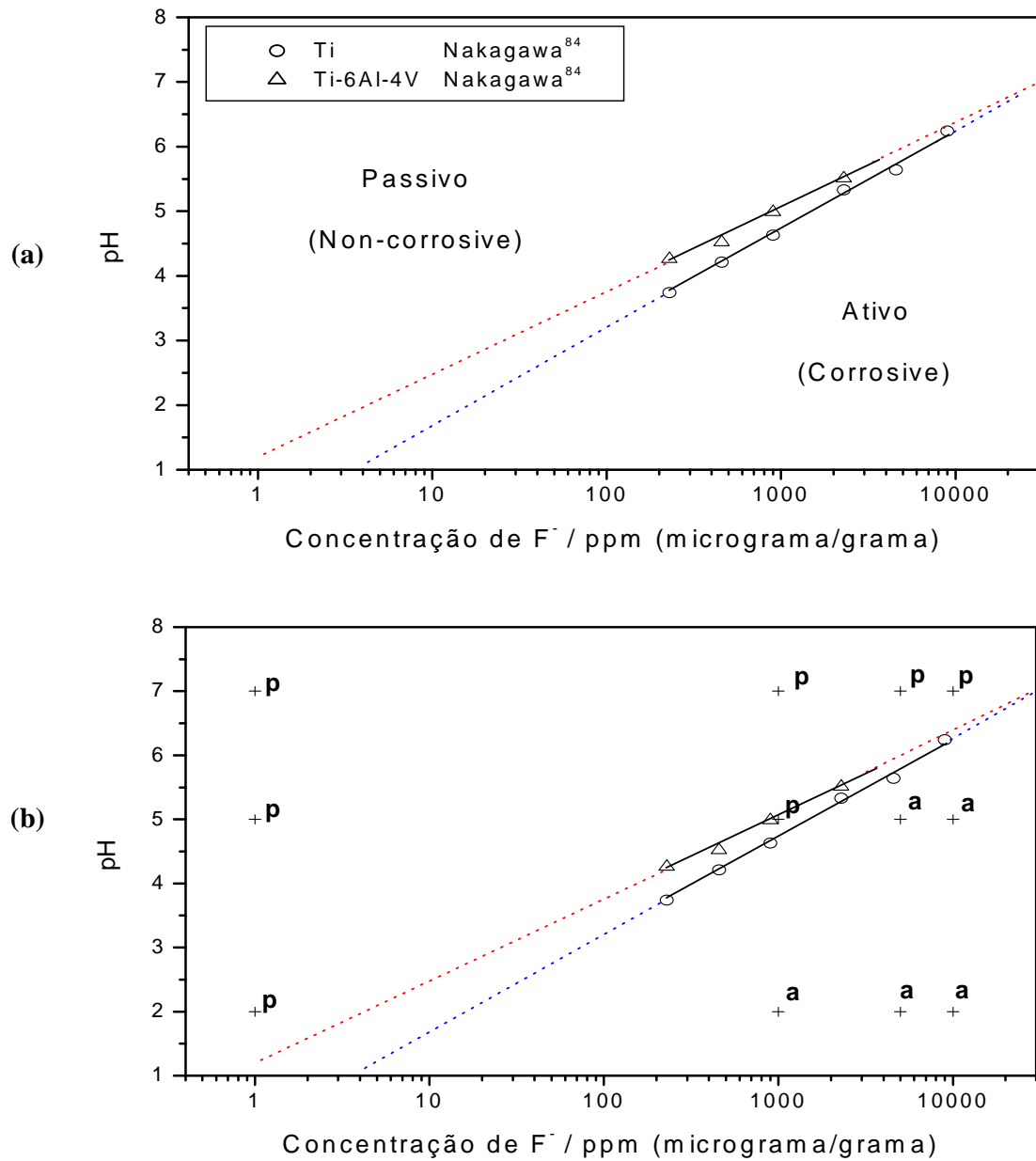


Figura 43: Comparação do comportamento do Ti e da liga Ti-6Al-4V em saliva artificial em função do pH e da concentração dos íons fluoretos obtido neste trabalho (b) com os dados obtidos por Nakagawa⁸⁴ (a)

4.2.2 - Densidade de corrente de corrosão

As figuras 44 a, b e c mostram a evolução das densidades de corrente de corrosão do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de íons fluoretos para o pH 2, pH 5 e pH 7, respectivamente. Nos gráficos foram anotadas por (a) ou (p) as condições que levam a um comportamento ativo ou passivo, de acordo com os resultados anteriores.

Conforme a similaridade de comportamento dos três materiais quanto aos potenciais em circuito aberto e de corrosão (item 4-1-) e às curvas de polarização (item 4-2-1-), a tendência de evolução da densidade de corrente de corrosão, visualizada em cada figura 44 a, b ou c individualmente, é geralmente idêntica para os três materiais. Observa-se que há um aumento da densidade de corrente de corrosão com o aumento da concentração de íons fluoretos, independentemente do pH.

Fixando uma concentração de íons fluoretos a 1.000, 5.000 ou 10.000 ppm, e comparando conjuntamente as figuras 44 a, b e c, nota-se a tendência de diminuição da densidade de corrente de corrosão à medida que o pH aumenta. Já em saliva sem presença de fluoretos, o pH da solução não parece ter uma influência significativa e de tendência bem definida sobre a densidade de corrente de corrosão.

Assim, conforme relatado no item 4-2-1, uma diminuição do pH (exceto em saliva sem fluoretos) e um aumento da concentração de íons fluoretos reduzem a resistência à corrosão dos três materiais, independentemente de se observar um estado espontâneo ativo ou passivo.

Das figuras 44 a, b e c, observa-se que o Ti e as duas ligas possuem densidades de corrente de corrosão, em geral, da mesma ordem de grandeza em condições pH/concentração de íons fluoretos idênticas.

Nas cinco condições pH/concentração de íons fluoretos para as quais o estado ativo é espontâneo, a liga Ti-6Al-4V apresenta menor resistência à corrosão em 4 delas. Nestas condições, o Ti é mais resistente para pH5 e a liga Ti-23Ta para pH2.

Nas outras sete condições que levam a um estado passivo espontâneo dos materiais, não se observa uma seqüência bem definida de resistência à corrosão entre os três materiais, cada um deles se alternando como mais resistente, menos resistente e de resistência intermediária.

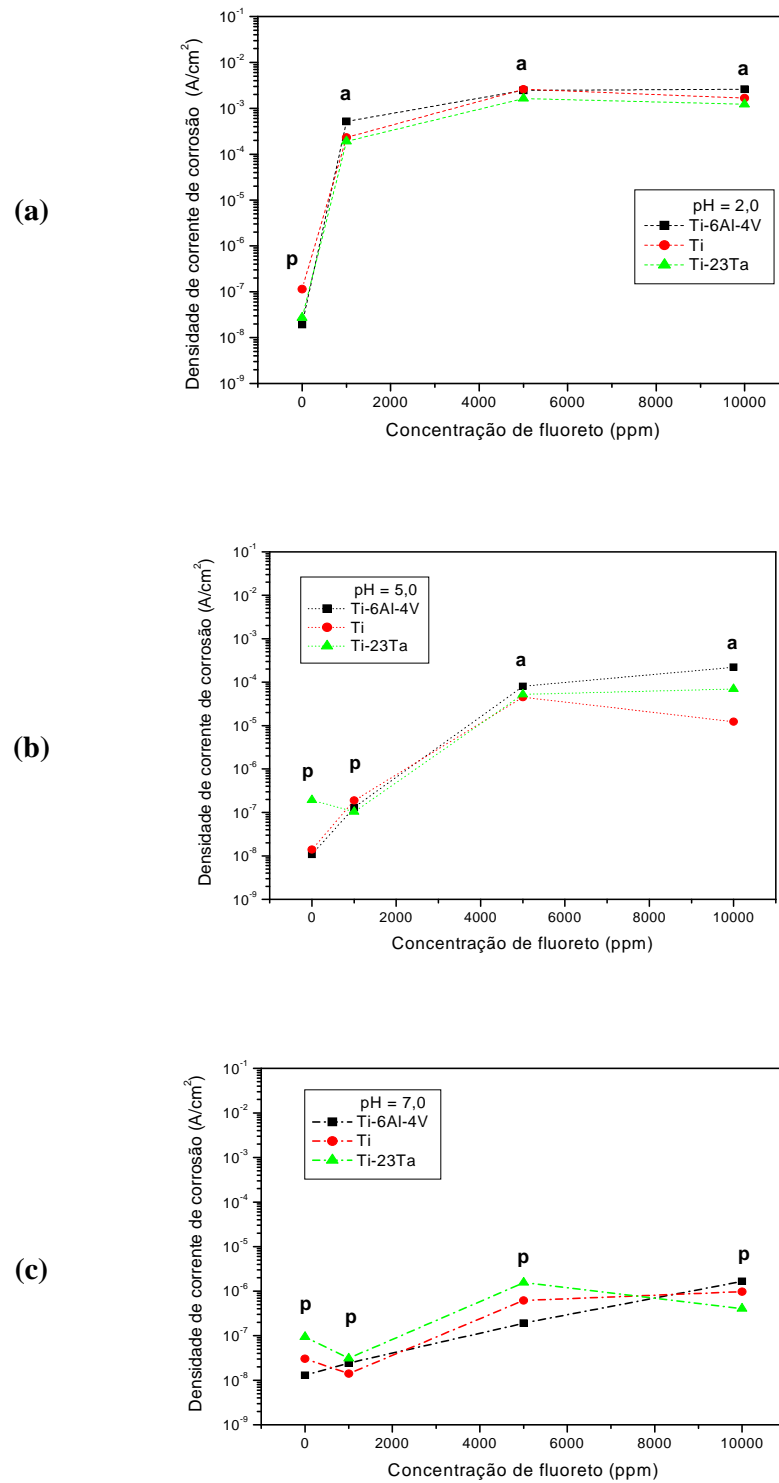


Figura 44: Evolução das densidades de corrente de corrosão do Ti e das ligas Ti-6Al4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para o pH 2 (a), pH 5 (b) e pH 7 (c).

A tabela 14 faz uma comparação entre nossos resultados de densidade de corrente de corrosão para o Ti e a liga Ti-6Al-4V e os dados publicados por Al-Mayouf⁷⁸ e Schiff⁸¹ (Tabelas 9 e 10) destacando os estados ativo ou passivo encontrados por estes autores e as condições pH/concentração de íons fluoretos. As concentrações de fluoretos no trabalho de Al-Mayouf⁷⁸ são expressas em molaridade de NaF e para efeito de comparação, foram transformadas na tabela 14 em ppm F⁻.

Tabela 14: Comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão i_{corr} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura^{78,81}

Estado	pH	ppm F ⁻	i_{corr} (A/cm ²)		Referência
			Ti	Ti-6Al-4V	
Ativo	3	420	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-4}$	Al-Mayouf ⁷⁸
	2,5	1.000	5×10^{-4}	$4,8 \times 10^{-4}$	Schiff ⁸¹
Ativo	2	1.000-10.000	$2,3-26,0 \times 10^{-4}$	$5,2-26,0 \cdot 10^{-4}$	Este trabalho
	5	5.000-10.000	$1,2-4,5 \times 10^{-5}$	$8-22 \times 10^{-5}$	Este trabalho
Passivo	3	420	$2,9 \times 10^{-8}$	$3,08 \times 10^{-7}$	Al-Mayouf ⁷⁸
	7,2	0-2.100	$2,0-2,9 \times 10^{-8}$	$3,2-5,4 \times 10^{-8}$	Al-Mayouf ⁷⁸
	7,2	21.000	$2,7 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-7}$	Al-Mayouf ⁷⁸
	2,5	0	3×10^{-6}	$3,5 \times 10^{-6}$	Schiff ⁸¹
	5,3	0	1×10^{-6}	$1,5 \times 10^{-6}$	Schiff ⁸¹
	5,3	1.000	1×10^{-5}	9×10^{-6}	Schiff ⁸¹
Passivo	2	0	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-8}$	Este trabalho
	5	0	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-8}$	Este trabalho
	5	1.000	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	Este trabalho
	7	0-1.000	$1,4-3 \times 10^{-8}$	$1,3-2,4 \times 10^{-8}$	Este trabalho
	7	5.000	$6,1 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	Este trabalho
	7	10.000	$9,6 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-6}$	Este trabalho

Os valores de densidade de corrente de corrosão que foram obtidos no presente trabalho para o Ti e a liga Ti-6Al-4V para o estado ativo (pH 2) são próximos daqueles reportados por Al-Mayouf⁷⁸ (pH 3) e Schiff⁸¹ (pH 2,5). Já para o estado passivo, há uma boa concordância com os valores de Al-Mayouf⁷⁸, mas os valores obtidos por Schiff⁸¹ são em torno de uma a duas ordens de grandeza superiores (Tabela 14).

Quanto à ordem de resistência à corrosão do Ti e da liga Ti-6Al-4V, o Ti foi mais resistente do que a liga por Al-Mayouf⁷⁸ em condições que levam à depassivação espontânea, enquanto Schiff⁸¹ constatou o contrário (Tabela 14). No entanto, as diferenças entre os

valores de densidade de corrente de corrosão de ambos os materiais são insignificantes. Em nosso trabalho, para pH 2 pouca diferença foi também encontrada. No entanto, para pH 5 e 10.000 ppm F⁻, nossos resultados mostram que o Ti é em torno de 10 vezes mais resistente do que a liga. Apesar de não ter publicado valores de densidade de corrente de corrosão, Nakagawa^{77, 84} também encontrou uma maior resistência à corrosão do Ti em relação à liga Ti-6Al-4V.

Quanto ao comportamento da liga Ti-23Ta, foi mostrada por Souza⁹⁷ sua maior resistência à corrosão em relação ao Ti em soluções de H₂SO₄ (pH em torno de 0) quando no estado espontâneo ativo. Está de acordo com nossos dados, já que para a saliva de pH 2 e 1.000 a 10.000 ppm F⁻, as densidades de corrente de corrosão da liga Ti-23Ta são levemente inferiores às das do Ti.

4.2.3 - Densidade de corrente crítica

As figuras 45 a e b apresentam a evolução das densidades de corrente crítica do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta (medidas nas curvas de polarização que apresentam transição ativo-passivo) em função da concentração de íons fluoretos para o pH 2 e o pH 5.

Há uma tendência de aumento dos valores da densidade de corrente crítica com o aumento da concentração de íons fluoretos, para pH constante, e de redução destes valores com o aumento do pH para uma dada concentração de íons fluoretos.

Este comportamento descreve uma maior dificuldade para passivar os três materiais com o aumento da concentração de íons fluoretos e a diminuição do pH, devido a uma maior agressividade do meio.

Em todas as condições pH/concentração de íons fluoretos para as quais os três materiais são espontaneamente ativos, e considerando os valores das densidades de corrente crítica, a liga Ti-23Ta é o material mais fácil de ser passivado, enquanto a liga Ti-6Al-4V o mais difícil. A tabela 15 compara nossos resultados com dados obtidos por Nakagawa^{77, 83} deduzidos das figuras 17 e 20.

Tabela 15: Comparação dos valores de densidade de corrente crítica i_{crit} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura^{77, 83}

ppm F ⁻	pH	i_{crit} (A/cm ²)		Referência
		Ti	Ti-6Al-4V	
450	3-4	$4,9 \times 10^{-3}$	-	Nakagawa ⁸³
450	4,2	$3,2 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
910	4	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Nakagawa ⁷⁷
2.300	4,9	$3,2 \times 10^{-3}$	-	Nakagawa ⁸³
2.300	5,3	$1,1 \times 10^{-3}$	-	Nakagawa ⁸³
2.300	5,4	$4,3 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
1.000	2	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	Este trabalho
5.000	2	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	Este trabalho
10.000	2	$4,3 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-2}$	Este trabalho
5.000	5	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	Este trabalho
10.000	5	$3,2 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	Este trabalho

Os valores de densidade de corrente crítica obtidos em nosso trabalho são geralmente maiores que aqueles obtidos por Nakagawa^{77, 83}, devido nossas condições ser de modo geral mais agressivas. No entanto, para as condições mais próximas, os valores são da mesma ordem de grandeza. Por exemplo, para 2.300 ppm F⁻, Nakagawa⁸³ achou para pH 4,9 uma densidade de corrente crítica de $3,2 \times 10^{-3}$ A/cm² para o Ti e no presente trabalho para 5.000 ppm e pH 5, o valor foi de $3,0 \times 10^{-3}$ A/cm². Nakagawa⁸³ também observou uma redução da densidade de corrente crítica com o aumento do pH.

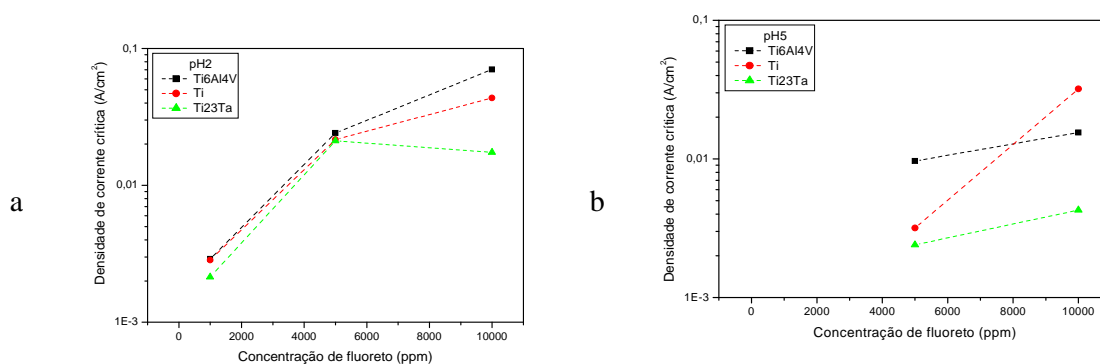


Figura 45: Evolução das densidades de corrente crítica do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para o pH 2 (a) e pH 5 (b).

4.2.4 - Densidade de corrente de passivação

A evolução das densidades de corrente de passivação (medidas a 1 V/ECS) em função da concentração de íons fluoretos e do pH (Figuras 46 a, b e c) é similar à observada para as densidades de corrente de corrosão ((Figuras 44 a, b e c)), a saber:

- a pH constante, há uma tendência geral de aumento dos valores de densidade de corrente de passivação com o aumento da concentração de íons fluoretos para os três materiais;
- fixando a concentração de íons fluoretos a 1.000, 5.000 ou 10.000 ppm F⁻, há diminuição da densidade de corrente de passivação com o aumento do pH;
- já em saliva sem fluoretos, o pH apresenta pouco efeito sobre os valores de densidade de corrente de passivação do Ti e da liga Ti-6Al-4V.

O aumento das densidades de corrente de passivação com o aumento da concentração de íons fluoretos e a diminuição do pH caracteriza uma menor estabilidade do filme passivante. Em saliva de pH 2 contendo de 1.000 a 10.000 ppm F⁻ (estado ativo), há maior estabilidade do filme formado sobre a liga Ti-23Ta (menores valores de densidade de corrente de passivação), estabilidade intermediária do filme sobre o Ti e menor estabilidade do filme sobre a liga Ti-6Al-4V (Figura 46 a). Um aumento das densidades de corrente de corrosão foi observado também nesta seqüência para as mesmas condições (item 4-2-2).

Não se pode estabelecer uma tendência definida de estabilidade dos filmes formados sobre os três materiais para as outras condições experimentais.

A tabela 16 faz uma comparação dos valores de densidade de corrente de passivação obtidos neste trabalho com dados de Huang⁸⁰ e Nakagawa⁸³ deduzidos das figuras 16 e 17.

Os valores obtidos por Huang⁸⁰ para 0 e 1.100 ppm F⁻ e pH 5 são em torno de uma ordem de grandeza maiores do que nossos dados para 0 e 1.000 ppm F⁻ e pH 5. Os outros resultados são mais difíceis de comparação devido a condições pH/concentração de fluoretos significativamente diferentes.

Para o estado espontaneamente passivo, Nakagawa⁸³ encontrou valores de densidade de corrente de passivação do Ti para 450 ppm F⁻ e pH 4,3-5,0 e 2.300 ppm F⁻ e pH 5,5-5,8 entre 1,2 e $5,1 \times 10^{-5}$ A/cm², também uma ordem de grandeza superiores a nossos valores para 1.000 ppm F⁻ e pH 5,0. Para o estado espontaneamente ativo, Nakagawa⁸³ mediu uma

densidade de corrente de passivação do Ti para 450 ppm F⁻ e pH 3,0 de $6,2 \times 10^{-4}$ A/cm², valor bem próxima do nosso valor de $4,9 \times 10^{-4}$ A/cm² para 1.000 ppm F⁻ e pH 2,0.

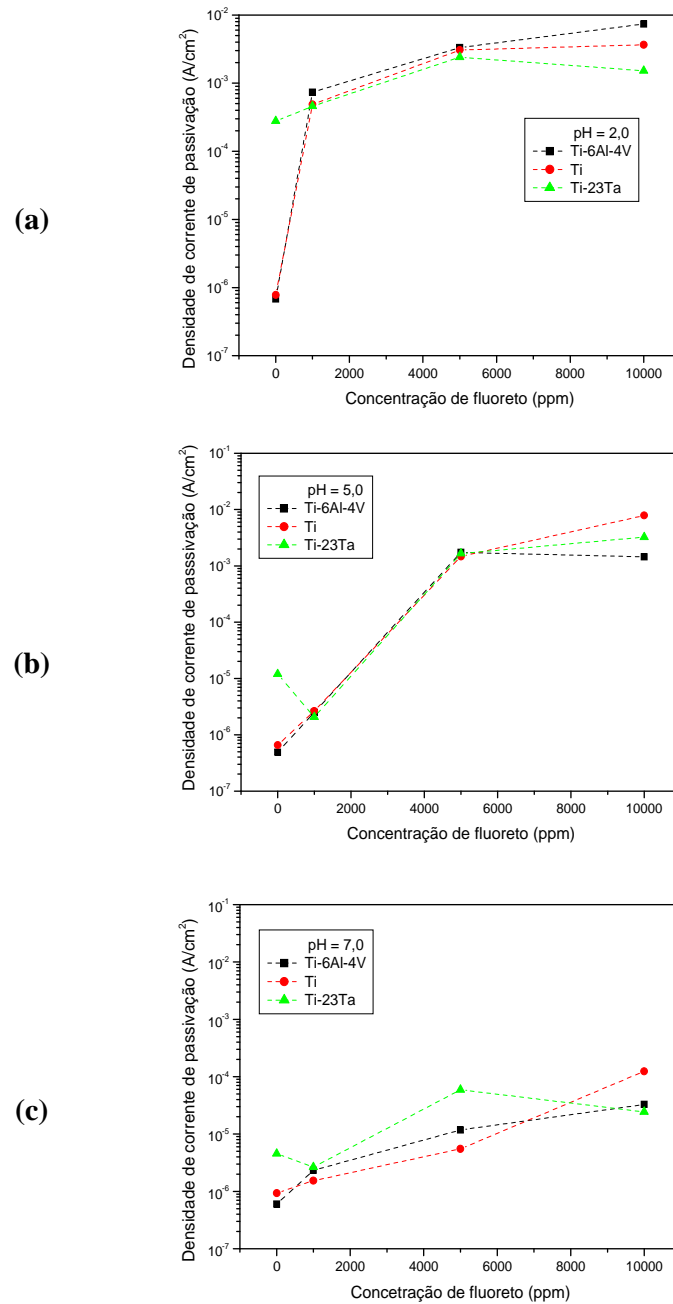


Figura 46: Evolução das densidades de corrente de passivação do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c)

Tabela 16: Comparação dos valores de densidade de corrente de passivação i_{pass} para o Ti e a liga Ti-6Al-4V obtidos neste trabalho com dados da literatura^{80, 83}

Estado	ppm F ⁻	pH	i_{pass} (A/cm ²)		Referência
			Ti	Ti-6Al-4V	
Ativo	450	3,0	$6,2 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
Ativo	450	4,0	$3,5 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
Ativo	450	4,2	$5,6 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	450	4,3	$3,2 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	450	4,5	$2,0 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	450	5,0	$1,2 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Ativo	2.300	4,9	$4,6 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
Ativo	2.300	5,3	$2,0 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
Ativo	2.300	5,4	$1,2 \times 10^{-4}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	2.300	5,5	$5,1 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	2.300	5,8	$3,2 \times 10^{-5}$	-	Nakagawa ⁸³
Passivo	0	5	-	$3,4 \times 10^{-6}$	Huang ⁸⁰
Passivo	450	5	-	$1,1 \times 10^{-5}$	Huang ⁸⁰
Passivo	1.100	5	-	$4,1 \times 10^{-5}$	Huang ⁸⁰
Passivo	0	2 ; 5 ; 7	$6,5-9,3 \times 10^{-7}$	$4,9-6,8 \times 10^{-7}$	Este trabalho
Ativo	1.000	2	$4,9 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-4}$	Este trabalho
Passivo	1.000	5 ; 7	$1,5-2,6 \times 10^{-6}$	$2,3-2,5 \times 10^{-6}$	Este trabalho
Ativo	5.000	2	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	Este trabalho
Ativo	5.000	5	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	Este trabalho
Passivo	5.000	7	$5,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$	Este trabalho
Ativo	10.000	2 ; 5	$3,7-7,9 \times 10^{-3}$	$1,4-7,4 \times 10^{-3}$	Este trabalho
Passivo	10.000	7	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$	Este trabalho

ppm = µg/g (micrograma/grama)

4.2.5 - Resistência de polarização

A evolução da resistência de polarização do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta é mostrada nas figuras 47 a, b e c como uma função da concentração de íons fluoretos e pH 2, pH 5 e pH 7, respectivamente. Conforme esperado, a resistência de polarização evolui, em função da concentração de íons fluoretos e do pH, de maneira oposta à densidade de corrente de corrosão, já que a densidade de corrente de corrosão é inversamente proporcional à resistência de polarização. De fato, observa-se que:

- a pH constante, há uma tendência geral de diminuição da resistência de polarização com o aumento da concentração de íons fluoretos para os três materiais.
- fixando a concentração de íons fluoretos, há também uma tendência de aumento da resistência de polarização com o aumento do pH.

Nas condições de comportamento ativo espontâneo, os valores de resistência de polarização estão na faixa de 2 a 4 $\Omega \text{ cm}^2$ para pH 2 e 5.000 e 10.000 ppm F^- , de 18 a 24 $\Omega \text{ cm}^2$ para pH 2 e 1.000 ppm F^- e de 10^2 a $3.10^3 \Omega \text{ cm}^2$ para pH5 e 5.000 e 10.000ppm F^- . Já para o estado passivo espontâneo, os valores de resistência de polarização são em geral várias ordens de grandeza maiores dependendo das condições de pH e concentração de íons fluoretos, e se estendem de 3×10^3 a $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$.

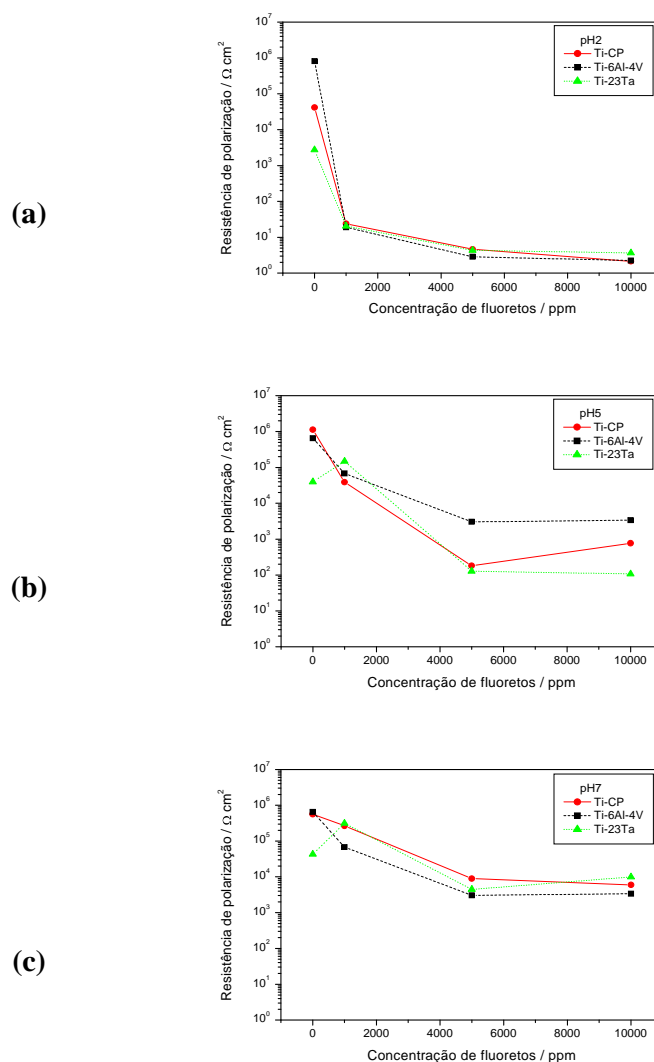


Figura 47: Evolução da resistência de polarização do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em função da concentração de fluoretos para pH2 (a), pH5 (b) e pH7 (c)

4.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

A figura 48 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta no potencial de corrosão em saliva artificial de diversos pH e concentração de fluoretos. Os diagramas de Bode correspondentes são mostrados nas figuras 49 e 50.

Nas soluções onde os três materiais são espontaneamente passivos (0 ppm F⁻ e pH 5; 1.000 ppm F⁻ e pH 5; 1.000 ppm F⁻ e pH 7), os diagramas de Nyquist apresentam semicírculos capacitivos incompletos com altos valores no diâmetro indicando alta resistência à corrosão. Comparando os diagramas relativos a pH 5, o aumento da concentração de fluoretos de 0 para 1.000 ppm F⁻ reduz o diâmetro dos semicírculos. Isso confirma a redução da resistência à corrosão com a adição de íons fluoretos, já apontada no estudo potenciodinâmico. Similarmente, para a saliva contendo 1.000 ppm F⁻, a diminuição do pH de 7 para 5 provoca uma diminuição do diâmetro dos semicírculos, confirmando também a redução da resistência à corrosão.

Para as condições 5.000 ppm F⁻ e pH 5 e 1.000 ppm F⁻ e pH 2, para as quais os materiais são espontaneamente ativos, os diagramas de Nyquist apresentam um ou dois semicírculos capacitivos de diâmetros ainda menores, atestando da baixa resistência à corrosão dos três materiais em saliva com alto teor de fluoretos e/ou baixo pH, fato já mostrado nos ensaios potenciodinâmicos.

Diagramas de Nyquist bastante parecidos aos apresentados na figura 48 foram obtidos por Al-Mayouf⁷⁸ em saliva artificial de pH 3 (estado ativo) e pH 7,2 (estado passivo) contendo 0,01M NaF.

Os diagramas de Bode do Módulo de Z versus Freqüência na figura 49 permitem visualizar melhor que os valores de impedância (ou seja, a resistência à corrosão dos materiais) versus pH-teor de fluoretos aumentam na seguinte ordem:

1.000 ppm e pH2 < 5.000 ppm e pH5 < 1.000 ppm e pH5 < 1.000 ppm e pH7 0 = ppm e pH5

Vários modelos de circuito elétrico equivalente foram empregados para descrever o comportamento do Ti e de suas ligas em soluções aquosas (Ibris⁷⁹, Shukla⁸⁷, González⁸⁹, Popa⁹⁰, Yu¹¹⁰, Aziz-Kerrzo¹¹¹, Pan¹¹², entre os quais se destacam os dois circuitos apresentados na figura 51). O primeiro circuito (Figura 51a) foi usado por Shukla⁸⁷, González⁸⁹ e Popa⁹⁰ para descrever a presença de um filme passivo compacto. Popa⁹⁰, González⁸⁹, Aziz-Kerrzo¹¹¹ e Pan¹¹² usaram o segundo modelo para descrever a existência

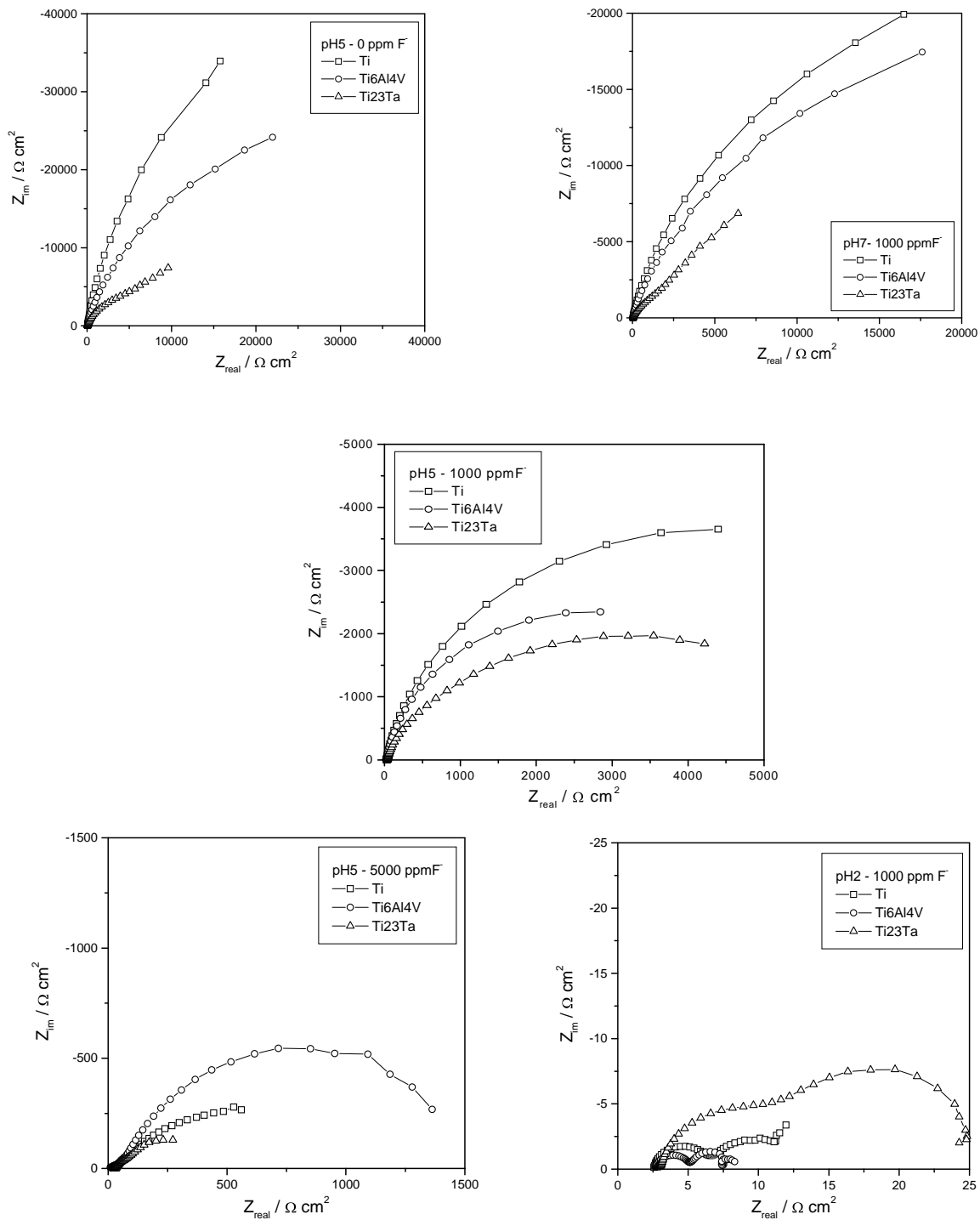


Figura 48: Diagramas de Nyquist para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons fluoretos

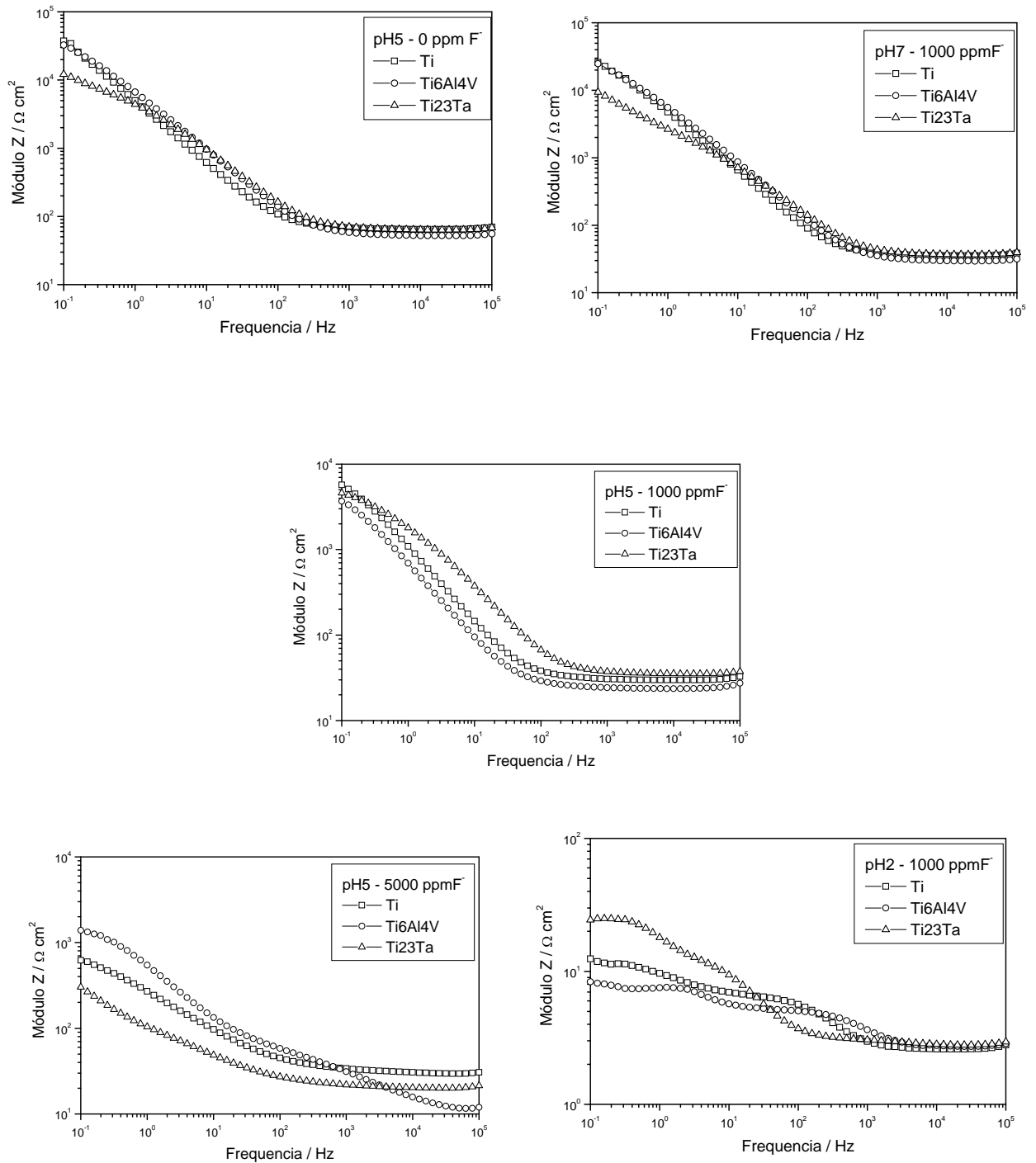


Figura 49: Diagramas de Bode (Módulo de Z versus Frequência) para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons fluoretos

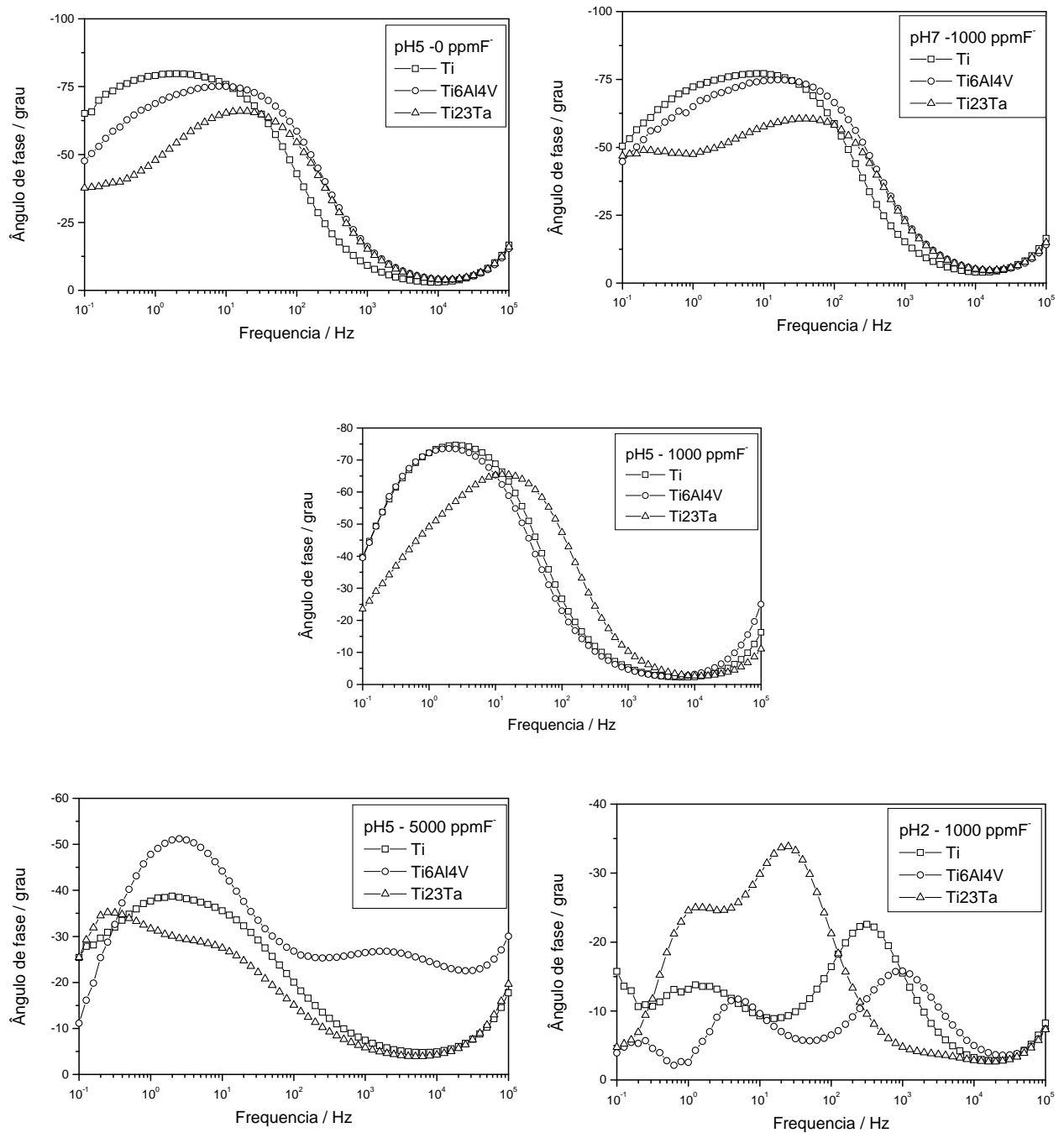


Figura 50: Diagramas de Bode (Ângulo de fase versus Frequência) para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta em saliva artificial de diversos pH e teor de íons fluoretos

de um filme passivo poroso. O segundo modelo é também usualmente empregado para descrever o comportamento de materiais metálicos revestidos (por exemplo, por camadas de conversão ou tintas).

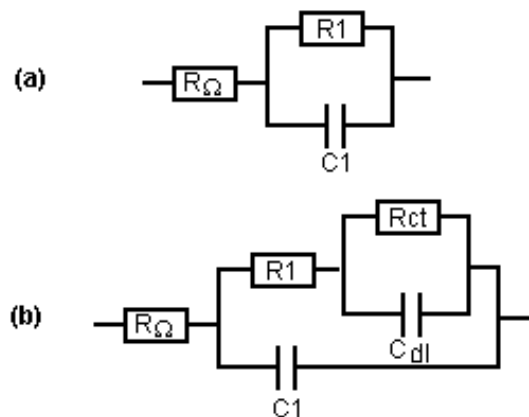


Figura 51: Modelos de circuito equivalente para descrever o comportamento do sistema Ti/Ligas-saliva: (a) Modelo 1 de filme passivo compacto e (b) Modelo 2 de filme passivo poroso, onde:

R_1 = resistência do filme C_1 = capacitância do filme
 R_{ct} = resistência de transferência de carga C_{dl} = capacitância da dupla camada
 R_{Ω} = resistência do eletrólito

Nos ajustes dos dados experimentais com os modelos, foram usados elementos de fase constante CPE no lugar de capacitâncias C . Essa prática é muito comum quando os filmes ou interface metal/solução não apresentam um comportamento capacitivo ideal, devido à distribuição não uniforme de corrente, decorrente de rugosidade superficial ou homogeneidade, por exemplo. A impedância de um CPE é dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^n C}$$

onde C é a capacitância, ω a frequência angular ($2\pi f$) e n é relacionado à distribuição não uniforme de corrente ($n=1$ para um capacitor ideal).

A figura 52 mostra a título de exemplo os ajustes obtidos usando os dois modelos para as duas situações: Ti-6Al-4V em saliva de pH 5 e 0 ppm F⁻ (comportamento passivo) e Ti-23Ta em saliva de pH 2 e 1.000 ppm F⁻ (comportamento ativo).

Observa-se que a utilização do segundo modelo foi bem mais sucedida para ajustar os dados experimentais. Isso é particularmente evidente nos diagramas de Nyquist e nos diagramas de Bode Φ -log f. O mesmo foi também observado para as outras curvas das figuras 48, 49 e 50.

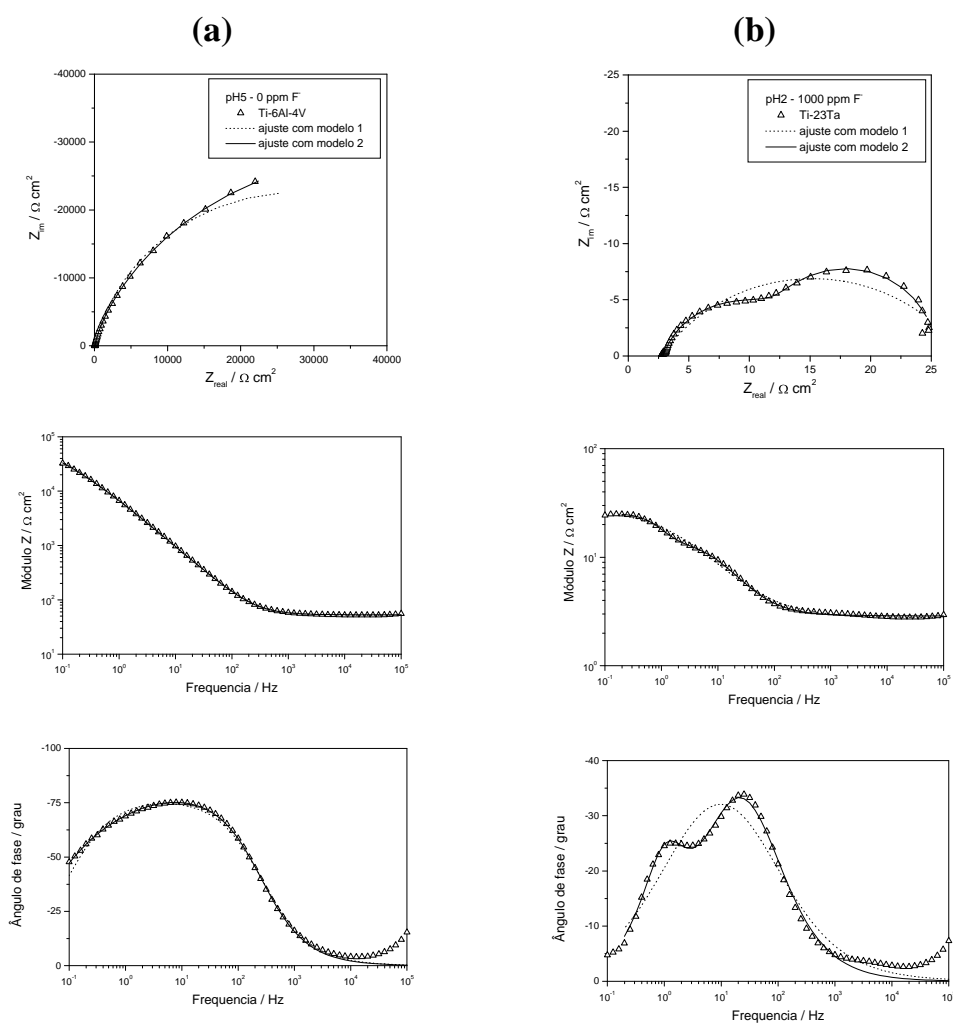


Figura 52: Diagramas de impedância ajustados com os modelos 1 e 2 de circuito elétrico equivalente representados na figura 51 Ti-6Al-4V para pH 5 e 0 ppm F⁻ ;

(b) Ti-23Ta para pH 2 e 1.000 ppm F⁻

Estão representados na tabela 17 os valores de R_1 , C_1 , R_{ct} , C_{dl} , n e R_{Ω} deduzidos dos ajustes da figura 52 usando o modelo 2. Foram também postos os dados relativos à liga Ti-6Al-4V para pH 2 e 1.000 ppm F^- e à liga Ti-23Ta para pH 5 e 0 ppm F^- , para comparação.

Tabela 17: Valores de R_1 , C_1 , R_{ct} , C_{dl} , n e R_{Ω} deduzidos do ajuste dos dados experimentais de impedância pelo modelo 2 para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta nas condições pH2 e 1.000 ppm F^- e pH5 e 0 ppm F^-

	Ti-6Al-4V		Ti-23Ta	
	pH 2 – 1.000 ppm F^-	pH 5 - 0 ppm F^-	pH 2 – 1.000 ppm F^-	pH 5 - 0 ppm F^-
$R_{\Omega} / \Omega \text{ cm}^2$	2,621	52,75	2,876	63,65
$C_1 / F \text{ cm}^{-2}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-5}$
n	0,868	0,892	0,809	0,860
$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	2,575	21.523	13,030	5.403
$C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-4}$
n	0,953	0,611	1,093	0,546
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	2,727	60.698	9,995	62.324

Pode-se notar que a resistência de transferência de carga R_{ct} de ambos materiais, que é associada à resistência à corrosão, é bem menor para as ligas no estado ativo (pH 2 e 1000 ppm F^-) do que passivo (pH 5 e 0 ppm F^-), o que evidencia altas taxas de corrosão. A baixa resistência R_1 e mais alta capacitância C_1 dos filmes presentes sobre as duas ligas, quando no estado ativo, podem ser atribuídas à alta porosidade e/ou baixa espessura dos filmes, resultantes da alta intensidade do processo corrosivo.

Os valores da capacitância do filme C1 para a condição passiva (pH 5 e 0 ppm F), $2,59 \times 10^{-5}$ e $2,87 \times 10^{-5}$ F cm⁻² para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta respectivamente, são próximos dos valores de capacitância de filme reportados para o Ti e ligas Ti-Al-V no estado passivo em soluções de Ringer (González⁸⁹, Popa⁹⁰) e de Hanks (Shukla⁸⁷), e em saliva artificial (Al-Mayouf⁷⁸), na faixa de 1×10^{-5} e 5×10^{-5} F cm⁻².

Os valores de resistência dos filmes R1 formados sobre o Ti e ligas Ti-Al-V para a condição passiva relatados na literatura variam muito em função do meio. Popa⁹⁰ em solução de Ringer e Shukla⁸⁷ em solução de Hanks acharam resistências dos filmes para o Ti e ligas Ti-Al-V que vão de 2×10^5 e $3,3 \times 10^6$ Ω cm². Já, Al-Mayouf⁷⁸ encontrou valores de $1,8 \times 10^3$ a $5,2 \times 10^5$ Ω cm² e de $8,5 \times 10^3$ a $1,8 \times 10^4$ Ω cm² para o Ti e a liga Ti-6Al-4V respectivamente, em saliva artificial de pH 7,2 contendo diferentes teores de íons fluoretos. O valor de R1 reportado na tabela 17 para a liga Ti-6Al-4V na condição passiva (pH 5 - 0 ppmF), $2,1 \times 10^4$ Ω cm², está próximo dos valores reportados por Al-Mayouf⁷⁸.

Em saliva artificial de pH 3 contendo 420 ppm F, condição de estado espontaneamente ativo, Al-Mayouf⁷⁸ obteve valores de resistência do filme R1 de 70 e 80 Ω cm² para o Ti e a liga Ti-6Al-4V, respectivamente. Na mesma condição, este autor reporta valores da capacitância do filme C1 de $2,54 \times 10^{-4}$ e $1,85 \times 10^{-4}$ F cm⁻² para o Ti e a liga Ti-6Al-4V, respectivamente. Os valores de R1 reportados na tabela 17 para o estado ativo (pH 2 e 1.000 ppm F) são menores que aqueles obtidos por Al-Mayouf⁷⁸ para pH 3 e 420 ppm F, mas podem ser considerados de acordo, visto que nossa solução é mais agressiva (menor pH e maior teor de fluoretos). O valor C1 para a liga Ti-6Al-4V em saliva de pH 2 e 1.000 ppmF, $3,0 \times 10^{-4}$ F cm⁻², é muito próximo do valor obtido por Al-Mayouf⁷⁸ em saliva de pH 3 e 420 ppm F, $1,85 \times 10^{-4}$ F cm⁻².

A figura 52 mostra os valores de R_{ct} deduzidos do ajuste dos dados de impedância com o modelo 2, bem como os valores de R_p obtidos pela técnica de polarização linear nas mesmas condições, já apresentados no item 4-2-5-.

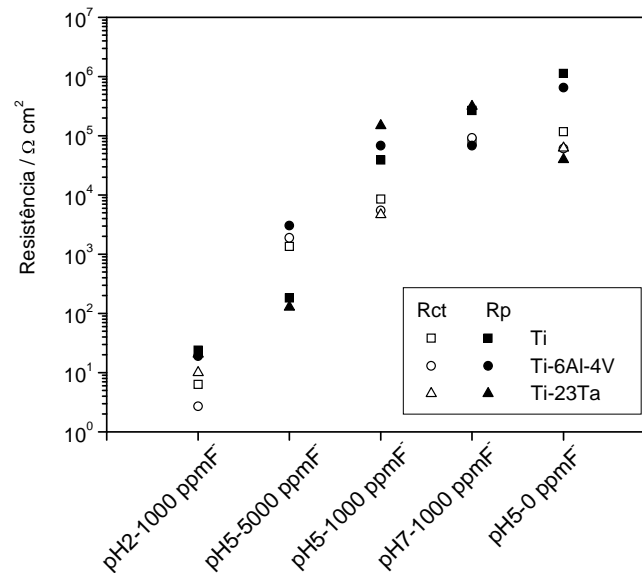


Figura 53: Comparação dos valores de R_p obtidos pela técnica de polarização linear e de R_{ct} obtidos do ajuste das medidas de impedância

Tanto os valores de R_{ct} quanto de R_p mostram que a ordem crescente de resistência à corrosão dos materiais, considerando as condições pH-teor de fluoretos investigadas, é:

1.000 ppm e pH 2 < 5.000 ppm e pH 5 < 1.000 ppm e pH 5 < 1.000 ppm e pH7 = 0 ppm e pH5

Há uma concordância que pode ser considerada boa entre os valores de R_p e de R_{ct} medidos, com diferença, na grande maioria das condições, inferior a uma ordem de grandeza.

4.4 - Ensaio por imersão

Ensaio por imersão do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta foram realizados em saliva artificial contendo 1.000 ppm F^- e de pH 2 e 7 durante 2 e 7 dias, respectivamente. As amostras foram previamente lixadas com papel abrasivo e em seguida polidas usando uma suspensão de sílica.

As figuras 54, 55 e 56 mostram a morfologia superficial do Ti e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta antes e depois dos ensaios.

Não se observa diferença entre a morfologia superficial dos materiais após o ensaio em saliva de pH 7 contendo 1.000 ppm F⁻ e aquela antes do ensaio. Todas as superfícies continuam lisas, com o aspecto espelhado original. Não foram observados indícios de corrosão localizada. Não foi detectada também variação de massa das amostras durante o ensaio e não se observou diferença entre os espectros EDS das amostras ensaiadas e não ensaiadas. Huang²³ mostrou usando análise química por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) que após imersão do Ti em solução 1%NaCl-0,01%NaF de pH 6 onde o Ti tinha se revelado passivo a partir de ensaios eletroquímicos, só havia a presença de TiO₂ na superfície da amostra. O mesmo autor (Huang⁸⁰) obteve o mesmo resultado com a liga Ti-6Al-4V em saliva de pH 5 sem fluoretos.

Estas constatações obtidas do ensaio de imersão na saliva de pH 7 contendo 1.000 ppm F⁻ confirmam o estado passivo dos três materiais neste meio, conforme revelado pelo estudo eletroquímico.

Já a superfície dos materiais após o ensaio em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ se tornou muito rugosa, indicando uma corrosão generalizada intensa. A estrutura metalográfica dos materiais foi revelada durante o ensaio e aparece nitidamente nas figura 54c, 55c e 56c.

As taxas de corrosão calculadas a partir das medidas de variação de massa das amostras durante o ensaio foram de $5,97 \times 10^{-4}$, $9,74 \times 10^{-4}$ e $4,14 \times 10^{-4}$ g cm⁻² h⁻¹ para o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta, respectivamente. De maneira simplificada usando a lei de Faraday, as densidades de corrente de corrosão correspondentes podem ser estimadas considerando que a corrosão dos três materiais leva principalmente à formação de íons do Ti de valência +4. Os valores obtidos deste cálculo foram $1,33 \times 10^{-3}$ A cm⁻² para Ti, $2,18 \times 10^{-3}$ A cm⁻² para Ti-6Al-4V e $0,92 \times 10^{-3}$ A cm⁻² para Ti-23Ta. Estes valores são maiores (fator de 4 a 6) do que aqueles determinados a partir das curvas de polarização obtidos nas mesmas condições, já reportados na figura 38a, a saber, $2,31 \times 10^{-4}$ A cm⁻² para Ti, $5,19 \times 10^{-4}$ A cm⁻² para Ti-6Al-4V e $1,90 \times 10^{-4}$ A cm⁻² para Ti-23Ta. No entanto, como deduzido anteriormente dos dados eletroquímicos para as condições mais agressivas, a ordem crescente de resistência à corrosão obtida dos ensaios de perda de massa em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ é: Ti-6Al-4V < Ti < Ti-23Ta

As morfologias superficiais observadas após os testes e as altas taxas de corrosão medidas confirmam que os três materiais estão no estado ativo na saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻, conforme revelado pelo estudo eletroquímico.

Não se observou também diferença entre os espectros EDS das amostras ensaiadas em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ e não ensaiadas. Ao contrário, Huang²³ identificou por análise EDS do Ti após imersão em 1%NaCl-1%NaF de pH 6 (condição de estado ativo para o Ti), a presença dos elementos Na e F além de Ti. Huang²³ no mesmo estudo identificou por análise XPS o produto de corrosão Na₂TiF₆. O mesmo composto foi também encontrado por Huang⁸⁰ após imersão da liga Ti-6Al-4V em saliva de pH 5 contendo 0,1% NaF (condição de estado ativo para a liga).

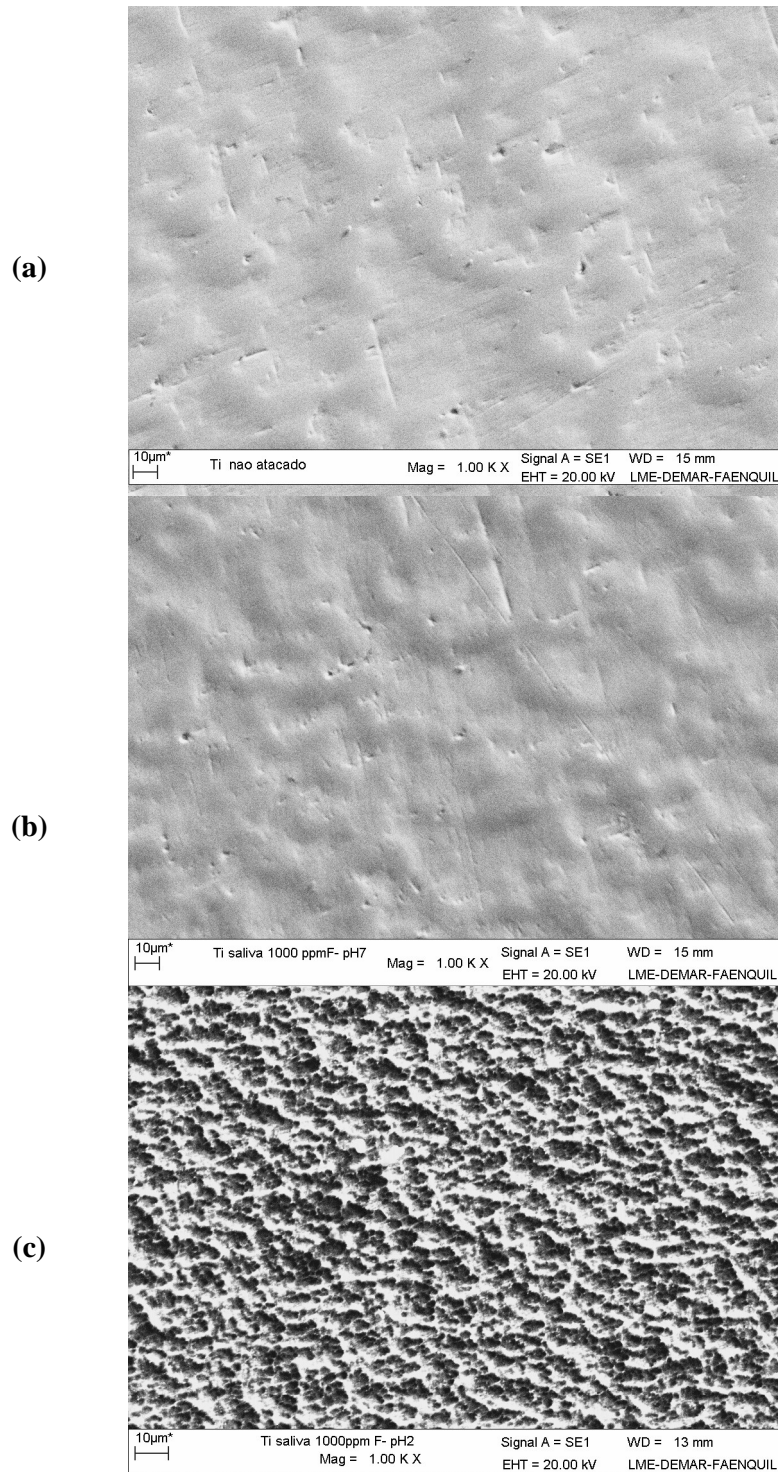


Figura 54: Imagens por MEV do Ti (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH 7 contendo 1.000 ppm F⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ por 2 dias.

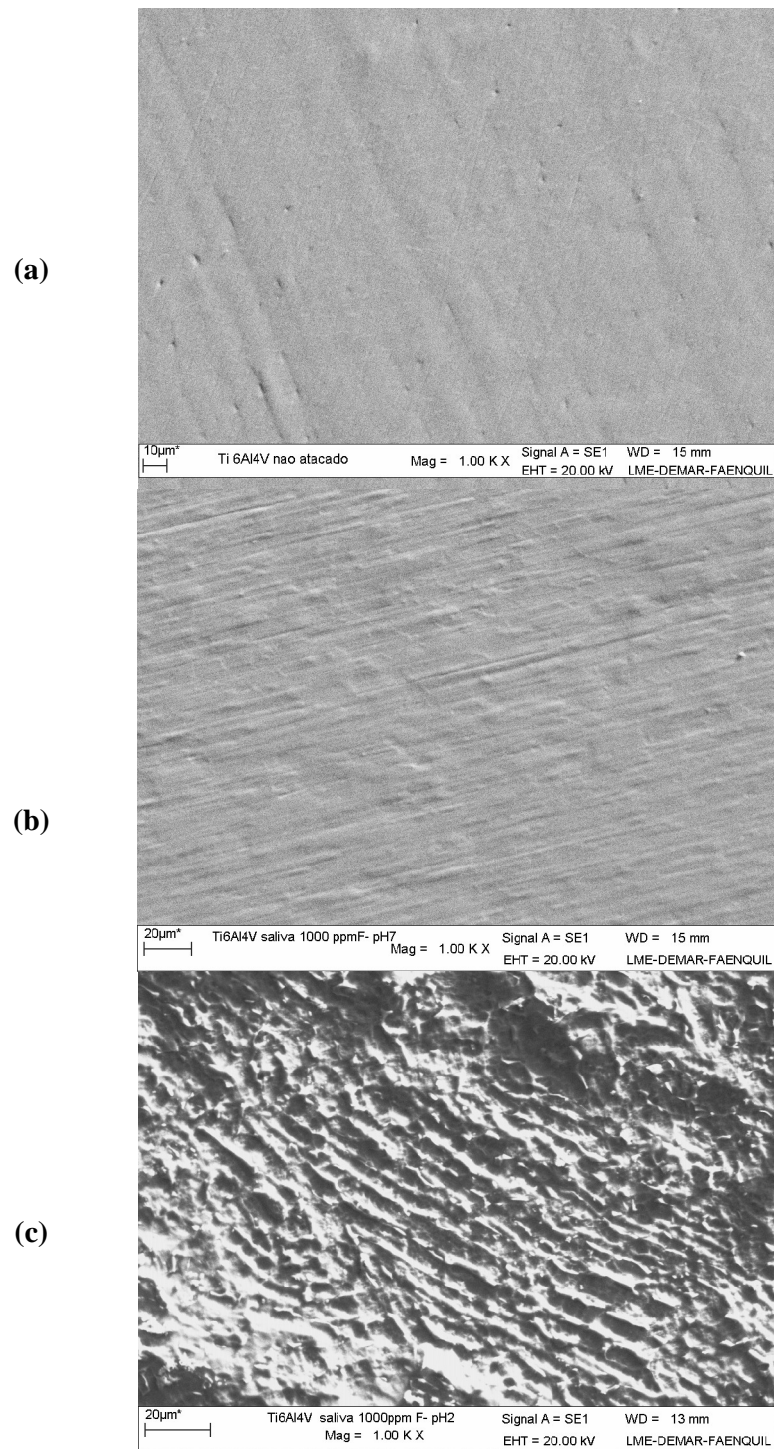
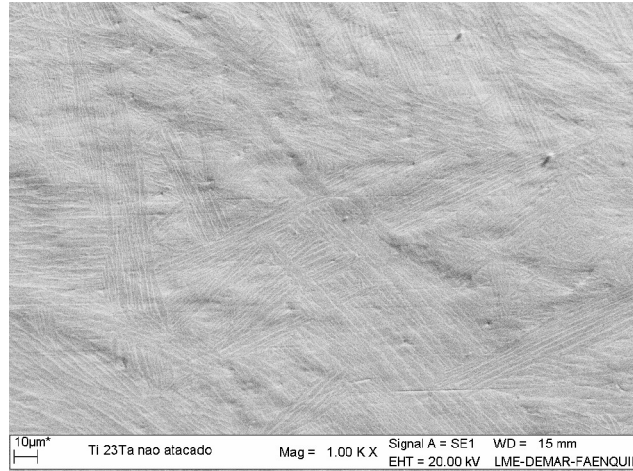
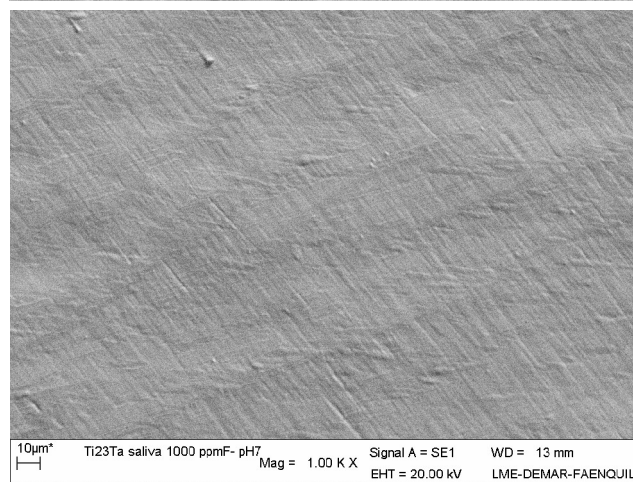


Figura 55: Imagens por MEV da liga Ti-6Al-4V (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH 7 contendo 1.000 ppm F⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ por 2 dias.

(a)



(b)



(c)

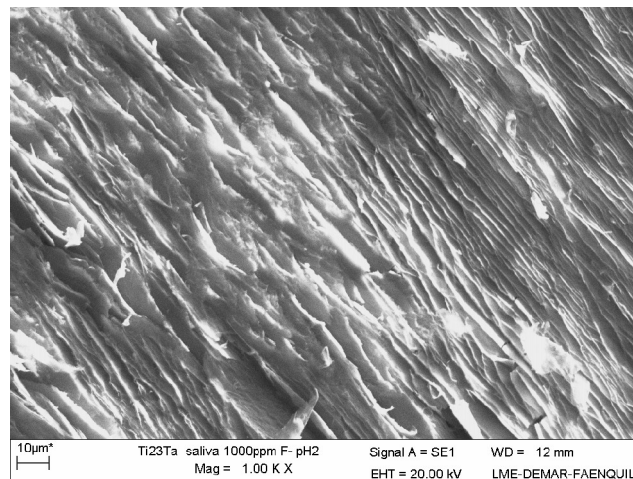


Figura 56: Imagens por MEV da liga Ti-23Ta (a) antes da imersão, (b) após imersão em saliva de pH7 contendo 1.000 ppm F⁻ por 7 dias e (c) após imersão em saliva de pH 2 contendo 1.000 ppm F⁻ por 2 dias.

5 - Conclusões

Através de medidas de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica foi observado que o Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta podem apresentar um comportamento espontaneamente ativo ou passivo em saliva artificial (solução de Fusayama) dependendo do pH e da concentração de íons fluoretos adicionados. Foi mostrado que existe uma correlação definida entre pH e concentração de íons fluoretos que condiciona o comportamento observado.

O comportamento ativo espontâneo foi observado para pH 2 e concentração de 1.000, 5.000 e 10.000 ppm F⁻ e para pH 5 e concentração de 5.000 e 10.000 ppm F⁻.

O comportamento passivo espontâneo foi observado para as demais condições, a saber: pH 2 em ausência de fluoretos, pH 5 sem fluoretos e 1.000 ppm F⁻, pH 7 em ausência de fluoretos e concentração de 1.000, 5.000 e 10.000 ppm F⁻.

Portanto, meio ácido e presença de certa quantidade de fluoretos (que depende do pH) são condições favoráveis a depassivação dos materiais.

Observou-se que há um aumento da densidade de corrente de corrosão com o aumento da concentração de íons fluoretos, independentemente do pH, enquanto para uma concentração fixa de íons fluoreto, notou-se uma tendência de diminuição da densidade de corrente de corrosão à medida que o pH aumenta. A resistência de polarização evoluiu de maneira oposta em função do pH e da concentração de íons fluoretos, como esperado.

Foi mostrado que um aumento da concentração de íons fluoretos e diminuição do pH dificultam a passivação dos materiais quando no estado ativo espontâneo (aumento da densidade de corrente crítica) e diminui a estabilidade do filme passivante (aumento da densidade de corrente de passivação).

Medidas de impedância realizadas em algumas condições pH/teor de fluoretos confirmaram os resultados obtidos no estudo potenciodinâmico quanto ao efeito do pH e da concentração dos íons fluoretos sobre a resistência à corrosão dos três materiais

O Ti e as ligas Ti-6Al-4V e Ti-23Ta apresentaram um comportamento similar em condições idênticas de pH e concentração de íons fluoretos. Exceto nas condições mais drásticas do meio (pH 2 e 1.000 a 10.000 ppm F⁻) para as quais a liga Ti-23Ta se mostrou o material mais resistente e a liga Ti-6Al-4V o menos resistente, não pôde se estabelecer uma classificação de resistência à corrosão dos três materiais nas outras condições.

6 - Referências

-
- ¹ BOSCHI, A.O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? CIM Biblioteca ABM , SP, 2001.
- ² ALCÂNTARA, E.P.S.K. Biomateriais. In: V CONGRESSO REGIONAL DOS ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA, Lorena-SP, 1997.
- ³ COVINGTON, L. R.; SCHUTZ, R. W. Corrosion Resistance of Titanium, *Timet Division/TMCA Brochure*, (sem data).
- ⁴ BOMBERGER, H.B. In industrial Applications of Ti and Zr-Third. In: CONFERENCE – ASTM – (1984), p. 143-158.
- ⁵ SCHUTZ, R.W.;COVINGTON L.C. Effect of oxide-films on the corrosion-resistance of titanium. *Corrosion*, v.37, n.10, p.585-591, 1981.
- ⁶ HEFNY, M.M.;ALLAH,A.G.G.;SALIH, S.A.;BASIOUNY M.S. Nature of the corrosion reaction at the anodic oxide film on titanium in HCl. *Corrosion*, v.40 n.5, p.245-249, 1984.
- ⁷ BASIOUNY, M.S.El.;MAZHAR, A.A. Electrochemical-behavior of passive layers on titanium. *Corrosion*, v.38, n.5, p.237-240, 1982.
- ⁸ ALLAH, A.G.G.;MAZHAR, A.A.;BASIOUNY, M.S.EL. Impedance properties of the passive layer on a titanium electrode in a phosphoric-acid electrolyte. *Corrosion*, v.42, n.12, p.740-744, 1986.
- ⁹ ZITTER, H.;PLENK, H. The electrochemical-behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. *J. Biomed. Mater.Res.* v.21, n.7, p.881-896, 1987.
- ¹⁰ ASSAD, M.;LEMIEUX, N.;RIVARD, C.H.;Yahia, L.H. Comparative in vitro biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: genotoxicity and atomic absorption evaluation. *Biomed. Mater.Eng.*, v.9, n.1, p.1-12, 1999.
- ¹¹ STRIETZEL, A.;HOSCH, A.;KALBFLEISCH, H.;BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials*, v.19, n.16, p.1495-1499, 1998.
- ¹² RAETZER-SCHEIBE, H.J. *Corrosion*, 1978. 34. p. 437-442.
- ¹³ CASILLAS, N.; CHARLEBOIS, S.; SMYRL, W.H. Pitting corrosion of titanium. *J. Electrochem. Soc.*, v.141, n.3, p.636-642, 1994
- ¹⁴ BOERE,G. Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J. Appl. Biomater.*, v.6, n.4, p.283-288, 1995.
- ¹⁵ JOHANSSON, B.I.;BERGMAN, B. Corrosion of titanium and amalgam couples - effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures. *J. Dent. Mater.*, v.11, n.1, p.41-46, 1995.

-
- ¹⁶ NAKAGAWA, M.;MATSUYA, S.;SHIRAISHI, T.;OHTA, M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J. Dent.Res.*, v.78, n.9, p.1568-1572, 1999.
- ¹⁷ PROBSTER, L.; LIN, W.;HUTTERMANN, H. Implants. *Int. J. Oral Maxillofac.*, v.7, p. 390-394, 1992
- ¹⁸ RECLARU, L.; MEYER,J. M. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials*, v.19, n.1-3, p.85-92, 1998.
- ¹⁹ SIIRILA, H.S.; KONONEN, M. Implants. *Int. J. Oral Maxillofac.*, v6, p. 50-54, 1991
- ²⁰ THOMAS, D.E.;BOMERGER, H.B. The effect of chlorides and fluorides on titanium-alloys in simulated scrubber environments. *Mater. Perform*, v.22, n.11, p.29-36, 1983.
- ²¹ TOUMELIN-CHEMLA, F.;ROUELLE, F.;BURDAIRON, G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J. Dent.*, v.24, n.1-2, p.109-115, 1996.
- ²² MALE, L.F.M.; CORTIZO, M.C. Electrochemical behaviour of titanium in fluoride-containing saliva. *J. Appl. Eletrochem.*, v.30, n.1, p.95-100, 2000.
- ²³ HUANG, H.H. Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Biomaterials*, v.23, n.1, p.59-63, 2002.
- ²⁴ SCHIFF, N.;GROSGOGEST, B.;LISSAC, M.;DALARD, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, v.23, n.9, p.1995-2002, 2002.
- ²⁵ EDGAR,W.M.;COCKBURN, M.A.;JENKINS, G.N. Uptake of fluoride and its inhibitory effects in oral microorganisms in culture. *Arch. Oral. Biol.*, v.26, n.7, p.615-623, 1981.
- ²⁶ BOWDEN,G.H.W.; HAMILTON, I.R. Competition between streptococcus-mutans and lactobacillus-casei in mixed continuous culture. *Oral Microbiol. Immunol.*, v.4, n.2, p.57-64, 1989.
- ²⁷ TRILLO,E.A.;ORTIZ, C.;DICKERSON, P.;VILLA, R.;STAFFORD, S.W.;MURR, L.E. Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys. *J. Mater. Sc. – Mater. In Medicine*, v.12, n.4, p.283-292, 2001.
- ²⁸ LUDWIGSON, D.C. Requirements for metallic surgical implants and prosthetic devices. *Metals Engineering Quarterly*, v.5, n.3, p.1-, 1965.
- ²⁹ BOTHE, R.T.; BEATON, L.E; DAVENPORT, H.A. Reaction of boné to multiple metallicimplants. *Sugergy, Gynecology and Obstetrics*, v.71, p. 598-602. 1940.
- ³⁰ LEVENTHAL, G.S. Titanium, a metal for surgery. *Journal of boné and Joint Surgery*, v.33A, n.2, p.473-474, 1951.

-
- ³¹ LAING, P.G.; FERGUSON, A.B.; HODGE, E.F. *Biomedical Materials Research*, v.1, p.135-, 1967.
- ³² RHINELANDER, F.W. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.1, p.135-, 1967.
- ³³ HOCHMAN, R.; MARECK, M. In vivo evaluation of mechanical and corrosion characteristics of titanium and Ti-6-4 ELI. In: MATCOM, 1974, Detroit. Proceedings...Detroit: ASM/AIME, 1974.
- ³⁴ HILLE, G.H. Titanium for surgical implants. *Journal of Materials*, v.1, n.2, p.373-, 1966.
- ³⁵ WILLIAMS, D.F.; MEACHIM, G. Combined metallurgical and histological study of tissue-prosthesis interactions in orthopedic patients. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.8, n.3, p.1-9, 1974.
- ³⁶ LAING, P.G. Tissue reaction to biomaterials. In: SYMPOSIUM ON RETRIEVAL AND ANALYSIS OF ORTHOPEDIC IMPLANTS, 1977, Gaithersburg, Md. Washington: National Bureau of Standards, 1977. p.31- (Special Publication, 472).
- ³⁷ JOHANSSON, C.B.; ALBREKTSSON, T.; ERICSON, L.E.; THOMSEN, P. A Quantitative comparison of the cell response to commercially pure titanium and Ti6Al4V implants in the abdominal walls of rats. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.3, p.126-136, 1992.
- ³⁸ WILLIAMS, D.F. *Biocompatibility of clinical implant materials*. London: CRC Press, 1972.v1.
- ³⁹ OSAKA TITANIUM. *Titanium sponge*. Amagasaki, 1961.
- ⁴⁰ BANNON, B.P.; MILD, E.E. Titanium alloys for biomaterial application: an overview. In: LUCKEY, H.A., KUBLI Jr., F. Eds.). Titanium alloys in surgical implants. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials, 1983. p.7-15. (ASTM.STP,796).
- ⁴¹ BREME, J. Titanium and titanium alloys, biomedical of preference. *Revue de Metallurgie, Mémoires et Études Scientifiques*. p.625-637, 1989.
- ⁴² HEIMKE, G.; SCHULTE, W.; DHOEDT, B.; GRISS, P.; BUSING, C. M.; STOCK, D. The influence of fine surface-structures on the osseo-integration of implants. *International Journal of Artificial Organs*, v.5, n.3, p.207-212, 1982.
- ⁴³ SMITH, G.K.; BLACK, J. Models for systemic effects of metallic implants. In: Symposium on retrieval and analysis of orthopedic implants, Proceedings, NBS Special Publication, Gaithersburg: National Bureau Standards, v.472, p.23-30, 1976.
- ⁴⁴ FERRAZ, O.L.M. Questinamentos judiciais e a proteção contra o paciente: Um sofisma a ser corrigido pelo gerenciamento de riscos. *Revista Bioética do Conselho Federal de Medicina*, v.5, n.1, 1997. Disponível em <<http://www.cfm.org.br/revista/bio1v5/questiona.html>>. Acesso em: jun. 2001.

-
- ⁴⁵ WILLIAMS, D.F. A review of metallurgical failure models in orthopedic implants. In: Symposium on retrieval and analysis of orthopedic implants, Proceedings, NBS Special Publication, Gaithersburg: *National Bureau of Standards*, v.472, p.11-21, 1976.
- ⁴⁶ RAND-SCIENCE AND TECHNOLOGY POLICY INSTITUTE. Biomaterials Availability: Potential Effects on Medical Innovation and Health Care, 2000. Disponível em: <<http://www.rand.org/publications/ip/ip194/ip194.pdf>>. Acesso em jun. 2001.
- ⁴⁷ LEMON, T.T. Legal aspects of device retrieval. In: Symposium on retrieval and analysis of orthopedic implants, Proceedings, NBS Special Publication, Maryland: *National Bureau of Standards*, v.472, p. 73-80, 1997.
- ⁴⁸ BLACK, J. Implant retrieval: Problems and opportunities. In: Symposium on retrieval and analysis of orthopedic implants, Proceedings, *NBS Special Publications*, v.472, pp. 81-102, 1976. Gaithersburg: National Bureau Standards.
- ⁴⁹ DORA, A.; LAW, F.C.; ALLEN, M.J.; RUSHTON, N. Neoplastic transformation of cells by soluble but not particulate forms of metals in orthopedic implants. *Biomaterials*, v.9. p.751-759, 1998.
- ⁵⁰ AZEVEDO, C. R. F.; HIPPER, JR. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. *Cad. Saúde Pública*, vol.18, n 5, p.1347-1358, 2002.
- ⁵¹ SUS (Sistema Único de Saúde), 2001. Informações de Saúde: Procedimentos Hospitalares do SUS por Local de Internação. Conteúdo: órtese e Prótese. Disponível em: <<http://www.datasus.gov.br>>. Acesso em jun. 2001.
- ⁵² HEALTH INDUSTRY MANUFACTURERS' ASSOCIATION (HIMA), Daily, Feb. 1992.
- ⁵³ BIOMEDICAL BUSINESS INTERNATIONAL, p.46, 1992.
- ⁵⁴ U.S INDUSTRIAL OUTLOOK, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, INTERNATIONAL TRADE ADMINISTRATION, v.44, p.1-10, 1993.
- ⁵⁵ ABIMO (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARTIGOS E EQUIPAMENTOS MÉDICOS ODONTOLÓGICOS, HOSPITALARES E DE LABORATÓRIOS), Histórico, 2001. Disponível em: <<http://www.abimo.org.br/historico.html>>. Acesso em: jun. 2001.
- ⁵⁶ ITDS (INTERNATIONAL TRADE DATA SYSTEM). *Medical Equipment and Devices Industry*, 2001. Disponível em: <<http://www.itds.treas.gov/medicalequip.htm#links>>. Acesso em jun. 2001.
- ⁵⁷ F.H. Jones. *Surface Science Reports*, 2001. 42. p. 75-205.
- ⁵⁸ Dentes Anatomia. Disponível em <www.red-dental.com/brasil/g_bo0100.htm> Acesso em: 05 mar. 2006.

-
- ⁵⁹ TEM – Microbiologia da água. Disponível em
<www.fam.br/microorganismos/micro_medica_microbiologia_oral.htm> Acesso em: 05 mar. 2006.
- ⁶⁰ Dental Diseases of the Oral Cavity: A Microbial Imbalance. Disponível em
<<http://www.hsc.wvu.edu/micro/dental2001/thomas/carie13.pdf>> Acesso em: 04 mar. 2006.
- ⁶¹ SABESP – Legislação – Água – Portaria 635/75 sobre Lei 6050/74. Disponível em
<<http://www.sabesp.com.br/legislacao/PDF/P63575.pdf>> Acesso em: 04 mar. 2006.
- ⁶² PROPERTIES AND SELECTION: NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS. In: ASM HANDBOOK, Vol. 2, ASM International, Metals park, 1993.
- ⁶³ Fillings, Restoring your Smile. Disponível em
<<http://www.dentalsearch.com/worddocs/46.htm>> Acesso em: 04 mar. 2006.
- ⁶⁴ American Dental Association Web Site. Disponível em
<<http://www.ada.org>> Acesso em 04 mar. 2006.
- ⁶⁵ Restauration sur Implants. Disponível em
<<http://www.souriez.qc.ca/restauration.htm>> Acesso em 04 mar. 2006.
- ⁶⁶ CORROSION TESTS AND STANDARD. *Application and Interpretation.*, Ed. R. Baboian. ASTM, USA: 1995.
- ⁶⁷ GIOKA, C; BOURAUUEL, C; ZINELIS, S.; ELIADES, T.; SILIKAS, N.; ELIADES, G. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. *Dental Materials*, v.20, n.7, p.693-700, 2004.
- ⁶⁸ NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. v243, n.1-2, p.231-236, 1998.
- ⁶⁹ CORROSION. In: ASM HANDBOOK, Metals Park: ASM International, 1993. v13.
- ⁷⁰ OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, v.26, n.1, p.11-21, 2005.
- ⁷¹ KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. v.243. n.1-2, p. 244-249, 1998.
- ⁷² SEMLITSCH, M. Titan, 1987-1986. 2. p. 721-740.
- ⁷³ ZWICKER, U.; Investigations on the TiAl5Fe2.5 alloy as implant material. *ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE*. v.77, n.11, p.714-720, 1986.

-
- ⁷⁴ YU, S.Y.; SCULLY, J.R. Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparison to other biomedical implant alloys. *Corrosion Journal*, v.53, n.12, p.965-976, 1997.
- ⁷⁵ TRILLO, E.A.; ORTIZ, C.; DICKERSON, P.; VILLA, R.; STAFFORD, S.W.; MURR, L.E. Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys *J. Mat. Sci. in Medicine*, v.12, n.4, p.283-292, 2001.
- ⁷⁶ RECLARU, L.; MEYER, J.M. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials*, v.19, n.1-3, p. 85-92, 1998.
- ⁷⁷ NAKAGAWA, M.; MATONO, Y.; MATSUYA, S.; UDOH, K.; ISHIKAWA, K. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments. *Biomaterials*, v.26, n.15, p.2239-2246, 2005.
- ⁷⁸ AL-MAYOUF A.M.; AL-SWAYIH, A.A.; AL-MOBARAK, N.A.; AL-JABAB, A.S. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics*, v.86, n.2-3, p.320-329, 2004.
- ⁷⁹ IBRIS, N.; MIRZA-ROSCA, J.C.; EIS study of Ti and its alloys in biological media *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.526 n.1-2, p.53-62, 2002.
- ⁸⁰ HUANG, H.H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials*, v.24, n.2, p.275-282, 2003.
- ⁸¹ SCHIFF, N; GROSGOGHEAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, v.23, n.9, p.1995-2002, 2002.
- ⁸² MELE, M.F.L.; CORTIZO, M.C. Electrochemical behaviour of titanium in fluoride-containing saliva. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.30, n.1, p.95-100, 2000.
- ⁸³ NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S; SHIRAIISHI, T; OHTA, M; Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *Journal of Dental Research*, v.78, n.9, p.1568-1572, 1999.
- ⁸⁴ NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S; UDOH, K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium, and titanium alloys. *Dental Materials Journal*, v.21, n.2, p.83-92, 2002.
- ⁸⁵ CAI, Z.; SHAFER, T.; WATANABE, I.; NUNN, M.E.; OKABE, T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials*, v.24, n.2, p.213-218, 2003.
- ⁸⁶ CHOUBEY, A.; BALASUBRAMANIAM, R.; BASU, B. Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment. *Journal of Alloys and Compounds*, v.381, n.1-2, p.288-294, 2004.

-
- ⁸⁷ SHUKLA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R.; BHARGAVA, S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics*, v.13, n.6, p.631-637, 2005.
- ⁸⁸ TOUMELIN-CHEMLA, F.; ROUELLE, F.; BURDAIRON, G. *Journal of Dentistry*, 1996. 24. p. 109-115.
- ⁸⁹ GONZÁLEZ, J.E.G.; MIRZA-ROSCA, J.C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.471, n.2, p.109-115, 1999.
- ⁹⁰ POPA, M.V.; DEMETRESCU, I.; VASILESCU, E.; DROB, P.; LOPEZ, A.S.; MIRZA-ROSCA, J.; VASILESCU, C.; IONITA, D. *Electrochimica Acta*, 2004. 24. p. 2113-2121.
- ⁹¹ ALVES, A.P.R.; SANTANA, F.A.; ROSA, L.A.A.; CURSINO, A.S.; CODARO, E.N. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. *Materials Science and Engineering C*, v.24, n.5, p.693-696, 2004.
- ⁹² TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. *Biomaterials*, v.26, n.8, p.829-837, 2005.
- ⁹³ WANG, Z.F.; BRIANT, C.L.; KUMAR, K.S. Electrochemical, galvanic, and mechanical responses of grade 2 titanium in 6% sodium chloride solution. *Corrosion*, v.55, n.2, p.128-138, 1999.
- ⁹⁴ SCHMIDT, A.M.; AZAMBUZA, D.S. In: SULMAT, 2004, Joinville, Brazil, *Anais do Congresso de Ciência do Mercosul*.
- ⁹⁵ LÓPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. *Electrochimica Acta*, 2002. 47. p. 1359-1364.
- ⁹⁶ BROSSIA, C.S.; CRAGNOLINO, G.A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. *Corrosion Science*, v.46, n.7, p.1693-1711, 2004.
- ⁹⁷ SOUZA, K.A.; ROBIN, A. Electrochemical behavior of titanium-tantalum alloys in sulfuric acid solutions. *Werkstoffe and Korrosion*, v.55, n.11, p.853-860, 2004.
- ⁹⁸ POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. New York: Pergamon Press, 1966.
- ⁹⁹ PANKUCH, M.; BELL, R.; MELENDRES, C.A. Composition and structure of the anodic films on titanium in aqueous-solutions. *Electrochim. Acta*, v.38, n.18, p.2777-2779, 1993.
- ¹⁰⁰ DYER, C.K.; LEACH, J.S.L. Reversible-reactions within anodic oxide-films on titanium electrodes. *Electrochim. Acta*, v.23, n.12, p.1387-1394, 1978.

-
- ¹⁰¹ BLACKWOOD, D.J.; PETER, L. M.; WILLIAMS, D. E. Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium. *Electrochim. Acta*, v.33, n.8, p.1143-1149, 1988.
- ¹⁰² BOERE, G.; Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *Journal of Applied Biomaterials*, v.6, n.4, p.283-288, 1995.
- ¹⁰³ ODA, Y.; KAWADA, E.; YOSHINARI, M.; HASEGAWA, K.; OKABE, T. The influence of fluoride concentration on the corrosion of titanium and titanium alloys. *Japanese Journal of Dental Material Devices*, v.15, p.317-322, 1996.
- ¹⁰⁴ FOVET, Y.; GAL, J-Y.; TOUMELIN-CHEMLA, F. Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide. *Talanta*, v.53, n.5, p.1053-1063, 2001.
- ¹⁰⁵ VACUUM Technology: Its Foundations, Formula and Tables. In: Catalogue HV 152 – Part H-B. Leybold-Heraeus, 1971. 77. In: SOUZA, K. A.; ROBIN, A. Electrochemical behavior of titanium-tantalum alloys in sulfuric acid solutions. *Materials and Corrosion*, v.55, n.11, p.853-860, 2004.
- ¹⁰⁶ WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- ¹⁰⁷ Niles. *Catalogue RMI TITANIUM*. In: Metallography, Ohio, sem data.
- ¹⁰⁸ MASSALSKI, T.B. *Binary Alloy Phase Diagram*, 2th ed., ASM International, 1990.
- ¹⁰⁹ *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*. In: Data Book 1st ed. USA: JCPDS, 1978, v.1.
- ¹¹⁰ YU, S.Y.; C.W. Brodrick, M.P.Ryan and J.R.Scully. Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 146, n.12, p. 4429-4438, 1999.
- ¹¹¹ Aziz-Kerrzo, M.; K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell and C.B. Breslin. *Biomaterials*, v.22, p. 1531-1539, 2001.
- ¹¹² Pan, J.; D. Thierry and C.Leygraf. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, v. 41, n.7-8, p. 1143-1153, 1996.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.