

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

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
Ti-13Nb-13Zr POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E
DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE**

SÉRGIO LUIZ DE ASSIS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Dra. Isolda Costa

SÃO PAULO

2006

Este trabalho é dedicado à minha esposa Silvia e aos meus filhos Juliana e Maurício pelo carinho, incentivo e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra. Isolda Costa pela valiosa orientação, sempre presente com sugestões e idéias novas; além da confiança, incentivo, seriedade e disposição com que realiza suas atividades acadêmicas.

Agradecimentos especiais à Dra. Sandra Giacomini Schneider — Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL — por fornecer a liga de titânio Ti-13Nb-13Zr que foi utilizada neste estudo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP e ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão – LabCor, Renato, Olandir, Dona Judith, Mara, Fernanda, Stela, Hamilta, Marina, Fernando, Clarice, Luzinete, Lucia, Maysa, Julio, pela amizade compartilhada durante esses anos todos.

Agradecimentos especiais ao MSc. Renato Altobelli Antunes pela disponibilidade e atenção em atender aos meus pedidos de ajuda e ao técnico Olandir Vercino Corrêa pela sua eficiência e constante ajuda, apoio técnico e sugestões prestadas, durante toda a realização deste trabalho.

Aos amigos Irineu Amaral Gurgel Filho pelo apoio e Waldomiro Luiz Rios de Mello pelas constantes discussões e sugestões.

Ao torneiro mecânico Orlando Camargo Neto pelo excelente trabalho realizado na confecção das células eletroquímicas e outros dispositivos especiais.

À Dra Olga Zazuco Higa — da Radiobiologia do IPEN por permitir o uso dos laboratórios e pela realização dos ensaios de citotoxicidade “*in vitro*”.

À Solange G. Lorenzetti — da Radiobiologia do IPEN pela atenção, presteza e cuidado no preparo das soluções fisiológicas e na esterilização das células eletroquímicas utilizadas no trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto Nascente — do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM)/UFSCar e à Universidade de Surrey – UniS, na pessoa do Dr. Mark Baker pela realização do ensaio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Aos funcionários da Biblioteca “Terezine Arantes Ferraz” — IPEN/SP, pela constante atenção e eficiência no atendimento a solicitações.

Um agradecimento especial à minha esposa Silvia pelo apoio, carinho e incentivo.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram e contribuíram para a realização deste trabalho.

INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Ti-13Nb-13Zr POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

SÉRGIO LUIZ DE ASSIS

RESUMO

Neste trabalho, a resistência à corrosão *in vitro* da liga de titânio Ti-13Nb-13Zr, fabricada em laboratório nacional, e destinada a aplicações ortopédicas, foi investigada em soluções que simulam os fluidos corpóreos. Os eletrólitos usados foram solução 0,9 % (massa) de NaCl, solução de Hanks, meio de cultura (MEM), neste dois últimos meios, sem e com adição de peróxido de hidrogênio. A adição de peróxido visou simular condições existentes em caso de processos inflamatórios resultantes de procedimentos cirúrgicos. A resistência à corrosão de ligas já comercialmente consagradas para uso como biomateriais, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, bem como do titânio puro (Ti-cp), foi também estudada por razões de comparação com a liga Ti-13Nb-13Zr. Foram utilizadas técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. As técnicas eletroquímicas consistiram de: (a) medidas da variação do potencial a circuito aberto em função do tempo, (b) polarização potenciodinâmica e (c) espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas experimentais de impedância foram interpretados utilizando circuitos elétricos equivalentes que simulam modelos de filme óxido de estrutura dupla composta de uma camada interna compacta, tipo barreira, e uma camada porosa mais externa. Os resultados mostraram que a resistência à corrosão deve-se principalmente à camada barreira, e indicaram alta resistência à corrosão de todas as ligas e do Ti-cp em todos os meios estudados. O óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, seja naturalmente ou em meios fisiológicos, foi caracterizado utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a presença de peróxido de hidrogênio em MEM promove o crescimento da camada porosa e incorporação de íons minerais, além de favorecer a formação de hidroxiapatita. A citotoxicidade da liga Ti-13Nb-13Zr foi também avaliada e esta se mostrou ser não tóxica.

INVESTIGATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Ti-13Nb-13Zr ALLOY BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES AND SURFACE ANALYSIS

SÉRGIO LUIZ DE ASSIS

ABSTRACT

In this work, the *in vitro* corrosion resistance of the Ti-13Nb-13Zr alloy, manufactured at a national laboratory, and used for orthopedic applications, has been investigated in solutions that simulate the body fluids. The electrolytes used were 0.9 % (mass) NaCl, Hanks' solution, a culture medium (MEM), and the two last electrolytes, without and with addition of hydrogen peroxide. The aim of peroxide addition was to simulate the conditions found when inflammatory reactions occur due to surgical procedures. The corrosion resistance of alloys commercially in use as biomaterials, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V, as well as of the pure titanium (Ti-cp), was also studied for comparison with the Ti-13Nb-13Zr alloy. The corrosion resistance characterization was carried out by electrochemical and surface analysis techniques. The electrochemical tests used were: (a) open circuit potential measurements as a function of time, (b) potentiodynamic polarization and (c) electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The impedance experimental diagrams were interpreted using equivalent electric circuits that simulate an oxide film with a duplex structure composed of an internal and compact, barrier type layer, and an external porous layer. The results showed that the corrosion resistance is due mainly to the barrier type layer. The titanium alloys and the Ti-cp showed high corrosion resistance in all electrolytes used. The oxides formed on the Ti-13Nb-13Zr, either naturally or during immersion in MEM or Hanks' solution was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the presence of hydrogen peroxide in MEM promotes the growth of the porous layer and incorporation of mineral ions, besides favouring hydroxyapatite formation. The cytotoxicity of the Ti-13Nb-13Zr alloy was also evaluated and it was shown to be non-toxic.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	09
3 – REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1 – Biomateriais	11
3.2 – Titânio e ligas de titânio.....	15
3.3 – Passividade de titânio e ligas de titânio.....	17
3.4 – Comportamento eletroquímico de titânio e ligas de titânio em ambiente fisiológico.....	26
3.5 – O uso de espectroscopia de impedância eletroquímica e circuito elétrico equivalente no estudo de corrosão de biomateriais metálicos.....	33
3.6 – Efeito do peróxido de hidrogênio no comportamento eletroquímico de titânio e ligas de titânio em solução fisiológica	40
3.7 – Caracterização do filme de óxido formado na superfície de titânio e ligas de titânio por XPS	43
3.8 – Biocompatibilidade de titânio e ligas de titânio.....	47
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 – Materiais.....	52
4.1.1 – Preparação de eletrodos de trabalho e arranjo experimental.....	55
4.2 – Métodos	57
4.2.1 – Ensaio eletroquímicos	57
4.2.2 – Ensaio de citotoxicidade.....	59
4.2.3 – Ensaio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	61

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 – Caracterização do comportamento eletroquímico das ligas de titânio Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e de Ti-cp em solução de Hanks a 37 °C	63
5.2 – Efeito da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr	77
5.3 – Investigação do efeito do meio de ensaio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr	106
5.4 – Avaliação do comportamento eletroquímico das ligas de titânio Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em ensaio de longa duração	111
5.5 – Efeito do tempo de imersão no comportamento eletroquímico das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr	129
5.6 – Influência do peróxido de hidrogênio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks	133
5.7 – Efeito da desaeração do meio de ensaio no comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr	139
5.8 – Efeito da polarização no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr	141
5.9 – Avaliação da citotoxicidade das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V	146
5.10 – Caracterização do óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	147
6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	158
7 – CONCLUSÕES	168
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1.1 – Aplicações de materiais como biomateriais	4
Tabela 1.1.2 – Valores de módulo de elasticidade de materiais metálicos utilizados para fabricação de implantes	5
Tabela 3.1.1 – Características de algumas classes de materiais metálicos utilizados para aplicações biomédicas.....	14
Tabela 3.4.1 – Compostos precipitados formados na superfície de metais imersos em solução de Hanks.....	32
Tabela 3.8.1 – Ordem decrescente de citotoxicidade de vários íons metálicos	50
Tabela 3.8.2 – Ordem decrescente de citotoxicidade obtida para vários compostos metálicos em função da linhagem de células	50
Tabela 4.1.1 – Composição química e nominal da liga Ti-13Nb-13Zr	53
Tabela 4.1.2 – Composição química e nominal da liga Ti-6Al-4V.....	54
Tabela 4.1.3 – Composição nominal da liga Ti-6Al-7Nb.....	55
Tabela 4.1.4 – Composição química e nominal do Ti-cp (grau-2)	55
Tabela 4.2.1 – Composição química da solução de Hanks	57
Tabela 4.2.2 – Composição química do meio de cultura (MEM)	58
Tabela 5.1.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}), e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtida com Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V, e Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5).....	66
Tabela 5.1.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-13Nb-13Zr e mostrado na Fig. 5.1.5. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i>	71
Tabela 5.1.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-6Al-7Nb e mostrado na Fig. 5.1.6. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i>	73

Tabela 5.1.4 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-6Al-4V e mostrado na Fig. 5.1.7. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i>	74
Tabela 5.1.5 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-cp e mostrado na Fig. 5.1.8. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i>	76
Tabela 5.1.6 – Valores dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância de Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp que foram obtidos após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C.	76
Tabela 5.2.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para a liga Ti-13Nb-13Zr, em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5).....	80
Tabela 5.2.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 37 °C	84
Tabela 5.2.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 25 °C	85
Tabela 5.2.4 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl a 25 °C e 37 °C.	86
Tabela 5.2.5 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)	89
Tabela 5.2.6 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C	92
Tabela 5.2.7 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C.	94

Tabela 5.2.8 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C.	96
Tabela 5.2.9 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em MEM a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5).....	99
Tabela 5.2.10 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 37 °C	102
Tabela 5.2.11 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C	104
Tabela 5.2.12 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C e 37 °C.....	105
Tabela 5.3.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, solução 0,9%(massa) NaCl e meio de cultura (MEM) a 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5).....	108
Tabela 5.3.2 – Valores médios e desvios padrão dos parâmetros elétricos obtidos para Ti-13Nb-13Zr, por meio do ajuste dos diagramas experimentais de impedância ao circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl, solução de Hanks e meio de cultura (MEM) a 37 °C.....	111
Tabela 5.4.1 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C.....	119
Tabela 5.4.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C.....	121

Tabela 5.4.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-6Al-7Nb em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C.....	123
Tabela 5.7.1 – Média dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks desaerada e naturalmente aerada. Entre parênteses estão os respectivos desvios padrão (N=3)	141
Tabela 5.8.1 – Valores dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste dos circuitos das Fig. 5.1.4 e 5.8.2 aos diagramas experimentais de impedância de Ti-13Nb-13Zr obtidos após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C em três potenciais.....	144
Tabela 5.10.1 – Relação das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr e pré-tratamentos a que foram submetidas antes dos ensaios de XPS.....	147
Tabela 5.10.2 – Valores das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos obtidos com análise por XPS de amostras da liga Ti-13Nb-13Zr, submetidas a pré-tratamento especificado na Tab. 5.10.1	150
Tabela 5.10.3 – Concentração (% atômica) dos elementos na superfície das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr, obtidas por análise de XPS realizadas na UFSCar.....	152
Tabela 5.10.4 – Concentração (% atômica) dos elementos na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, obtidas por análise de XPS realizadas na <i>UniS</i>	155
Tabela 5.10.5 – Concentração (% massa) de titânio e dos óxidos de titânio na liga Ti-13Nb-13Zr, identificados por análise de XPS realizadas na <i>UniS</i>	155

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1.1 – Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril	2
Figura 3.1.1 – Principais disciplinas envolvidas na ciência dos biomateriais.....	12
Figura 3.3.1 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Ti-H ₂ O a 25 °C. As espécies de titânio estão com uma atividade de 10 ⁻⁶ e as linhas (a) e (b) definem a região de estabilidade da água.....	18
Figura 3.4.1 – Evolução do pH dos fluidos corpóreos após o implante de uma prótese	30
Figura 3.5.1 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar diagramas experimentais de impedância de titânio e suas ligas.....	35
Figura 3.5.2 – Modelo de óxido de titânio com estrutura dupla composto por camadas barreira e porosa: (a) camada porosa não selada e (b) camada porosa selada com produtos precipitados e/ou hidratados.	36
Figura 4.1.1 – Desenho esquemático da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	56
Figura 5.1.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp em solução de Hanks naturalmente aerada, a 37 °C.....	64
Figura 5.1.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp, após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C. Taxa de varredura: 1mV/s.....	65
Figura 5.1.3 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.....	68
Figura 5.1.4 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos em solução de Hanks, solução 0,9% (massa) de NaCl e meio de cultura MEM.....	69

Figura 5.1.5 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.	71
Figura 5.1.6 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para a liga Ti-6Al-7Nb após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.	72
Figura 5.1.7 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-6Al-4V após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	74
Figura 5.1.8 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.	75
Figura 5.2.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C.	78
Figura 5.2.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl, naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	79
Figura 5.2.3 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode sem R_s (ângulo de fase), (c) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (d) Diagramas de Nyquist.....	82
Figura 5.2.4 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	83
Figura 5.2.5 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	85
Figura 5.2.6 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C	87

Figura 5.2.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s	88
Figura 5.2.8 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.	91
Figura 5.2.9 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	92
Figura 5.2.10 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	93
Figura 5.2.11 – Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 aos diagramas experimentais de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr obtidos em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C: (a) resistência e (b) capacitância.	95
Figura 5.2.12 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM) naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C.	97
Figura 5.2.13 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão meio de cultura (MEM), naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.	98
Figura 5.2.14 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.	100
Figura 5.2.15 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.	102
Figura 5.2.16 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.....	103

- Figura 5.3.1** – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, solução 0,9%(massa) de NaCl e meio de cultura (MEM) a 37 °C..... 106
- Figura 5.3.2** – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, em solução 0,9% (massa) de NaCl e em meio de cultura (MEM) a 37 °C..... 107
- Figura 5.3.3** – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, em solução 0,9% (massa) de NaCl e em meio de cultura (MEM) a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist..... 110
- Figura 5.4.1** – Curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}) para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C. 112
- Figura 5.4.2** – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr com o tempo de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist..... 114
- Figura 5.4.3** – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-6Al-4V com o tempo de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist. 115
- Figura 5.4.4** – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-6Al-7Nb com o tempo de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist..... 117
- Figura 5.4.5** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C..... 118
- Figura 5.4.6** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-6Al-4V após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C. 120
- Figura 5.4.7** – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-6Al-7Nb após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C. 122

- Figura 5.4.8** – Diagramas de impedância obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb após 410 dias de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada e a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist..... 125
- Figura 5.4.9** – Variação dos parâmetros elétricos em função do tempo de imersão para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks a 25 °C: (a) valores de resistência e (b) valores de capacitância. Os valores foram obtidos com a simulação dos diagramas experimentais com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4. 126
- Figura 5.4.10** – Variação da espessura da camada barreira do filme de óxido em função do tempo de imersão para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks a 25 °C 127
- Figura 5.4.11** – Curvas de polarização potenciodinâmica para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V após 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 25 °C. Taxa de varredura: 1mV/s..... 128
- Figura 5.5.1** – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-7Nb após diferentes tempos de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl, naturalmente aerada, a 25 °C. 131
- Figura 5.5.2** – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-13Nb-13Zr após diferentes tempos de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 37 °C 132
- Figura 5.6.1** – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks a 37 °C, sem ou com 100 mM de H₂O₂..... 133
- Figura 5.6.2** – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks sem H₂O₂. (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase) e (b) Diagramas de Nyquist. 135
- Figura 5.6.3** – Diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks com 100 mM de H₂O₂ (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase) e (b) Diagramas de Nyquist 136
- Figura 5.6.4** – Variação dos parâmetros elétricos associados às camadas barreira e porosa em função do tempo de imersão em solução de Hanks, sem e com 100 mM de H₂O₂: (a) resistência (b) capacitância. 138
- Figura 5.7.1** – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr obtidas em solução de Hanks naturalmente aerada ou desaerada com nitrogênio, a 25 °C. Taxa de varredura 1mV/s..... 139

Figura 5.8.1 – Diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr obtidos em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C em diferentes valores de potencial: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z).....	143
Figura 5.8.2 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos sob condições de polarização anódica: (a) $E = 500$ mV e (b) $E = 1300$ mV	143
Figura 5.9.1 – Curvas de supressão de colônias no ensaio de citotoxicidade para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V.	146
Figura 5.10.1 – Espectro exploratório de XPS obtido após 50 dias de imersão da liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM): (a) sem H_2O_2 e (b) com 100 mM de H_2O_2	149
Figura 5.10.2 – Micrografia da liga Ti-13Nb-13Zr após 50 dias de imersão em meio de cultura MEM: (a) sem H_2O_2 , (b) com 100 mM de H_2O_2	153
Figura 5.10.3 – Espectro de XPS de alta resolução do pico Ti-2p para a amostra 15-2 da liga Ti-13Nb-13Zr sem qualquer tratamento	157

1 – INTRODUÇÃO

A história do uso de metais para implantes é bastante antiga. Um dos primeiros casos relatados na literatura é do século XVI e está associado ao emprego de placas de ouro na recuperação do osso palato. Entretanto, pode-se afirmar que o estudo científico dos implantes foi iniciado em 1829, quando pela primeira vez analisou-se o efeito de fios metálicos no organismo de animais [1]. O uso de biomateriais metálicos apresentou uma grande evolução após as duas grandes guerras com o aperfeiçoamento das técnicas de esterilização, que passaram a ser uma rotina obrigatória em qualquer intervenção cirúrgica e, também, com o desenvolvimento da metalurgia que resultou na concepção de novas ligas metálicas [2].

O campo de biomateriais expandiu-se significativamente nas últimas décadas, de tal forma, que além de constituir uma área de grande importância na indústria biomédica, apresenta um relevante aspecto social. A aplicação de biomateriais proporciona uma preciosa melhoria na qualidade de vida de muitos seres humanos; desde a restauração de pacientes edêntulos, com o uso de técnicas de implantodontia, que é uma das recentes especialidades da odontologia, até a recuperação de articulações, usando técnicas cirúrgicas de artroplastia¹ e osteossíntese².

Uma grande variedade de materiais, tais como: metais e suas ligas, polímeros, cerâmicos e compósitos são usados na fabricação de dispositivos implantáveis, existindo dispositivos formados com mais de um tipo de material. Um exemplo dessa multiplicidade de aplicação de materiais em um único dispositivo é a prótese total de quadril (Fig. 1.1.1). Nessa prótese, o copo

1 *Artroplastia - cirurgia de uma articulação com o intuito de restituir a integridade, mobilidade e função ou formação de articulação artificial em caso de anquilose.*

2 *Osteossíntese - intervenção cirúrgica nas extremidades de ossos fraturados visando manter unidas as bordas por meio de sutura, anel, placa ou outros meios.*

acetabular pode ser de material polimérico (*Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene* - UHMWPE), o acetábulo — cabeça do fêmur — normalmente é revestido com material cerâmico, e a haste femoral é fabricada de material metálico, por exemplo, ligas de titânio, podendo ser revestida parcialmente com material cerâmico (hidroxiapatita).

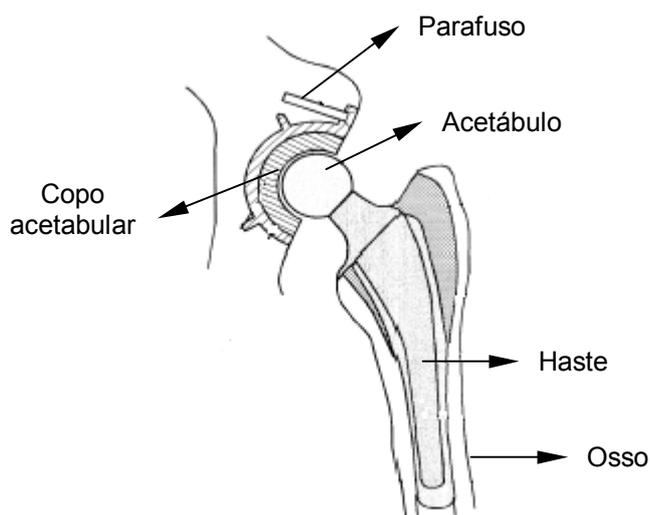


Figura 1.1.1 – Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril [3].

A seleção e especificação de materiais empregados na construção de próteses são realizadas de acordo com dois aspectos básicos: (1) análise da região do corpo humano que irá receber o implante e (2) análise das funções a serem desempenhadas pelo implante. Esses dois aspectos permitem a escolha conveniente do material a ser empregado, devendo ainda serem avaliadas as solicitações mecânicas às quais a prótese será submetida. Por exemplo: silicone é empregado para suplementação de tecidos macios; materiais elásticos para recomposição de músculos, pele, cartilagem e órgãos internos; e materiais rígidos são usados em ortopedia [4].

Exemplos de utilização com sucesso de biomateriais são os implantes ortopédicos permanentes usados na recomposição de funções exercidas por ossos e articulações, como as próteses totais de quadril, com relatos de cerca de 20.000 implantes realizados por ano no Reino Unido [5]. Substituição total de articulações (joelho ou quadril) é reconhecidamente uma das maiores façanhas da medicina ortopédica, caracterizando-se como uma técnica bem estabelecida

com um número crescente de intervenções. Nos EUA foram realizados cerca de 275.000 implantes no ano de 1995 [6], e no Japão o número de próteses de quadril foi cerca de 39.000 em 1993 e 41.000 em 1994 [7]. Outras aplicações de biomateriais metálicos bastante utilizadas são as próteses temporárias, as quais são implantadas com o objetivo de estabilizar fraturas ósseas, e são mantidas no corpo até que o processo natural de recuperação do osso seja finalizado. Dentre as próteses temporárias, pode-se listar: placas, que são aplicadas em regiões onde existem fragmentação óssea e esforços mecânicos; parafusos, que são utilizados para fixar placas a ossos; fios, que são empregados na fixação de pequenos fragmentos ósseos; e pinos que têm a finalidade de restaurar fraturas de ossos de grandes dimensões [4]. Existem mais de 2.700 diferentes tipos de dispositivos de implante [8]. Na Tab. 1.1.1 é mostrada a grande diversidade de materiais utilizados como biomateriais.

Componentes metálicos são utilizados para aplicações ortopédicas, pois essas aplicações exigem materiais de alta resistência, uma vez que o osso humano está submetido a altas tensões localizadas. Além disso, a maioria dos implantes ortopédicos está sujeita a tensões cíclicas, e as cargas que atuam sobre implantes ortopédicos, de um modo geral, são elevadas e variam em função do tipo de implante e da atividade física do paciente. Estudos demonstram que a cabeça do fêmur suporta em média 2,5 vezes o peso do corpo, podendo chegar a suportar valores próximos de 4,9 vezes esse peso. Uma pessoa em atividade física normal realiza cerca de 2,5 milhões de passos por ano [9]. Devido à necessidade de maior resistência mecânica, utiliza-se preferencialmente ligas metálicas para a confecção de próteses ortopédicas, uma vez que as ligas apresentam melhores propriedades mecânicas do que os metais puros.

Uma propriedade mecânica importante de materiais utilizados para confecção de implantes é o módulo de elasticidade, sendo desejável que esses materiais apresentem valores próximos ao do tecido ósseo, o que ajudaria a superar a incompatibilidade mecânica do implante com o osso [5]. Estudos recentes sugerem que próteses de quadril confeccionadas com materiais de menor módulo de elasticidade simulam melhor o fêmur na distribuição de tensões nos tecidos ao redor dos ossos [10]. Na Tab. 1.1.2 são apresentados os valores de módulo de elasticidade de alguns materiais desenvolvidos e/ou utilizados como implantes ortopédicos. Observa-se que mesmo para a liga que tem o menor valor,

esse valor ainda é bem superior ao valor do osso. Um dos grandes desafios do desenvolvimento de materiais destinados a essa aplicação é produzir ligas com valores de módulo de elasticidade cada vez menores.

Tabela 1.1.1 - Aplicações de materiais como biomateriais [11]

Aplicação	Tipo de material
Esqueleto	
• Substituição de articulações (quadril e joelho)	Titânio, Ti-6Al-4V, aço inoxidável, polietileno
• Chapa para fixação de fratura óssea	Aço inoxidável, ligas cobalto-cromo
• Cimento ósseo	Poly (metil metacrilato)
• Reparo de defeito ósseo	Hidroxiapatita
• Tendão artificial ou ligamento	Teflon, Dracon
• Implante odontológico para fixação de dentes	Titânio, alumina, fosfato de cálcio
Sistema cardiovascular	
• Prótese de vaso sanguíneo	Dracon, teflon, poliuretano.
• Válvulas cardíacas	Tecido reprocessado, aço inoxidável, carbono.
• Cateter, sonda	Silicone, teflon, poliuretano
Orgãos	
• Coração artificial	Poliuretano
• Pele	Compósito, silicone-colageno
• Rim artificial (aparelho de hemodiálise)	Celulose, polyacrilonitrile
• Coração – pulmão artificial	Silicone
Sentidos	
• Ouvido interno	Eletrodos de platina
• Lentes intra-oculares	Poli (metil metacrilato), silicone, hidrogel
• Lentes de contato	Silicone-acrilato, hidrogel
• Bandagem de córnea	Colágeno, hidrogel

Tabela 1.1.2 – Valores de módulo de elasticidade de materiais metálicos utilizados para fabricação de implantes [6]

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-cp	105
Ti-6Al-4V	110
Ti-6Al-7Nb	105
Ti-5Al-2,5Fe	110
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	74-85
Ti-15Mo-5Zr-3Al	75
Ti-15Mo-2,8Nb-3Al	82
Ti-15Mo-3Nb-0,3O (21SRx)	82
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	55
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O (TNZTO)	66
Ti-13Nb-13Zr	79
Co-Cr-Mo	200-230
Aço inoxidável 316L	200
Osso	10-40

Entre os muitos problemas que foram enfrentados no início da utilização de biomateriais metálicos estão a rejeição do organismo aos materiais utilizados e as infecções decorrentes das cirurgias. A rejeição foi atacada por meio de estudo da biocompatibilidade dos materiais, e os processos infecciosos foram amenizados com o desenvolvimento de modernos antibióticos.

A aplicação de metais no campo da medicina é caracterizada por uma contínua evolução da geração de materiais. Inicialmente, ocorreu a substituição gradual do aço inoxidável pelas ligas cobalto-cromo, em virtude da superior resistência à corrosão dessas ligas em fluidos fisiológicos. Posteriormente, as ligas cobalto-cromo foram gradualmente substituídas pelas ligas de titânio, em razão das superiores propriedades mecânicas, eletroquímicas e de biocompatibilidade apresentadas pelas ligas de titânio [5]. Agora, o que se observa é o desenvolvimento de ligas de titânio com elementos não citotóxicos e com menores valores de módulo de elasticidade.

O marco inicial do uso de titânio no campo médico aconteceu no início dos anos 40, com a publicação do artigo de Bothe, Beaton e Davenport citado por Van Noort [5], que descrevia as reações do osso devido ao implante metálico. Esses autores implantaram vários metais, incluindo titânio, aço inoxidável e liga

cobalto-cromo em ratos, e não observaram reações adversas [5]. Estudos publicados nos anos 50 confirmaram a ausência de reações adversas devido ao titânio. Nesse período os metais mais utilizados como biomateriais eram aço inoxidável e as ligas de cobalto-cromo. Na década de 50 iniciou-se o desenvolvimento da ligas de titânio, as quais foram originalmente produzidas para aplicações aeroespaciais [12], porém, em virtude de suas propriedades mecânicas apropriadas, essas ligas começaram a ser avaliadas para o uso como biomaterial [10]. Todavia, foi no início da década de 70 que houve uma grande expansão do uso de titânio e de suas ligas como materiais de implantes [10].

O titânio, devido à combinação de fatores tais como: baixa densidade, elevada resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, excepcional resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, é um metal apropriado para aplicações em implantes. Porém, o uso do titânio puro, em virtude de suas propriedades mecânicas, limita-se a aplicações onde as solicitações mecânicas não são elevadas, como é o caso dos implantes dentários, marca-passo e pinos. Quando se trata de implantes ortopédicos, que estão sujeitos a elevados níveis de solicitação, é conveniente o emprego das ligas de titânio, pois a adição de outros elementos ao titânio permite melhorar significativamente suas propriedades mecânicas [10].

A exigência de um material mais resistente foi suprida pela liga Ti-6Al-4V, que ao final dos anos 70 era o material mais utilizado nos EUA para a fabricação de dispositivos de implantes [10]. A liga Ti-6Al-4V foi a primeira liga de titânio padronizada como material de implante pela ASTM (F-136-84) [7]. A grande utilização da liga Ti-6Al-4V foi em razão da larga disponibilidade e, especialmente, em virtude das propriedades apropriadas como: alta resistência mecânica; baixo módulo de elasticidade, quando comparado com aço inoxidável e ligas cobalto-cromo; boa biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão. A resistência à corrosão é proporcionada por um filme aderente e protetor de óxido, constituído por TiO_2 , Al_2O_3 e VO_2 que se forma espontaneamente na superfície da liga. Contudo, em contraste ao TiO_2 e Al_2O_3 , VO_2 é termodinamicamente instável, e, em razão dessa instabilidade, o óxido de vanádio é lixiviado da superfície da prótese, passando para a solução fisiológica e acumulando-se em órgãos do corpo humano, como rim e fígado [13]. Em razão da citotoxicidade do vanádio, começaram a aparecer estudos, destacando os efeitos deletérios que esse

elemento poderia provocar à saúde dos implantados [14,15,16]. Todavia, alguns autores afirmam que o vanádio é eliminado do corpo humano em 24 horas, e utilizam como argumento o fato de que essa liga está sendo utilizada clinicamente desde os anos 50 e até então não existem registros de danos sérios à saúde dos implantados [13]. Outros estudos associam distúrbios neurológicos ao alumínio e condenam a utilização dessa liga [17]. O saldo positivo de tudo isso foi o início do desenvolvimento de novas ligas de titânio destinadas exclusivamente para uso como biomaterial e que contivessem preferencialmente apenas elementos considerados não citotóxicos [7,14,18] e também com menores valores de módulo de elasticidade.

Os primeiros avanços nesse sentido surgiram na Europa no início dos anos 80 com o desenvolvimento das ligas Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb. Ambas ofereciam vantagens de biocompatibilidade, quando comparadas com a liga Ti-6Al-4V, em razão da ausência de vanádio. Entretanto, ainda continham alumínio e não apresentavam valores de módulo de elasticidade significativamente menores do que o valor apresentado pela liga Ti-6Al-4V [18,19]. A liga Ti-6Al-7Nb desenvolvida pela Sulzer Winterthur e produzida em escala industrial em parceria com IMI Titanium Ltd (Birmingham, UK) foi liberada para comercialização em 1990 sob a designação de IMI-367. Essa liga foi padronizada pela ASTM [20] como material para fabricação de dispositivos destinados a implantes cirúrgicos. Ela apresenta uma microestrutura $\alpha+\beta$, semelhante à da liga Ti-6Al-4V, porém o vanádio, elemento estabilizador da fase β , foi substituído pelo nióbio.

Em meados dos anos 80, iniciaram-se nos EUA estudos para o desenvolvimento de materiais destinados exclusivamente a aplicações ortopédicas. Esses novos materiais, além de apresentarem alto grau de biocompatibilidade, deveriam ter módulo de elasticidade com valores inferiores aos das ligas tradicionais; excelente resistência mecânica, resistência à corrosão e boa conformabilidade [10,19]. Tais estudos produziram várias ligas, entre elas têm-se as ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe e Ti-13Nb-13Zr.

A liga Ti-12Mo-6Zr-2Fe, denominada TMZF, apesar do menor módulo de elasticidade, contém alta porcentagem de molibdênio, o qual tem sido associado a reações adversas nos tecidos [18]. A liga Ti-13Nb-13Zr, foi desenvolvida e patenteada por Smith and Nephew Richard Inc. [10,21], e em

1996 foi padronizada pela ASTM [22], como material para fabricação de dispositivos destinados a implantes cirúrgicos. Na época do desenvolvimento, a proposta era produzir um material com baixo módulo de elasticidade, alta biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e que contivesse somente elementos químicos que não estivessem associados a qualquer tipo de reação adversa ao organismo [18,23]. Essa liga apresenta uma microestrutura *near-β* e apresenta módulo de elasticidade menor do que a liga Ti-6Al-4V. A combinação dos elementos de liga Nb e Zr permitiu desenvolver uma estrutura *near-β*, que supostamente possui resistência à corrosão superior à das ligas de estrutura α - β . Essa liga contém três dos cinco elementos (Ti, Nb, Zr, Ta e Pt), os quais foram identificados como notáveis por não produzir qualquer tipo de reações adversas a sistemas biológicos [15,23]. Tem sido proposto que a liga Ti-13Nb-13Zr é mais apropriada para utilização em implantes ortopédicos do que a liga Ti-6Al-4V, por causa da superior resistência à corrosão e biocompatibilidade da primeira [24]. A causa dessa superioridade é a menor solubilidade dos óxidos de nióbio e zircônio quando comparada com a solubilidade dos óxidos de alumínio e vanádio, ocorrendo assim uma menor lixiviação dos primeiros para o meio fisiológico [24].

Tanto o desenvolvimento quanto a avaliação de ligas destinadas a aplicações biomédicas são etapas importantes, as quais podem influenciar o sucesso do material e, em certa extensão, ajudam a prever o comportamento de próteses após o implante. A sofisticação exigida desse tipo de material impõe que a avaliação seja bastante criteriosa, devendo ser analisadas todas as possíveis características que possam provocar falhas desses dispositivos. A resistência à corrosão é uma propriedade de especial importância que pode alterar tanto a biocompatibilidade como a própria resistência mecânica. Isso é evidenciado quando se considera que os fluidos fisiológicos são ricos em íons cloretos e, portanto, ambientes propícios ao desenvolvimento de processos de corrosão. A avaliação do comportamento de corrosão se caracteriza como uma etapa de qualificação no desenvolvimento de um material metálico.

Sob esse enfoque, este trabalho avaliou o comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, em eletrólitos que simulam os meios fisiológicos. Foram utilizados, desde eletrólitos mais simples, como solução de cloreto de sódio, até

meios fisiológicos mais complexos, como o meio de cultura (MEM), que é constituído por uma grande variedade de sais minerais.

2 – JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O número de procedimentos cirúrgicos com intervenções ortopédicas, envolvendo a aplicação de próteses, pinos, placas e outros dispositivos médicos implantáveis, é cada vez maior. Esse aumento está associado, entre outros fatores, ao aumento da expectativa de vida da população brasileira, e também ao grande número de pessoas feridas em acidentes de trânsito. Em virtude disso, o desenvolvimento, a qualificação e a produção de ligas metálicas nacionais, para essa finalidade, com qualidade comparável às importadas e com preços compatíveis com a realidade nacional são necessidades reais. Nesse aspecto, este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de corrosão e de biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr, a qual foi totalmente produzida em laboratório nacional. Os objetivos específicos foram:

- 1- Avaliar a resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando ensaios eletroquímicos em meios fisiológicos artificiais, com e sem a simulação de processos infecciosos e, comparar as propriedades eletroquímicas desta liga com as propriedades de outros materiais já consagrados pelo uso como biomateriais, como é o caso das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb e do Ti-cp.
- 2- Estudar o comportamento eletroquímico das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com ensaios de imersão de longa duração e avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica.
- 3- Estudar o filme de óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).
- 4- Analisar a citotoxicidade da liga Ti-13Nb-13Zr pelo método espectrofotométrico de incorporação, pelas células, do corante vital.

A importância e originalidade deste trabalho estão no fato de que a liga Ti-13Nb-13Zr, destinada a aplicações biomédicas, foi produzida em laboratório nacional e o seu comportamento eletroquímico, visando caracterização da corrosão *in vitro*, não havia sido ainda investigado. Além disso, a influência do gradual aumento da complexidade do meio de ensaio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr também foi objeto deste trabalho. O aumento na complexidade do eletrólito visou aproximar as condições de ensaio *in vitro* das condições encontradas em ensaios *in vivo*. O meio de maior complexidade adotado neste estudo, meio de cultura (MEM), que é usado em ensaios de crescimento celular, não é normalmente utilizado como meio de ensaio eletroquímico.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Biomateriais

Biomateriais caracterizam-se como uma classe ampla de materiais naturais ou sintéticos, com propriedades mecânicas, químicas e físicas bem definidas; que quando colocados em contato com tecidos de seres vivos, de forma temporária ou permanente, não provocam danos aos tecidos biológicos [4]. Os biomateriais são utilizados para reparar ou, até mesmo, substituir tecidos e órgãos que estejam funcionando abaixo de níveis aceitáveis, restaurando funções originais, ou mesmo suprimindo falhas de determinados órgãos.

Mais do que qualquer outro campo da tecnologia contemporânea, a ciência dos biomateriais reúne diversas áreas, configurando-se como uma ciência multi e interdisciplinar. Na Fig. 3.1.1 é apresentado um diagrama que relaciona as principais disciplinas e etapas envolvidas no desenvolvimento de um biodispositivo, iniciando com a identificação da necessidade do biomaterial, desenvolvimento, fabricação, implantação e finalizando com a eventual remoção e análise de falha desse dispositivo.

Aliado ao aspecto social de possibilitar melhorias nas condições de vida de seres humanos, a ciência dos biomateriais tem um forte interesse comercial, que movimenta um volume elevado de dinheiro, aspecto esse que impulsiona e determina o desenvolvimento de novos materiais e novas técnicas e procedimentos cirúrgicos.

Durante as últimas duas décadas, o campo dos biomateriais sofreu consideráveis mudanças. No passado, a atividade era focada no uso de materiais já existentes, e tentativas eram feitas no sentido de utilização desses materiais como biomaterial. Um exemplo típico é o da liga Ti-6Al-4V ELI¹, que foi desenvolvida originariamente para aplicações aeroespaciais, entretanto passou a

¹ ELI – Extra low interstitial

ser usada como biomaterial e chegou a ser o material mais usado para confecção de próteses. Mais recentemente, o que se observa é o desenvolvimento de materiais para uso exclusivo como biomaterial.

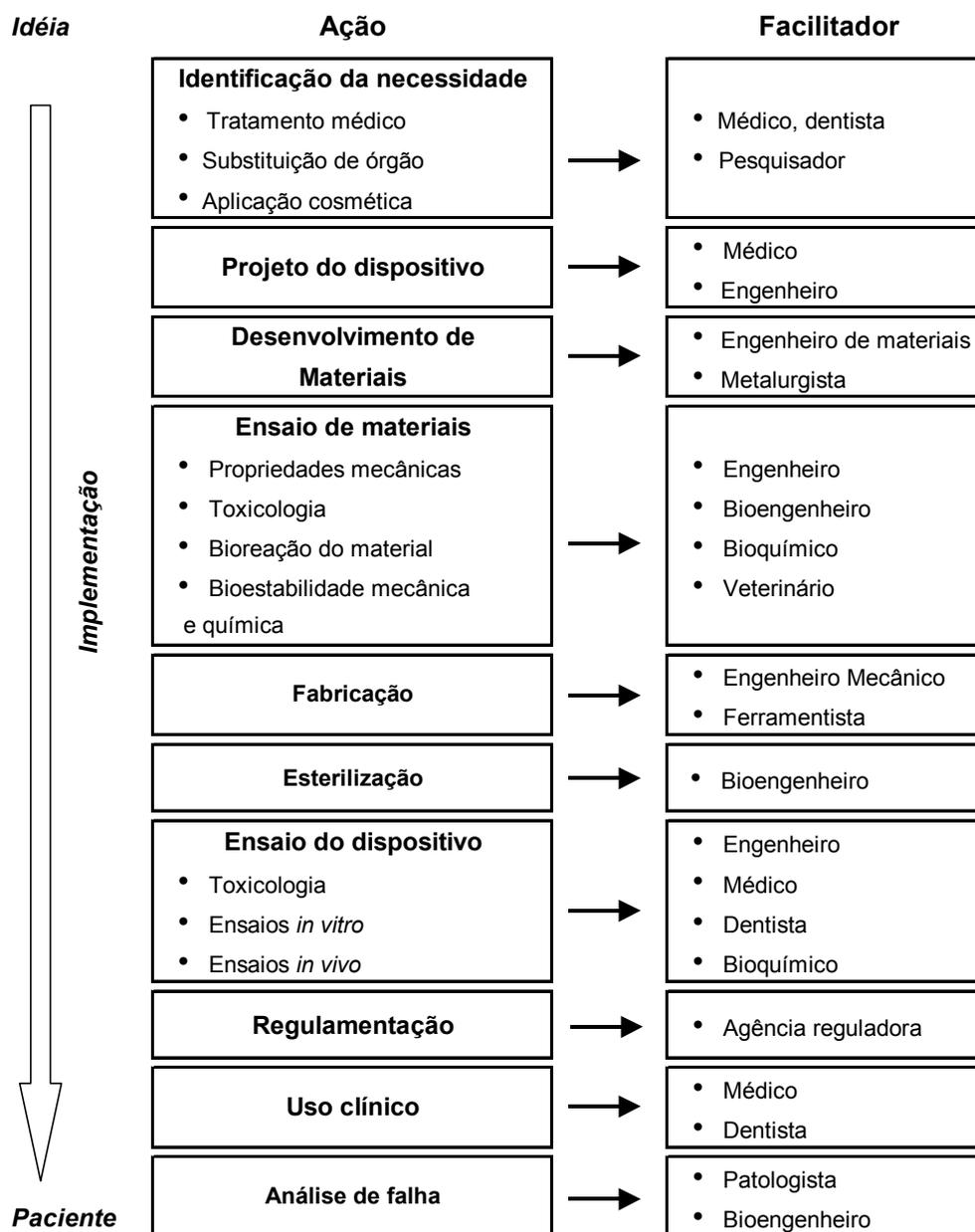


Figura 3.1.1 – Principais disciplinas envolvidas na ciência dos biomateriais [11].

Apesar da grande variedade de metais e ligas metálicas disponíveis, notadamente, poucas classes apresentam os requisitos necessários para que sejam consideradas para uso como biomaterial. Biomateriais devem apresentar um conjunto de propriedades, que permita que o dispositivo implantável

desempenhe as funções para as quais foi projetado. A combinação da alta corrosividade dos fluidos fisiológicos, aliada com a baixa tolerância do organismo à maioria dos produtos de corrosão, elimina uma grande parcela desses materiais.

Algumas propriedades exigidas de biomateriais são específicas para cada aplicação: em aplicações em que se deseja baixo atrito, como, por exemplo, implantes de articulações ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamento espelhado. Entretanto, quando se quer uma integração tecido-implante, como o requerido em implantes endo-ósseos, é interessante que o dispositivo apresente uma alta rugosidade. Lentes de contato, por exemplo, requerem uma alta taxa de permeação de gases. Dispositivos que suportam esforços cíclicos, sem permitir propagação de trinca, devem ser produzidos com material de alta resistência à fadiga e, dependendo da aplicação, são confeccionados de metal ou poliuretano [11].

Na Tab. 3.1.1 são apresentadas as características de três ligas metálicas que foram padronizadas para aplicações ortopédicas. Nesta tabela, observa-se que o material mais apropriado para essa aplicação deveria apresentar baixo custo, boa resistência mecânica e à corrosão, baixo módulo de elasticidade e biocompatibilidade com o ambiente fisiológico. Contudo, a união de todas essas propriedades em um único material é praticamente impossível. Normalmente, utiliza-se o critério de custo-benefício para especificar um dispositivo implantável.

Para que um biomaterial desempenhe suas funções, permanecendo no interior do corpo humano, em alguns casos por períodos que chegam a várias décadas, e não ser rejeitado, é necessário que ele seja compatível com o meio em que está implantado. Essa propriedade é denominada biocompatibilidade, e como a própria palavra sugere, biocompatibilidade refere-se à compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual ele está inserido. Considerando que a biocompatibilidade é uma decorrência das interações entre o tecido e o biomaterial, o número de variáveis que afetam essa característica é enorme, o que torna bastante difícil a sua definição e avaliação.

Tabela 3.1.1 – Características de algumas classes de materiais metálicos utilizados para aplicações biomédicas [6]

	Aço inoxidável	Ligas de cobalto-cromo	Titânio e ligas de titânio
Denominação	ASTM F-138 (316 LDVM)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537	ASTM F67 (ISO 5832/II) ASTM F136 (ISO 5832/III)
Principais elementos de liga (%massa)	Fe (bal.) Cr (17-20) Ni (12-14) Mo (2-4)	Co (bal.) Cr (19-30) Mo (0-10) Ni (0-37)	Ti (bal.) Al (6) V (4) Nb (7)
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Custo • Disponibilidade • Processamento 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência ao desgaste • Resistência à corrosão • Resistência à fadiga 	<ul style="list-style-type: none"> • Biocompatibilidade • Resistência à corrosão • Menor módulo de elasticidade • Resistência à fadiga
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Alto módulo de elasticidade • Perda das propriedades em aplicações de longa duração 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto módulo de elasticidade • Biocompatibilidade inferior 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa resistência ao desgaste • Baixa resistência ao cisalhamento
Utilização primária	<ul style="list-style-type: none"> • Dispositivos temporários • Haste de prótese de quadril 	<ul style="list-style-type: none"> • Hastes de prótese de quadril • Componentes de prótese de articulações que suportam cargas 	<ul style="list-style-type: none"> • Prótese total de quadril • Cabeça de Fêmur • Dispositivos permanentes

Outra característica imprescindível para que um material possa ser denominado biomaterial é a biofuncionalidade, que é definida por alguns autores [2] como o conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a capacidade de desempenhar a função para a qual foi projetada. Além de biocompatibilidade, biofuncionalidade e propriedades mecânicas apropriadas, um material para ser utilizado em implantes, deve exibir elevada resistência à corrosão, principalmente quando se constata que os fluidos corpóreos são ricos em íons cloretos [25].

3.2 – Titânio e ligas de titânio

O titânio, nono elemento mais abundante na litosfera, apresenta-se como constituinte em praticamente todas as rochas cristalinas. A descoberta do elemento titânio foi creditada ao mineralogista e químico britânico, reverendo Willian Gregor, em 1791. Devido à grande dificuldade em isolar e extrair o metal, foi atribuído o nome de titânio a esse elemento, inspirado na história mitológica grega dos filhos de Uranos e Geia, os *Titãs*, que eram odiados pelos pais e mantidos em cativeiros subterrâneos profundos. O motivo pelo qual esse minério não foi utilizado, até a metade do século 20, foi em razão de sua alta reatividade, que torna extremamente difícil sua produção.

O titânio é um elemento litófilo e tem forte afinidade pelo oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. Desde a sua descoberta, levou-se mais de 100 anos para isolar o metal. O titânio puro foi obtido somente a partir de 1910 e sua produção é bastante onerosa, quando comparada, por exemplo, com a produção de aço inoxidável [5]. Titânio comercialmente puro (cp), na realidade, é uma liga de titânio e oxigênio. Para satisfazer os padrões britânicos para utilização em implantes cirúrgicos, o teor de oxigênio no titânio deve ser inferior a 5 %.

O titânio é um metal de transição, com o último nível eletrônico incompleto que o habilita a formar soluções sólidas com muitos elementos. Na forma elementar é um metal branco, brilhante e de boa ductilidade, com ponto de fusão de 1678 °C e massa específica de 4,45 g.cm⁻³[6]. Existem seis processos disponíveis para a produção de titânio metálico: (1) processo Kroll, (2) processo Hunter, (3) processo de redução eletrolítica, (4) processo de redução gasosa, (5) redução com plasma e (6) processos de redução metalotérmica. Dentre esses processos, o processo Kroll é responsável pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental [26].

Na natureza, as principais fontes de titânio são os minérios anatásio, rutilo, leucóxênio, perovskita e ilmenita [26]. Na indústria, o titânio é usado sob a forma de óxidos, cloretos e em forma metálica. Em razão de suas propriedades de tenacidade, resistência à corrosão, opacidade, inércia química, toxicidade nula, elevado ponto de fusão, alto índice de refração e alta capacidade de dispersão, o titânio possui diversificado campo de utilização. Aproximadamente 95 % dos

concentrados de minerais de titânio são destinados à produção de pigmentos (titânio branco), os restantes encontram aplicações na fabricação de esponja de titânio, carbetos, vidros e cerâmicas especiais. A indústria de tinta e verniz consome cerca de 50 % da produção de pigmentos. O segundo maior campo de aplicação é na produção de papel para impressão e papel fotográfico. Os pigmentos de titânio também são aplicados nas indústrias de plástico, borracha de pneus, esmalte para porcelanas, revestimentos de paredes e fibras de vidro. Na forma metálica (titânio e ligas de titânio), cerca de 60 % é utilizada nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, e o restante é aplicado nas indústrias química, naval, nuclear, bélica e metalúrgica [26].

Os principais depósitos mundiais de minérios de titânio (rutilo, ilmenita e anatásio) estão localizados na Noruega, Austrália, Canadá, EUA, Índia, China, Itália, África do Sul e Brasil. O Brasil detém uma das maiores reservas de anatásio até hoje conhecidas no mundo, avaliadas em 440 milhões de toneladas, com teores médios de 17 % de TiO_2 associado a fosfato, nióbio e terras raras, entretanto não produz titânio ou liga de titânio industrialmente. O consumo nacional é insignificante e toda a necessidade é suprida por importação, sendo os EUA o principal fornecedor [26].

Uma das características do titânio é a transformação alotrópica que acontece a 882 °C. Acima dessa temperatura, tem-se uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), denominada fase β , enquanto que para temperaturas menores, a estrutura é hexagonal compacta (hc), denominada fase α [27]. A adição de elementos de liga pode aumentar ou diminuir a temperatura dessa transformação de fase. Sob esse aspecto, elementos como alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono têm maior solubilidade na estrutura hexagonal compacta (hc) da fase α , do que na estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) da fase β . Esses elementos formam uma solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase α , por isso são denominados α estabilizadores. Elementos de transição, como molibdênio, nióbio, tântalo e vanádio atuam como estabilizadores da fase β , sendo classificados como β estabilizadores. O zircônio é classificado como elemento neutro [6]. Em razão da mudança de estrutura e, dependendo da composição e tratamento térmico, as ligas de titânio podem ser agrupadas em cinco categorias: α , *near- α* , $\alpha+\beta$, *near- β* e β [6,27].

As ligas α , e *near- α* exibem superior resistência à corrosão, porém a aplicação como dispositivo de implante é limitada pela baixa resistência mecânica à temperatura ambiente. Ao contrário, as ligas com microestrutura $\alpha+\beta$ exibem alta resistência mecânica em virtude da presença das duas fases. As propriedades dessas ligas são funções das fases presentes, tratamento térmico e condições mecânicas de processamento da liga.

Ligas de titânio tipo β possuem alta resistência mecânica, boa conformabilidade e alta temperabilidade. Essas ligas oferecem uma combinação ímpar de baixo módulo de elasticidade com superior resistência à corrosão. Projeto de ligas e controle de processamento termo-mecânico têm permitido a produção de ligas destinadas a implantes, com propriedades otimizadas [6,28].

3.3 – Passividade de titânio e ligas de titânio

A excelente resistência à corrosão de ligas de titânio é proporcionada por um filme de óxido estável, aderente e protetor, que se forma na superfície do metal, em razão da alta reatividade do titânio e da extrema afinidade desse metal pelo oxigênio. Esse filme de óxido forma-se espontaneamente quando a superfície metálica é exposta ao ar ou umidade, e segundo Andreeva citado por Birch *et al.* [29] apresenta uma espessura inicial de aproximadamente 1,4 nm, alcançando 5 nm em 70 dias, 8 a 9 nm após 545 dias e 25 nm após 4 anos de exposição atmosférica. Na ocorrência de dano à superfície, o filme de óxido é imediatamente recomposto se pelo menos traços (ppm) de oxigênio ou umidade estiverem presentes na atmosfera. Entretanto, em condições anidras e na ausência de fontes de oxigênio, pode ocorrer corrosão do titânio, pois nessa condição o filme de óxido não será regenerado [12].

Embora o filme de óxido formado na superfície do titânio seja termodinamicamente estável, quando utilizado em implantes, podem ocorrer reações eletroquímicas com fluidos fisiológicos que são intensificadas em virtude das ações conjuntas de solitação mecânica e desgaste. Essas reações são influenciadas pelas características da superfície como composição, estrutura, rugosidade, topografia e também pelas características dos fluidos fisiológicos [30].

A natureza, composição e espessura do filme de óxido dependem das condições ambientais. Na maioria das atmosferas aquosas, o óxido é tipicamente TiO_2 , mas pode consistir da mistura de outros óxidos de titânio, incluindo TiO_2 , Ti_2O_3 e TiO [31,32]. O diagrama de Pourbaix para o sistema titânio-água, mostrado na Fig. 3.3.1, ilustra a grande extensão da estabilidade termodinâmica do TiO_2 . Esse óxido é estável em toda faixa de pH indicada no diagrama, desde potenciais altamente oxidantes até potenciais ligeiramente redutores. Como resultado, pode-se esperar que o titânio seja resistente a águas naturais, incluindo água do mar, soluções salinas de cloreto, sulfato, silicato, fosfato, nitrato e carbonato. No entanto, em soluções ácidas redutoras é possível ocorrer ruptura do filme. Dessa forma, corrosão generalizada pode ocorrer em soluções ácidas fortes, tais como HCl , HBr ou H_2SO_4 , e esta é intensificada com o aumento de temperatura e concentração [12].

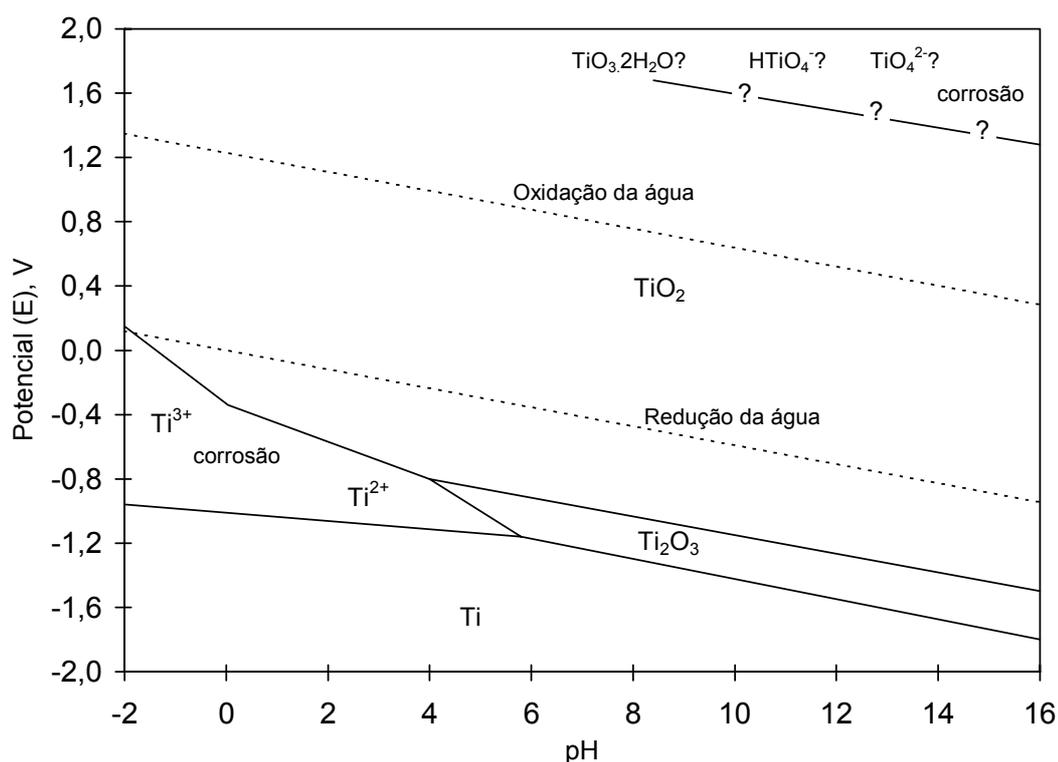


Figura 3.3.1 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema $\text{Ti-H}_2\text{O}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$. As espécies de titânio estão com uma atividade de 10^{-6} e as linhas (a) e (b) definem a região de estabilidade da água [12].

O filme de óxido que se forma na superfície de titânio se comporta como um material semiconductor tipo-n [31], portanto, propriedades eletrônicas, como constante dielétrica e propriedades semicondutoras dos filmes de óxido são

fatores importantes que influenciam a resistência à corrosão. Segundo Milosev *et al.* [33] pode-se assumir que o filme de óxido formado na superfície da liga Ti-6Al-4V em potenciais de 0,5 V a 2,0 V é constituído por uma camada interna semicondutora tipo-n e uma camada externa, mista de titânio-alumínio, semicondutora tipo-p. Segundo aqueles autores, a presença de óxido de alumínio e de titânio no filme passivo desenvolve uma heterojunção tipo p-n.

Otsuki e Ohtsuka [34], usando EIE, estudaram a relação entre a taxa de crescimento e a constante dielétrica de óxidos crescidos anodicamente na superfície de titânio. Segundo esses autores, a constante dielétrica de filmes formados anodicamente varia em função da taxa de varredura de potencial, influenciando portanto, as propriedades semicondutoras do filme. A variação dessa propriedade foi atribuída à alteração no grau de hidratação do óxido. Filme de óxido mais hidratado, o qual é formado para taxas relativamente altas, exibe uma maior constante dielétrica.

Vários outros autores [35,36] estudaram a influência da taxa de varredura do potencial nas propriedades eletrônicas do filme de óxido, utilizando EIE e voltametria cíclica. Azumi *et al.* [36] avaliaram alterações nas propriedades semicondutoras e no comportamento eletroquímico de titânio em solução alcalina desauerada de borato. Esses autores afirmaram que a parte externa do filme de óxido se transforma de um semicondutor tipo-n para um dielétrico em potenciais acima de 3 V, e esse mesmo filme de óxido é reconvertido para um semicondutor tipo-n para potenciais abaixo de 0,5 V.

Schmidt *et al.* [35] também utilizaram EIE e voltametria cíclica para investigar as propriedades semicondutoras de titânio, em função do potencial, porém utilizando solução tampão de McIlvaine em diferentes valores de pH. Essa solução tampão inicialmente era usada em ensaios colorimétricos, entretanto passou a ser aplicada para ensaios biológicos, com o intuito de simular uma variedade de condições encontradas por organismos vivos. No estudo de Schmidt *et al.* [35], os eletrodos eram polarizados a 1 V, 2 V, 3 V ou 4 V por períodos de 60 minutos e, em seguida, submetidos a voltametria cíclica ou EIE sob polarização em potenciais de 0,2 V, 0,4 V, 0,6 V, 0,8 V ou 1,0 V. Os voltamogramas revelaram um pico anódico próximo a 0 V seguido por uma extensa região passiva. Conforme declarado pelos autores [35], o pico correspondeu a uma transição ativa-passiva e a região passiva ao espessamento

do filme. O aumento de corrente observado em potenciais de 3,0 V foi atribuído à formação de TiO_3 . Azumi *et al.* [36], apoiado na literatura [37] declarou que o composto de titânio, TiO_3 , denominado peróxido de titânio, pode ser formado para potenciais acima de 3,0 V, pela reação, $\text{TiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ e ocorre na parte hidratada do filme de óxido, constituindo uma reação de oxidação adicional do filme de óxido. Schmidt *et al.*, acreditam que o TiO_3 não se apresenta como uma camada adicional no filme de óxido, encontrando-se inserido na camada de TiO_2 . Ainda com relação ao estudo de Schmidt e co-autores, a simulação dos diagramas de impedância com um circuito elétrico equivalente RC mostrou menores valores de resistência para filmes formados em potenciais de 4 V. Segundo aqueles autores, esse comportamento indica que, dependendo do potencial de formação do filme de óxido, a composição e a estrutura cristalina deste filme se altera e, conseqüentemente, o transporte de massa através do filme também se altera.

Tratamentos de superfície como decapagem, anodização e oxidação térmica podem espessar e fortalecer o filme de óxido, melhorando ainda mais a resistência à corrosão [38]. Segundo a literatura [29], esses tratamentos de superfície podem também alterar a estrutura do óxido e a oxidação térmica oferece um melhor desempenho do que a anodização ou decapagem. A melhor proteção oferecida por óxido obtido por tratamento térmico, quando comparado com filmes anodizados, estaria associada à formação de um filme de óxido rutilo [12,31,38], o qual é espesso e cristalino, enquanto que a anodização gera óxido anatásio ou óxido hidratado de baixa cristalinidade. A forma cristalográfica anatásio é atacada e dissolvida em ácidos redutores, enquanto rutilo é essencialmente inerte e resiste ao ataque [38]. Shibata e Zhu [39] usando microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) relataram que filmes formados em temperatura ambiente e potenciais menores do que 6 V são amorfos, entretanto, o filme cristaliza em temperaturas maiores que 60 °C, e em potenciais maiores que 7 V.

Alguns estudos [30,40] têm revelado que o acabamento superficial é uma característica importante a ser considerada, pois em determinadas situações, superfícies rugosas podem oferecer vantagens significativas em relação a superfícies espelhadas, como é o caso de implantes endo-ósseos em que se observa uma melhor fixação do osso com superfície mais rugosa. A influência da

rugosidade na composição do filme de óxido, que se forma na superfície de titânio, foi estudada por Mustafa *et al.* [41] utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Para isso, amostras de titânio com quatro tipos diferentes de tratamento superficial, os quais foram obtidos por meio de jateamento com partículas de TiO_2 , com diferentes granulometrias, e amostras sem qualquer tipo de tratamento superficial, foram mantidas durante 28 dias em meio de cultura, com e sem a adição de soro fetal bovino e células osteoblásticas. Após esse período de incubação, as amostras foram submetidas a ensaios de análise de superfície (MEV e XPS) e ensaios de EIE em solução salina tampão de fosfato (PBS). Segundo os autores, para as amostras expostas ao meio de cultura sem a adição de células, independentemente do acabamento superficial, e para as amostras imersas em meio de cultura com a adição de células e que receberam tratamento superficial com partículas de TiO_2 , com maior granulometria, os espectros de impedância apresentaram uma única constante de tempo. Já as amostras que tiveram acabamento superficial com partículas de TiO_2 de menor granulometria e que foram imersas em meio de cultura com a adição de células, apresentaram diagramas experimentais de impedância com duas constantes de tempo. Esses autores propuseram que o aparecimento da segunda constante de tempo está associado à selagem dos poros da camada de óxido. Os resultados de XPS revelaram que antes do tratamento em meio de cultura o óxido superficial consistia predominantemente de TiO_2 e após o tratamento com o meio de cultura, o filme de óxido também continha cálcio e fósforo.

A influência do tratamento com peróxido de hidrogênio na susceptibilidade à corrosão por pite de liga de titânio foi investigada por Aziz-Kerrzo *et al.* [42]. Esses autores estudaram o comportamento de corrosão de Ti, Ti-6Al-4V e Ti-45Ni em solução salina tampão de fosfato (PBS) a 37 °C utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. Para Ti e Ti-6Al-4V a densidade de corrente passiva foi da ordem de 2 a 3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, e esta manteve-se até potenciais da ordem de 1600 V, entretanto a liga Ti-45Ni mostrou comportamento inferior, apresentando potencial de pite em torno de 380 mV. Ensaios de polarização cíclica com essa liga mostraram que é improvável que ocorra repassivação desses pites. Todavia,

esses autores mostraram que é possível aumentar a resistência da liga Ti-45Ni ao início de corrosão por pite utilizando pré-tratamento com H_2O_2 . Esse tratamento envolveu a imersão do eletrodo em solução 0,2 M Na_2SO_4 contendo 100 mM de H_2O_2 .

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) também foram utilizados por Aziz-Kerrzo [42] para investigar a influência do fosfato no filme de óxido formado na liga Ti-6Al-4V. Para isso, utilizaram EIE em solução PBS e solução 0,9% (massa) de NaCl e por meio de simulação dos dados experimentais, obtiveram que a resistência da camada porosa obtida na solução que contém fosfato é muito baixa, variando de $10 \Omega cm^{-2}$ a $70 \Omega cm^{-2}$, ao passo que o valor da resistência da camada porosa obtida em solução que não continha fosfato estava em torno de $800 \Omega cm^{-2}$.

Schmidt e Azambuja [43] avaliaram o efeito de íons fluoreto no comportamento eletroquímico de Ti-6Al-4V utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, potencial a circuito aberto e ensaios de voltametria cíclica em solução de Ringer lactada. A adição de íons fluoreto fez com que o potencial a circuito aberto estabilizasse em valores mais negativos. Os voltamogramas obtidos com e sem a presença de íons fluoreto mostraram um pico anódico em aproximadamente -0,25 V seguido por uma região com corrente praticamente constante, o que é indicativo de crescimento do filme de óxido. O voltamograma obtido na presença de íons fluoreto mostrou maior valor de corrente anódica, o que, segundo os autores, indica que ocorreu adsorção de íons fluoreto no filme passivo, provocando a dissolução desse filme e formação de um filme de óxido mais poroso. Os diagramas de impedância obtidos por esses autores, para vários tempos de imersão em solução de Ringer, sem e com a adição de íons fluoreto, foram ajustados utilizando o circuito elétrico equivalente baseado no modelo de óxido duplo constituído por uma camada barreira compacta com elevada resistência e outra camada mais externa e porosa. A resistência do filme na solução contendo fluoreto diminuiu, porém após períodos maiores de exposição formou-se uma camada estável e protetora, os autores atribuíram isso à selagem dos poros da camada porosa. O filme formado na solução isenta de fluoreto mostrou maior resistência e menor porosidade. Segundo os autores a liga Ti-6Al-4V apresentou um comportamento passivo mesmo na presença de íons fluoreto.

A influência de elementos de liga na resistência à corrosão de Ti em solução de Ringer foi investigada por González *et al.* [44]. Esses autores submeteram Ti e ligas de Ti (Ti-10Mo, Ti-10Mo, Ti-10Mo-10Al, Ti-7Al-4,5V, Ti-5Al-4,5V e Ti-5Al-2,5Fe) a ensaios de EIE em diferentes valores de potencial e observaram que Mo, V e Fe melhoram a passividade e resistência à corrosão de ligas de Ti tipo β , enquanto que Al, que atua como estabilizador da fase α é prejudicial para a passividade e resistência à corrosão.

Lavos-Valereto *et al.* [45] estudaram a influência do potencial de polarização no comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Esses autores observaram diagramas de impedância com duas constantes de tempo, sugerindo a formação de um filme de óxido com uma estrutura dupla, composto por uma camada interna tipo barreira, com elevada resistência, e outra mais externa, com menor resistência. Eles também observaram que o aumento do potencial provoca diminuição da resistência da camada barreira e diminuição das capacitâncias, tanto da camada barreira como da porosa. Segundo os autores, isso está associado ao espessamento das duas camadas de óxido.

Em um estudo realizado por Khan *et al.* [24,46] o comportamento de corrosão de algumas ligas de titânio destinadas a aplicações ortopédicas foi investigado em solução salina tampão de fosfato (PBS) com adição de proteína e em vários valores de pH. Os resultados mostraram que um aumento no pH tem maior efeito na corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb do que na liga Ti-13Nb-13Zr e, que, a adição de proteínas no meio reduz a influência do pH. O estudo sugere que proteínas interagem com os processos de repassivação dessas ligas.

Alguns implantes de titânio são parcialmente revestidos com uma fina camada de hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, um exemplo é a haste femoral de implante total de quadril. Acredita-se que esse revestimento atua como uma barreira física e, dessa forma, possa reduzir a liberação de íons metálicos para os tecidos biológicos. Em virtude da porosidade e da composição química similar à composição do osso, acredita-se [47,48,49] que a hidroxiapatita é um material biocompatível e dessa forma, auxilia a osseointegração. Entretanto, a porosidade, segundo a literatura [50] poderia eventualmente alterar o comportamento de

corrosão do substrato metálico. O estudo realizado por Lavos-Valereto *et al.* [50] investigou esse aspecto, onde foi avaliado o comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-7Nb, com e sem revestimento de hidroxiapatita em solução de Hanks, aerada e desaerada, usando curvas de variação do potencial a circuito aberto e ensaios de polarização potenciodinâmica. Segundo esses autores, o potencial a circuito aberto foi sempre mais nobre para as amostras sem revestimento e os menores valores de potencial encontrados para as amostras com revestimento pode ser em razão do caráter poroso da hidroxiapatita. As curvas de polarização foram influenciadas pelas condições de aeração da solução. A amostra sem revestimento e em solução aerada apresentou um comportamento transpassivo para potenciais em torno de 1200 mV, enquanto que em solução desaerada, a curva de polarização foi similar à curva obtida com a amostra revestida, observando-se aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial. Esses autores também observaram que a taxa de corrosão das amostras com revestimento e sem revestimento para as condições aerada e desaerada, determinadas das curvas de polarização são menores do que $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, porém, a densidade de corrente de corrosão da amostra revestida é aproximadamente duas vezes maior do que o valor obtido para amostra sem revestimento. Segundo Lavos-Valereto, isso não compromete o uso do revestimento, pois essas taxas de corrosão são extremamente baixas.

Souto *et al.* [51] também investigaram o efeito do revestimento de hidroxiapatita no comportamento de corrosão da liga Ti-6Al-4V, comparando características eletroquímicas obtidas com amostras com e sem revestimento. Esses autores utilizaram polarização potenciodinâmica e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Ringer. As curvas de polarização indicaram comportamentos similares para as duas condições de acabamento superficial da liga (com e sem revestimento de hidroxiapatita), inclusive com valores de potencial de corrosão próximos, indicando, segundo esses autores, que a formação do filme de óxido aparentemente ocorre sob mecanismos similares, embora a densidade de corrente de passivação da liga com revestimento de hidroxiapatita foi ligeiramente superior. Os diagramas de impedância apresentaram duas constantes de tempo, para as duas condições. Os autores utilizaram dois circuitos elétricos equivalentes, os quais já haviam sido utilizados por outros autores [52,53] para simular os espectros de impedância. O

circuito elétrico equivalente, utilizado por Souto [51], que previa a existência de poros selados e preenchidos com compostos hidratados e precipitados, forneceu um melhor ajuste para os diagramas experimentais obtidos com a liga Ti-6Al-4V revestida. Baseado nos ensaios de impedância, os autores não observaram, mesmo após quatro meses de exposição à solução de Ringer, qualquer evidência de degradação do revestimento.

A biocompatibilidade da liga Ti-6Al-7Nb, com e sem revestimento de hidroxiapatita, foi avaliada por Lavos-Valereto *et al.* [54] usando ensaios *in vivo* e *in vitro* e técnicas de MEV e EDX. Os autores obtiveram resultados extremamente favoráveis ao uso dessa liga para implantes dentários. Com essas técnicas de análise observaram camadas de células osteoblásticas na superfície da amostra, além de áreas ricas em cálcio e fósforo.

A combinação de métodos eletroquímicos com técnicas de análise de superfície oferece uma possibilidade de estudo da composição, espessura, estrutura e propriedades eletroquímicas do filme de óxido formado na superfície de titânio e ligas de titânio. Essa alternativa foi explorada por Milosev *et al.* [33] que utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica e XPS para estudar o filme de óxido formado na superfície da liga Ti-6Al-4V. Esses autores avaliaram o óxido formado espontaneamente ao ar e o filme obtido sob polarização, na faixa de -0,25 V a 2,5 V, em solução de Hanks. O óxido formado espontaneamente foi predominantemente TiO_2 , sendo que na interface metal/óxido foram observados os sub-óxidos TiO e Ti_2O_3 . Pequenas quantidades de Al_2O_3 também foram encontradas na interface óxido/ar. A espessura calculada do filme de óxido foi de 5,0 nm. Entretanto, a análise da amostra sob polarização foi um tanto diferente. Foi observada a presença de Ti , TiO , e Ti_2O_3 em valores de potencial baixos ($E = 0$ V); com o aumento do potencial, a intensidade da parte metálica e dos sub-óxidos diminuiu e predominou a espécie TiO_2 . A intensidade da espécie TiO foi muito baixa ($\approx 8\%$) e desapareceu para potenciais maiores do que 0,25 V. Embora a intensidade de Ti_2O_3 diminuiu de 40% para 10%, com o aumento do potencial, essa espécie esteve presente em toda a faixa de potencial estudada. A polarização provocou a oxidação do alumínio, sendo que em potenciais baixos, o alumínio estava predominantemente no estado oxidado, isto é Al^{3+} (Al_2O_3), e em potenciais maiores do que 1,25 V o alumínio metálico desapareceu. O vanádio não foi detectado. Segundo esses autores, a não detecção do vanádio está

associada a uma limitação da técnica utilizada. A espessura calculada da camada de óxido aumentou linearmente com o aumento de potencial, alcançando um valor máximo de 9 nm para o potencial de 1,8 V. Esses autores utilizaram ensaios de EIE para caracterizar as propriedades eletrônicas do filme de óxido. Os ensaios de EIE foram realizados sob polarização (na faixa de -0,4 V a 2,5 V) e os resultados foram ajustados utilizando um circuito elétrico equivalente composto por duas constantes de tempo.

3.4 – Comportamento eletroquímico de titânio e ligas de titânio em ambiente fisiológico

Fluidos corpóreos apresentam uma composição bastante complexa em razão da presença de ânions de cloreto, bicarbonato e fosfato; cátions de sódio, potássio, cálcio e magnésio; compostos orgânicos, como soro albumina, fibrinogênio e enzimas [55]. A complexidade da solução fisiológica associada à presença de gases dissolvidos como, nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio, que podem produzir células de aeração diferencial [25], faz com que os fluidos corpóreos sejam propícios ao desenvolvimento de processos eletroquímicos. Portanto, quando materiais metálicos são usados como biomateriais é interessante avaliar as propriedades eletroquímicas, pois o comportamento de corrosão pode comprometer o desempenho desses dispositivos, alterando as propriedades mecânicas e influenciando também a biocompatibilidade, em virtude dos produtos de corrosão.

O uso de técnicas eletroquímicas em meios que simulam os fluidos fisiológicos é uma prática bastante utilizada para a avaliação do comportamento de corrosão de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas. A adição de soro fetal bovino (FSB), o qual contém proteínas, a esses fluidos é um artifício utilizado por vários autores [24,46,56,57] para aproximar ainda mais os meios simulados dos fluidos corpóreos. As proteínas, segundo Serro *et al.* [58,59] influenciam uma importante propriedade, a qual está diretamente relacionada com o processo de osseointegração, que é a capacidade que titânio e ligas de titânio têm de permitir a nucleação e o crescimento de uma camada de fosfato de cálcio em sua superfície. Em outro estudo, Serro *et al.* [59] propuseram que quando

titânio está em contato com soluções que contêm proteínas e íons de cálcio e fosfato, ocorre a adsorção preferencial de proteínas na superfície e, posteriormente, ocorre a deposição dos íons (cálcio e fosfato). Esses autores, utilizando XPS, observaram que as proteínas inibem o crescimento de uma camada de fosfato de cálcio, porém não impedem a deposição de íons fosfato e cálcio.

Estudos eletroquímicos para a avaliação do comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando meios fisiológicos contendo proteínas foram realizados por Davidson *et al.* [18] em 1994. Nesses estudos, os autores determinaram a resistência de polarização em solução de Ringer utilizando EIE e os valores obtidos foram similares aos obtidos com os da liga Ti-6Al-4V.

As proteínas presentes no meio apresentam importante função nos processos de corrosão, desgaste e repassivação de ligas de titânio, pois suas moléculas podem formar complexos na superfície da liga e com isso alterar a composição da camada de óxido [46]. Aragon e Hulbert [55] compararam o comportamento de corrosão da liga Ti-6Al-4V e do aço inoxidável 316 L em meios que simulam fluidos corpóreos e plasma bovino, usando técnicas eletroquímicas. Esses autores utilizaram uma solução 0,9%(massa) de NaCl e 0,1N NaH₂PO₄ a 37 °C, e conseguiram resultados próximos aos obtidos com plasma bovino. Eles observaram que ao final de 100 horas de imersão a densidade de corrente de corrosão da liga de titânio era 176 vezes menor do que a densidade corrente obtida para o aço inoxidável.

A comparação de desempenho eletroquímico entre biomateriais metálicos é uma metodologia adotada, principalmente para avaliar novos biomateriais. Em recente trabalho, Assis *et al.* [60,61] investigaram a possibilidade de utilizar aço inoxidável superferrítico como biomaterial, uma vez que esse aço apresenta elevada resistência à corrosão. Nesse estudo foram utilizados métodos eletroquímicos, ensaios de citotoxicidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados foram comparados com resultados fornecidos pela liga de titânio Ti-13Nb-13Zr e aço austenítico AISI 316L. O aço superferrítico apresentou comportamento de corrosão superior ao apresentado pelo aço austenítico, porém ligeiramente inferior ao da liga de titânio. Os ensaios de MEV revelaram que apenas o aço austenítico apresentou corrosão por pite em potenciais de aproximadamente 200 mV. O ensaio de citotoxicidade mostrou que o aço

superferrítico não é tóxico, todavia há ressalvas quanto à aplicação deste como biomaterial implantável, em virtude de suas propriedades ferromagnéticas. Em estudo posterior, Assis *et al.* [62] compararam o desempenho eletroquímico das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 37 °C. Os resultados revelaram que as três ligas de titânio apresentam comportamento tipicamente passivo com densidades de corrente de corrosão extremamente baixas (ordem de dezenas de nA/cm²) e valores de impedância bastante elevados.

Eletrólitos bastante utilizados em ensaios de corrosão de biomateriais são a solução salina tampão de fosfato (PBS), a solução de Ringer e a solução de Hanks, às vezes com adição de albumina e soro fetal bovino (SFB). Raros são os estudos que utilizam meio de cultura diretamente como eletrólito. Normalmente, o que se encontra na literatura é o uso do meio de cultura como meio para crescimento celular em ensaios de citotoxicidade e a análise da superfície de materiais que ficaram incubados nessa solução [63-65].

Materiais metálicos usados em aplicações ortopédicas normalmente estão submetidos à ação conjunta de processos de corrosão e desgaste. Em decorrência disso, o uso de ensaios eletroquímicos associados a ensaios de desgaste é uma prática usual para a avaliação de ligas metálicas, principalmente quando a finalidade é utilizá-las onde existem altas solicitações mecânicas, como é o caso de aplicações ortopédicas. Khan *et al.* [66] estudaram o comportamento eletroquímico de materiais metálicos, entre os quais o Ti puro e as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Mo. Eles utilizaram polarização cíclica em uma faixa de potencial de 0 a 5000 mV em solução salina tampão de fosfato, com pH na faixa de 5 a 9. Esses autores também submeteram essas ligas a ensaios de desgaste e avaliaram o efeito do desgaste do material em atmosfera corrosiva. Segundo aqueles autores, as ligas $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb) possuem uma melhor combinação de resistência à corrosão e desgaste embora, titânio puro, a liga *near*- β (Ti-13Nb-13Zr) e a liga tipo β (Ti-15Mo) apresentem melhores propriedades de resistência à corrosão. Em trabalho publicado posteriormente, esses mesmos autores [46] investigaram a relação entre desgaste e corrosão, estudando a habilidade das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V,

Ti-6Al-7Nb se repassivar em solução contendo proteínas. O estudo foi realizado utilizando técnicas de polarização cíclica para romper a camada passiva, permitindo em seguida a recomposição dessa camada. Os ensaios foram realizados em três tipos diferentes de solução (PBS, PBS + albumina e PBS + soro fetal bovino), sempre a 37 °C e, por vezes, combinado com ensaio de desgaste. A resistência à corrosão foi avaliada pela medida da diferença entre o potencial de ruptura e o potencial de repassivação. Esses autores definiram o potencial de ruptura como o valor de potencial onde ocorre um aumento súbito da densidade de corrente, e o potencial de repassivação como o valor de potencial em que ocorre a diminuição da densidade de corrente para valores típicos de passivação, ao se realizar a varredura na direção reversa. Segundo esses autores, uma menor diferença entre esses valores sinaliza uma melhor resistência à corrosão. Esses autores concluíram que em ausência de atmosfera corrosiva a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta desgaste maior do que as outras duas ligas e, que, em presença de proteína o desgaste foi minimizado para as três ligas. Entretanto, em atmosfera corrosiva, com ou sem ensaio de desgaste, a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou a maior resistência à corrosão entre as ligas testadas.

Técnicas eletroquímicas e de análise de superfície foram utilizadas por López *et. al.* [67,68] para estudar o comportamento de corrosão e caracterizar a camada de óxido passiva que se forma na superfície das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-15Zr-4Nb e Ti-13Nb-13Zr. Os valores de densidade de corrente obtidos para as três ligas em solução de Hanks [68] foram extremamente baixos (ordem de 10^{-8} A/cm²) e bem inferiores aos valores obtidos, por esses mesmos autores [68], para a liga Ti-6Al-4V. As curvas de polarização anódica das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb apresentaram uma região passiva com menores valores de densidade de corrente do que a observada para a liga Ti-6Al-7Nb. Os ensaios de XPS obtidos por esses autores [67] mostraram que Ti, Zr e Al estão presentes na superfície dessas ligas em porcentagens elevadas e bem superiores à porcentagem apresentada pelo Nb, indicando que esse elemento não está associado à elevada resistência à corrosão apresentada por essas ligas, e sua função é atuar como estabilizador da fase β .

O pH do fluido fisiológico é homeostaticamente [25] regulado em torno de 7,4; entretanto, após cirurgias de implante, esse valor pode ser temporariamente alterado, pois as células dos tecidos que estão em contato com

o implante reagem à presença desse material, o que resulta na diminuição do pH [69]. O valor normal de pH somente é restabelecido após alguns dias [25]. Em casos onde ocorrem hematomas e com drenagem deficiente da área do implante, um pH ácido pode ser mantido por semanas. Em casos de infecção, a acidez pode atingir níveis altos, conforme esquematizado na Fig. 3.4.1.

A influência do pH no comportamento de corrosão de titânio, destinado a aplicações odontológicas foi investigada por Koike e Fujii [70] utilizando ensaios de perda de massa, análise química da solução, XPS e avaliação da coloração da superfície das amostras utilizando um espectrofotômetro. Nesse estudo, amostras de titânio grau 2 foram imersas em soluções de ácido fórmico e ácido láctico (128 mM), e mantidas a 37 °C durante 3 semanas. O pH foi ajustado com adição de HCl ou NaOH para valores entre 1 e 8,5. Os autores concluíram que ocorrem processos de corrosão do titânio na cavidade oral e esses processos são dependentes do pH de forma mais intensa em solução de ácido fórmico do que em solução de ácido láctico. Alguns autores [69] todavia acreditam que a variação do pH pouco influencia o comportamento de corrosão de biomateriais metálicos, pois, segundo esses autores e, conforme mencionado anteriormente, fluidos fisiológicos comportam-se como uma solução tampão.

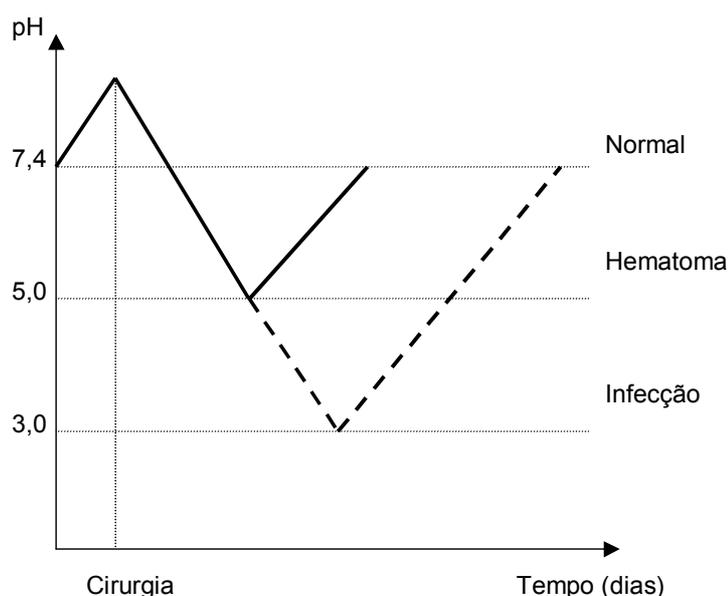


Figura 3.4.1 – Evolução do pH dos fluidos corpóreos após o implante de uma prótese [4].

A influência do pH e da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V também foi investigada por Wen-Wei Hsu *et al.* [71] utilizando técnicas de polarização, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de fosfato tamponada (PBS) e fluidos biológicos (urina e soro fisiológico). Segundo esses autores a influência da temperatura no comportamento de corrosão da liga Ti-6Al-4V foi mais significativa para PBS com pH igual a 4, observando-se um aumento de 3 vezes no valor médio de densidade de corrente quando se altera a temperatura de 25 °C para 45 °C. Para os outros eletrólitos, o aumento de temperatura também produziu aumento da densidade de corrente, porém com menor intensidade, principalmente para condições mais alcalinas e nos fluidos biológicos.

A saliva humana apresenta pH em torno de 7, entretanto, esse pH pode ser alterado em função do alimento ingerido. Com o consumo de açúcar o pH pode diminuir para valores até 4, entretanto, existem alimentos e bebidas que apresentam valores de pH entre 2 e 11, porém, esses valores se mantêm durante intervalos de tempo pequenos, pois a saliva comporta-se como uma solução tampão e o valor original do pH é rapidamente recuperado [71].

A biocompatibilidade de titânio depende, entre outros fatores, da composição química da superfície e da habilidade do óxido de titânio em adsorver componentes do meio, como, por exemplo, fosfato e cálcio. Segundo a literatura [69,72], fosfato de cálcio é adsorvido na superfície de titânio e ligas de titânio quando esses materiais são imersos em solução de Hanks. Hanawa [69] acredita que titânio em meio aquoso sofre um contínuo processo de dissolução parcial e repassivação, ocorrendo dessa forma a incorporação e precipitação de elementos do meio em sua superfície e, em razão disso, a composição e as propriedades do filme passivo se alteram em função do tempo e do meio de exposição. Na Tab. 3.4.1 são apresentados, segundo Hanawa, os compostos precipitados que se formam na superfície de alguns materiais metálicos expostos à solução de Hanks. Em seu estudo, Hanawa propôs que a adsorção de íons fosfato ocorre conforme representado pelas reações (1), (2) e (3), onde (ads), (ox) e (aq) representam íons adsorvidos, íons no óxido e em solução aquosa. Em um primeiro estágio, ocorre a adsorção preferencial de íons fosfato pelo óxido de titânio hidratado e, em seqüência, íons de cálcio são então adsorvidos pelos íons de fosfato. A relação

Ca/P aumenta com o tempo e, eventualmente, ocorre a formação do fosfato de cálcio na camada mais externa do óxido.

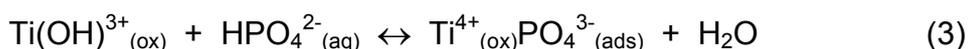
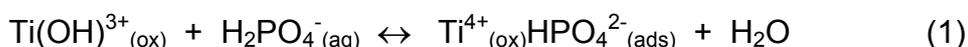


Tabela 3.4.1 – Compostos precipitados formados na superfície de metais imersos em solução de Hanks [69,72]

Material	Precipitado
Ti, Ti-6Al-4V, Ti-56Ni Ti-6Al-4V Ti-56Ni	Fosfato de cálcio
Cr SUS 316L Co-30Cr-5Ni Ni-20Cr	Fosfato de cromo
Ti-25Zr	Fosfato de titânio Fosfato de zircônio Fosfato de cálcio
Ti-50Ni	Fosfato de titânio
Ti-75Zr	Fosfato de zircônio
Zr	Fosfato de zircônio

Hodgson *et al.* [73] utilizaram espectroscopia de impedância eletroquímica para investigar mudanças na interface filme de óxido/eletrólito de Ti-6Al-4V, com ênfase na influência que os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} têm no filme de óxido. Esses autores utilizaram solução 0,14 M de NaCl com a adição de KH_2PO_4 ou CaCl_2 , em diversas concentrações, e observaram que Ca^{2+} e PO_4^{3-} interagem com a superfície de TiO_2 quando presentes, juntos ou separadamente em solução salina, e são responsáveis pelo aparecimento de uma segunda constante de tempo na região de média frequência dos diagramas de impedância.

3.5 – O uso de espectroscopia de impedância eletroquímica e circuito elétrico equivalente no estudo de corrosão de biomateriais metálicos

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica bastante utilizada para o estudo e avaliação do comportamento eletroquímico de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas. Em razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo e, dessa forma, prever o comportamento em ensaios de longa duração.

Além disso, a simulação dos resultados experimentais utilizando circuitos elétricos equivalentes fornece modelos que permitem descrever a resposta da interface eletroquímica em termos de elementos passivos de um circuito elétrico. Essa aproximação é uma ferramenta valiosa quando o objetivo é estudar os efeitos que variáveis como, tempo de imersão e tratamento superficial, têm na resistência à corrosão [74]. Sob esse aspecto, as alterações nas respostas de impedância podem ser claramente associadas a alterações na interface eletroquímica do metal que está sendo investigado.

Um grande inconveniente do uso de circuitos elétricos equivalentes é que diferentes circuitos elétricos podem ajustar igualmente bem o mesmo conjunto de dados experimentais. Portanto, antes de propor um circuito elétrico equivalente para representar o comportamento de uma interface é necessário o conhecimento das propriedades e estrutura do sistema a ser estudado.

Os circuitos elétricos equivalentes resultam da combinação de elementos passivos e, segundo Bonora [75], para que se obtenha uma confiabilidade com o uso desses circuitos eles devem obedecer duas condições básicas:

- 1- Todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico claro. Esses elementos devem estar correlacionados com as propriedades físicas do sistema que podem gerar esse tipo de resposta. Para confirmar essa correlação, alterações dos parâmetros do circuito elétrico em função do tempo devem ser contínuas e não aleatórias.
- 2- Os espectros obtidos com o circuito elétrico equivalente devem apresentar uma margem de erro pequena em relação aos diagramas experimentais. Esse erro é aceitável se for não periódico ou regular em função da frequência. O circuito elétrico equivalente deve ser o menos complexo possível. Isso significa que: —

se com a eliminação de um elemento do circuito, o ajuste ainda permanece apropriado, então esse elemento deve ser suprido, tornando o circuito elétrico equivalente mais simples.

A eficiência dos modelos obtidos com o uso de circuitos elétricos equivalentes é dependente dessas duas condições. Se a segunda condição não é obedecida, então o modelo não é consistente com os resultados experimentais e, dessa forma, não está correto. Se a primeira condição não for satisfeita, significa que o modelo não está associado com um significado físico e, em razão disso, não deve ser utilizado [75].

Os circuitos elétricos utilizados para descrever a interface metal/óxido/eletrólito são formados com resistores, capacitores e outros elementos, tais como, o elemento de fase constante (*CPE*) ou de Warburg. O *CPE* (*Constant Phase Element*) é utilizado em substituição ao capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. A impedância do *CPE* é representada pela equação: $Z_{CPE} = [C(j\omega)^\alpha]^{-1}$ em que o expoente α pode assumir valores que variam entre -1 e 1 . Dessa forma, o *CPE* se comporta como um indutor ou capacitor puro quando o expoente α assume valor igual a -1 ou 1 , respectivamente, e quando o expoente α assume valor igual a zero, o *CPE* se comporta como um resistor. O elemento de *Warburg* é utilizado em sistemas que apresentam reações eletroquímicas cuja etapa limitante é a difusão finita de espécies em solução [76].

Diferentes circuitos elétricos equivalentes são encontrados na literatura para simular o comportamento eletroquímico de titânio e suas ligas em meios fisiológicos. Na Fig. 3.5.1 são apresentados alguns desses circuitos. A grande maioria desses circuitos é baseada em um modelo de óxido constituído por uma dupla estrutura, composta por uma camada interna compacta, denominada barreira e outra camada mais externa e porosa. Na Fig. 3.5.2 é mostrado esquematicamente esse modelo de óxido. A camada barreira, em razão de apresentar uma elevada resistência é a responsável pela alta resistência à corrosão fornecida pelo óxido e, a camada porosa, a qual apresenta menor valor de resistência, segundo alguns autores [45], seria associada à biocompatibilidade, pois permitiria a incorporação de compostos do meio nos poros e com isso contribuiria para o processo de osseointegração [45,77,78].

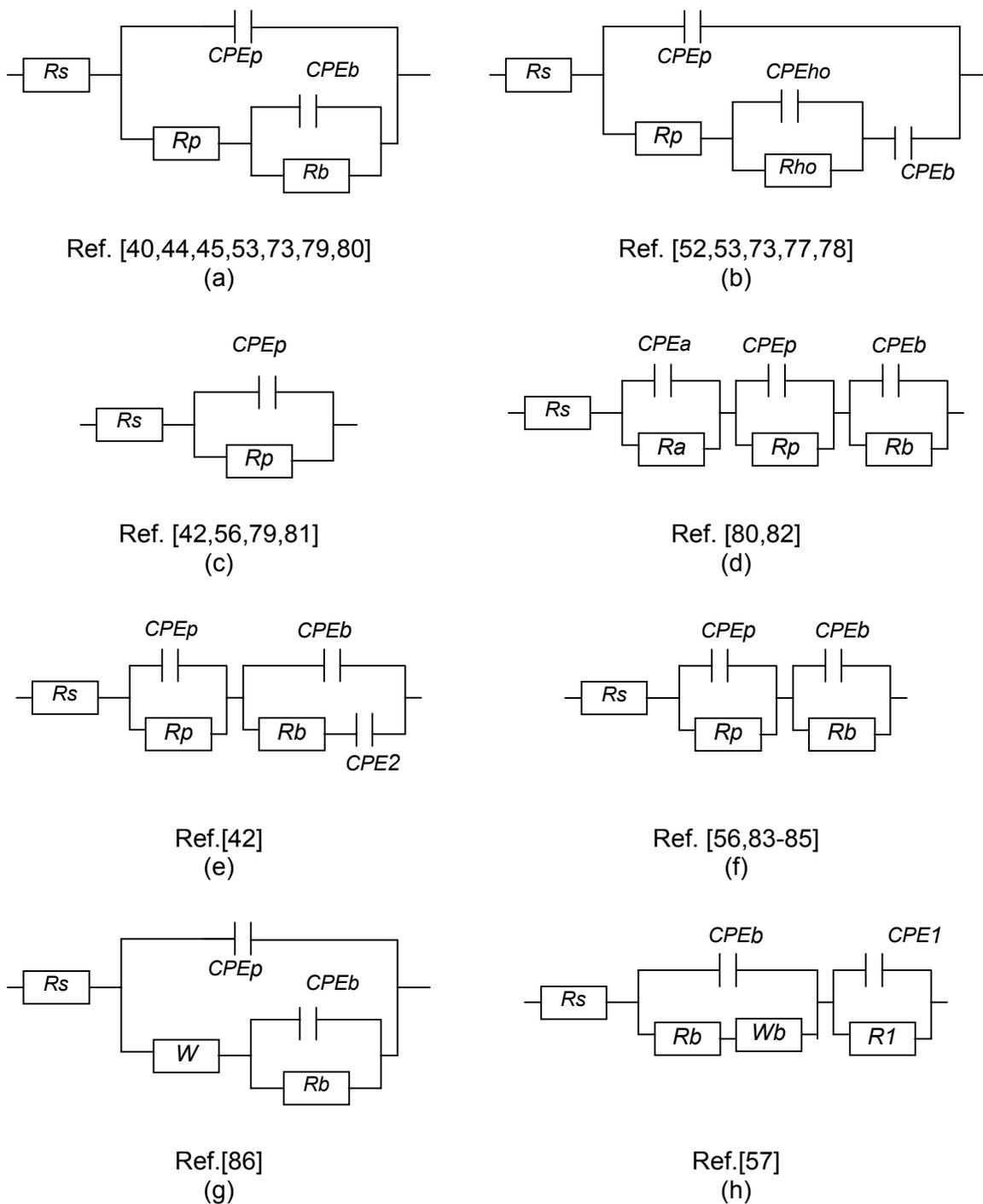


Figura 3.5.1 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar diagramas experimentais de impedância de titânio e suas ligas.

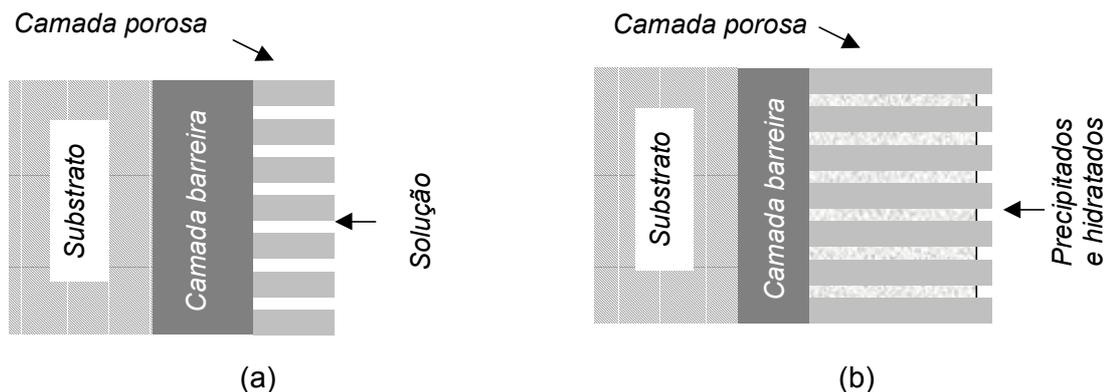


Figura 3.5.2 – Modelo de óxido de titânio com estrutura dupla composto por camadas barreira e porosa: (a) camada porosa não selada e (b) camada porosa selada com produtos precipitados e/ou hidratados [53].

Um dos primeiros estudos com titânio utilizando os circuitos da Fig. 3.5.1(a) e (b) foi realizado por Pan *et al.* [53] e publicado em 1996. Utilizando esses circuitos, os autores estudaram o filme passivo de óxido formado na superfície de titânio em função do tempo de imersão em solução de fosfato tampão (PBS), com e sem a adição de peróxido de hidrogênio. Os diagramas experimentais obtidos em PBS sem a adição de peróxido e nos estágios iniciais após adição de peróxido, forneceram um bom ajuste com o circuito (a), entretanto, para tempos maiores de imersão, na presença de peróxido, o circuito (b) produziu um melhor ajuste. Segundo os autores, o peróxido acelera o crescimento da camada porosa de óxido, e os poros podem eventualmente ser fechados, aprisionando compostos precipitados e hidratados em seu interior. A contribuição desses compostos dentro dos poros é prevista no circuito (b), pela presença dos elementos CPE_{ho} e R_{ho} . A resistência da camada barreira no titânio imerso em PBS sem a presença do peróxido permaneceu durante todo o ensaio em torno de $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando uma elevada estabilidade e resistência desse filme de óxido, entretanto, a capacitância, da ordem de $10 \text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ apresentou um ligeiro decréscimo, o que pode ser conseqüência do aumento de espessura do filme de óxido. Todavia, a baixa resistência apresentada pela camada porosa (cerca de $200 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$) indicou que os poros dessa camada estão provavelmente preenchidos apenas com a solução. Em solução PBS com a presença de peróxido, os autores observaram um decréscimo inicial na resistência da camada barreira, porém, após esse período inicial, observou-se um gradual aumento nesse valor, que alcançou valores da mesma ordem de grandeza dos obtidos sem

a presença do peróxido. Os altos valores da resistência da camada porosa (dezenas de $K\Omega.cm^2$), comparado com os valores obtidos em solução sem peróxido, sinaliza que os poros provavelmente estão selados e com compostos precipitados no seu interior.

Fonseca *et al.* [86], assim como Pan, também investigaram, utilizando EIE, o comportamento eletroquímico de titânio em solução PBS, com e sem adição de peróxido de hidrogênio. Esses autores adotaram o circuito elétrico equivalente mostrado na Fig. 3.5.1(g), para simular os diagramas experimentais obtidos nas duas condições de ensaio. Esse circuito contém um elemento de *Warburg* que, segundo os autores, está associado ao transporte de oxigênio e íons metálicos pelo filme de óxido. Segundo Fonseca, a resistência do filme de óxido obtida em PBS, no início do ensaio, é baixa, porém, com tempo de imersão esse valor torna-se extremamente elevado (cerca de $90 M\Omega.cm^2$). No ensaio realizado em PBS com adição de peróxido notou-se uma redução de cerca de 300 vezes nesse valor, especialmente para solução com maior concentração de peróxido. Quando o peróxido foi eliminado, o filme de óxido recuperou a resistência, isso em razão do aumento de espessura do filme.

Hiromoto *et al.* [56] estudaram o efeito de células fibroblásticas (L929) nas propriedades da interface eletroquímica de titânio, utilizando ensaios de polarização, impedância eletroquímica e medidas de potencial a circuito aberto. Os autores utilizaram como eletrólito células fibroblásticas L929 que foram incubadas durante sete dias em MEM (minimum essential medium – Eagle) com a adição de soro fetal bovino (SFB). Para comparar o efeito de aminoácidos e proteínas, também foram realizados, separadamente, ensaios eletroquímicos em MEM, com e sem adição de soro fetal bovino (SFB) e em solução tampão de fosfato (PBS). O potencial a circuito aberto foi mais nobre em PBS, em virtude da elevada concentração de fosfato, que é cerca de 10 vezes maior do que a concentração encontrada em MEM, seguida por L929+MEM+SFB, MEM+SFB e por último, MEM. Os autores utilizaram o circuito elétrico equivalente da Fig. 3.5.1(c) para simular os espectros de impedância obtidos em MEM e o circuito da Fig. 3.5.1(f) para ajustar os diagramas experimentais obtidos em MEM+SFB e L929+MEM+SFB. Segundo os autores, no circuito (f) as resistências R_b , R_p e R_s representam a resistência do filme de óxido, a resistência das biomoléculas adsorvidas e a resistência da solução, respectivamente. Em estudo mais recente,

esses mesmos autores [57], utilizaram o circuito da Fig. 3.5.1(h) para ajustar os diagramas obtidos com titânio em L929+MEM+SFB, MEM+SFB e MEM. Segundo os autores, um componente de difusão (*Warburg*) foi incorporado em virtude da existência da camada de biomoléculas adsorvidas que atua como uma barreira.

Após o trabalho de Pan [53] vários outros autores [40,42,44,45,51,79,80] publicaram artigos utilizando o circuito elétrico (a) para o titânio e ligas de titânio em meio aquoso. González *et al.* [44] avaliaram, utilizando os circuitos (a) e (c), a influência de elementos de liga e do potencial de polarização na resistência à corrosão de ligas de titânio e obtiveram valores de resistência e capacitância da camada barreira ($2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e $15 \mu\text{Fcm}^{-2}$), da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Pan [53]. Aziz-Kerrzo *et al.* [42] utilizaram o circuito (a) para simular espectros de impedância obtidos com titânio em PBS e o circuito (e) para ajustar os espectros de impedância obtidos com Ti-6Al-4V e Ti-45Ni também em PBS. Para o titânio, o valor da resistência da camada barreira foi da mesma ordem de grandeza ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$) do valor estimado por Pan [53], porém para a camada porosa, Aziz-Kerrzo *et al.* obtiveram um valor bem superior, cerca de dezenas de $\text{K}\Omega \text{ cm}^2$. Para as ligas de titânio (Ti-6Al-4V e Ti-45Ni) esses autores utilizaram o circuito (e), que contém um terceiro elemento de fase constante, o qual apresentou valor de α igual a 0,5 e segundo os autores estaria associado a processos de difusão.

Wang *et al.* [80,82] utilizaram EIE e simulação para investigar a nucleação e crescimento de apatita em Ti-6Al-4V que foi tratada em solução 5,0 M de NaOH a 60 °C durante 24 horas. Eles utilizaram o circuito (a) para simular os espectros obtidos com a liga sem qualquer tratamento e o circuito (d) para ajustar os espectros obtidos após o tratamento alcalino. Os diagramas de impedância foram obtidos em um fluido fisiológico, que simula o plasma sangüíneo. Os valores de ajuste obtidos com o circuito (a) pouco variaram durante as oito semanas de ensaio, isso desconsiderando os resultados obtidos com uma hora de imersão. Após oito semanas as camadas porosa e barreira apresentavam resistências de $73,5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ e $120 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente. O circuito (d) que foi utilizado por Wang é baseado em um modelo de óxido composto por três camadas, que além da camada interna, contém uma segunda denominada de camada hidrogel e a terceira, que é atribuída à incorporação de

apatita. Os ajustes mostraram um aumento da resistência associada à camada de apatita em função do tempo de imersão, o que reflete o processo de nucleação e crescimento de apatita na liga que foi tratada em NaOH. O crescimento da apatita na superfície da liga tratada com NaOH também foi constatado por Wang, utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Garcia-Alonso *et al.* [79] investigaram a influência que o tratamento térmico provoca na fixação de células osteoblásticas e no comportamento de corrosão da liga Ti-6Al-4V utilizando EIE, MEV e difração de raios-X. Eles utilizaram os circuitos elétricos equivalentes das Fig. 3.5.1 (a) e (c) para ajustar os diagramas de impedância obtidos para a liga sem e com tratamento térmico. O circuito (c) ajustou bem os diagramas obtidos com a liga sem qualquer tratamento, porém quando a liga foi submetida ao tratamento térmico (500°C/1h e 700°C/1h) houve a necessidade de utilizar um modelo com duas constantes de tempo. Segundo os autores, o tratamento térmico promove a formação de núcleos de Al₂O₃, que ocorre em maior proporção para o tratamento realizado na maior temperatura, e com isso houve a necessidade de se adicionar mais uma constante de tempo no circuito utilizado para simular os resultados experimentais. Os autores concluíram, utilizando espectrofluorimetria, que o tratamento térmico não diminui a biocompatibilidade da liga, ao contrário, ele promove uma melhor fixação de células osteoblásticas e, também, aumenta a resistência à corrosão, principalmente quando o tratamento foi realizado na maior temperatura.

Uma prática bastante utilizada para estimar a espessura da camada de óxido é usar os valores de capacitância obtidos por meio dos ajustes com circuito elétrico equivalente. Isso é feito assumindo que o óxido se comporta como um capacitor de placas paralelas e aplicando a equação $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, onde C é a capacitância obtida com os ajustes de EIE, ϵ é a constante dielétrica do óxido, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) e A e d são área e a espessura do óxido, respectivamente.

O valor da constante dielétrica (ϵ) de filmes finos depende das condições experimentais como preparação da amostra e taxa de formação do óxido, o que justifica a grande dispersão dos valores encontrados na literatura [87]. Pan *et al.* [77], utilizando o valor de 65 para a constante dielétrica do óxido de titânio, e assumindo um fator de rugosidade igual a 1 para a camada barreira,

e entre 1 e 2 para a camada porosa, obtiveram valores de 6 nm para a camada barreira e entre 2,5 e 5,0 nm para a camada porosa, isso em PBS sem a presença de peróxido. Com a adição de peróxido, a espessura da camada barreira diminuiu para 1 nm e a da camada porosa aumentou para valores entre 20 e 40 nm.

3.6 – Efeito do peróxido de hidrogênio no comportamento eletroquímico de titânio e ligas de titânio em solução fisiológica

Segundo vários autores [53,86-89] a espessura e a natureza da camada de óxido formada na superfície de implantes de ligas de titânio se alteram com o tempo de implantação, em razão de processos eletroquímicos que liberam íons metálicos para os fluidos fisiológicos e tecidos biológicos circunvizinhos ao implante. Na literatura existem alguns estudos que utilizam a técnica espectroscópica PIXE¹ (*Proton induced X-ray emission*) [90-92] para comprovar a presença desses íons metálicos em tecidos circunvizinhos ao implante. Ektessabi *et al.* [90] implantaram Ti-6Al-4V na tíbia de coelho e após 12 semanas observaram, usando essa técnica, a presença de elementos da liga em tecidos circunvizinhos ao implante. Nesse estudo, os autores também realizaram o mapeamento de cálcio e fósforo na superfície do implante, o que possibilitou obter informação com relação ao crescimento ósseo ao redor do implante. Oudadesse *et al.* [91], utilizando PIXE, determinaram qualitativamente e quantitativamente traços de elementos de implantes metálicos nas vizinhanças ao implante e em órgãos do corpo humano tais como: rim, baço, fígado, glândulas linfáticas e pulmão.

Esses estudos revelam que apesar da excelente resistência à corrosão do titânio e suas ligas, demonstrada por ensaios *in vitro*, há evidências que demonstram que implantes de titânio inseridos no corpo humano apresentam elevadas taxas de oxidação e grande quantidade de compostos de titânio é liberada, sendo encontrada nos tecidos adjacentes ao implante [77,87], levando à

¹PIXE – Técnica que permite analisar os elementos presentes em filmes finos. A irradiação da amostra com prótons produzidos em um acelerador provoca a ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra. Quando as vacâncias deixadas por esses elétrons são preenchidas por elétrons das camadas mais externas, ocorre a emissão de raios X e a análise da energia desses permite caracterizar os elementos dos filmes.

constatação de que a passividade de titânio em sistemas biológicos ocorre sob condições específicas diferentes daquelas observadas em estudos *in vitro*.

Uma explicação plausível para as maiores taxas de corrosão observadas *in vivo* foi proposta por Tengvall *et al.* [93,94] e envolve a geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) durante reações inflamatórias que ocorrem em virtude do processo cirúrgico. Esses autores afirmam que o titânio é quimicamente atacado na presença de H_2O_2 , com a formação de uma espessa camada de óxido poroso, e que neste processo, íons são liberados para a solução.

A influência do H_2O_2 na passividade de titânio e ligas de titânio tem sido investigada por vários autores [86-89,95,96]. Um trabalho bastante completo com titânio foi realizado por Pan *et al.* [87] utilizando técnicas eletroquímicas (polarização potenciodinâmica e monitoração do potencial a circuito aberto com o tempo) e análise de superfície (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia de tunelamento (STM)) em solução salina tampão de fosfato (PBS). Esses autores concluíram que a adição de H_2O_2 diminui a constante dielétrica do óxido, o que representa uma diminuição da resistência à corrosão e também provoca um espessamento da camada de óxido. Com esse estudo introduziu-se o modelo de camada dupla para o óxido de titânio, no qual a camada interna, constituída principalmente de TiO_2 , se comporta como uma barreira, e a camada mais externa é porosa, hidratada e mais defeituosa. Na ausência de peróxido, os espectros de impedância indicaram um filme estável de óxido durante várias semanas de exposição. Entretanto, a introdução de H_2O_2 resultou em mudanças significativas no espectro, revelando uma diminuição na resistência à corrosão e a formação de um filme de óxido mais espesso. Os resultados obtidos com XPS sugeriram para o filme de óxido que se formou em PBS uma estrutura de camada dupla. A camada interna tem uma estrutura com estequiometria próxima do TiO_2 , enquanto que a camada externa é constituída predominantemente por grupos OH^- [87].

Alterações morfológicas ocorridas em razão da presença de H_2O_2 foram investigadas por Pan *et al.* [87] utilizando ensaios de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) em amostra de titânio com diferentes acabamentos superficiais. Os autores utilizaram três tipos de tratamentos superficiais: (a) polimento com pasta de diamante até 1 μm , (b) polimento mais anodização a 0,4 V em PBS e (c)

polimento, anodização e imersão por duas horas em solução PBS que continha 100 mM de H_2O_2 . Os resultados de STM mostram rugosidade de 8 nm, 16 nm e 22 nm para as amostras submetidas aos tratamentos superficiais (a), (b), e (c), respectivamente. A presença de H_2O_2 produziu uma estrutura granular com alta rugosidade. Segundo os autores, o filme de óxido formado no titânio em solução consiste de duas camadas. Uma camada interna compacta, constituída principalmente de TiO_2 , com poucos defeitos e que se comporta como uma barreira, e outra camada defeituosa mais externa, que é uma mistura não estequiométrica de oxi-hidróxido de titânio e compostos hidratados, provavelmente porosa e rica em água. A adição de H_2O_2 à solução resultou em um filme passivo mais espesso, com um aumento de compostos de hidróxido de titânio [87].

Pan *et al.* [78] também estudaram, utilizando XPS e EIE, as variações no filme de óxido de titânio produzidas por células osteoblásticas em meio de cultura, e o efeito de um pré-tratamento com H_2O_2 em solução de PBS. Os resultados revelaram que íons fosfato e cálcio são incorporados no óxido das amostras expostas ao meio de cultura, fornecendo uma razão Ca/P próxima do valor apresentado pela hidroxiapatita. O pré-tratamento em H_2O_2 resultou em espessamento da camada porosa de cerca de 10 vezes. Esses autores concluíram que inicialmente o peróxido diminui a resistência à corrosão do titânio, entretanto, quando os poros da camada externa são preenchidos com precipitados, o filme de óxido, mais espesso, contribui para o aumento na resistência à corrosão. Essa observação apóia a afirmação de que a concentração de íons de titânio atinge um valor estacionário depois de decorrido um longo período da implantação [97]. Eles acreditam que um tratamento apropriado com H_2O_2 pode melhorar a bioatividade do titânio e, dessa forma, contribuir para a osseointegração.

Vários outros estudos [89] avaliaram a influência do peróxido de hidrogênio no comportamento de corrosão do titânio. Entre esses estudos, tem-se o realizado por Fonseca e Barbosa [86] que estudaram o comportamento eletroquímico de titânio em solução tampão de fosfato (PBS) contendo 50 mM e 150 mM de H_2O_2 a 37°C, usando EIE e MEV. Nesse estudo, após uma semana de ensaio, a solução de PBS que continha H_2O_2 foi substituída por outra isenta de H_2O_2 . O objetivo dessa substituição foi simular o final de processos inflamatórios. Esses autores

observaram que a resistência à corrosão do titânio era fortemente afetada pela presença de H_2O_2 e após a remoção do peróxido ocorreu uma rápida recuperação da resistência à corrosão. Adicionalmente eles concluíram que o óxido formado em PBS na presença de H_2O_2 é mais poroso e apresenta maior condutividade iônica do que o óxido formado em solução isenta de peróxido.

3.7 – Caracterização do filme de óxido formado na superfície de titânio e ligas de titânio por XPS

A composição química e estabilidade da camada de óxido que se forma na superfície de biomateriais metálicos são fatores importantes que podem influenciar diretamente a biocompatibilidade. Atualmente, uma grande variedade de processos de tratamento de superfície é aplicada nesses materiais com o intuito de se obter propriedades mais apropriadas para o uso desses materiais em aplicações biomédicas. Polimento é frequentemente aplicado em materiais usados para implantes odontológicos, pois auxiliam na fixação gengival; passivação com HNO_3 homogeneiza o filme; anodização produz um filme de óxido mais denso, espesso e mais resistente [98]; jateamento com partículas aumentam a rugosidade, o que pode estimular a osseointegração [30].

Tratamento químico tem sido utilizado por alguns autores [80,82,99] para favorecer a formação de compostos de fosfato de cálcio na superfície de titânio e, segundo a literatura [100], esses compostos são altamente biocompatíveis e estão associados ao processo de osseointegração. Os reagentes mais utilizados nesses tratamentos são o NaOH e H_2O_2 , às vezes, precedidos por decapagem química em HCl e H_2SO_4 .

Segundo Wang [80,82] o NaOH produz uma camada gelatinosa de titanato de sódio, enquanto que o H_2O_2 produz uma camada de titânia, também gelatinosa, e essas camadas de gel têm a habilidade de induzir a formação da apatita, que é considerada bioativa. Uma vez iniciada a nucleação da apatita, ocorre o crescimento de fosfato de cálcio. Sob esse aspecto, a aplicação de técnicas de análise superfície para avaliar e estudar a composição e estrutura do filme óxido formado nesses materiais, transformou-se em uma metodologia amplamente utilizada.

Takadama *et al.* [99] investigaram o processo de formação de apatita em amostras da liga Ti-6Al-4V que foram submetidas a tratamentos térmicos e químicos em NaOH. Nesse estudo foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e XPS em amostras que foram imersas em uma solução fisiológica (SBF) que simula o plasma sanguíneo humano. Segundo os autores, o tratamento alcalino induz a formação de titanato de sódio e, com a imersão no SBF, ocorre a formação do grupo Ti-OH. Esse grupo, por sua vez, induz a formação do titanato de cálcio e de fosfato de cálcio amorfo.

Utilizando XPS, Serro *et al.* [59] estudaram a composição e espessura de filmes formados na superfície de amostras de titânio que foram imersas em soluções de Hanks e de NaCl, sem e com a adição de proteínas, além de amostras que foram simplesmente decapadas em solução ácida. O filme de óxido nas amostras decapadas era constituído predominantemente de TiO_2 com uma espessura entre 2 e 3 nm, enquanto que para amostra exposta em solução de Hanks a superfície apresentava-se coberta por uma camada tipo apatita, com uma relação Ca/P em torno de 1,2 e uma espessura não maior do que 1 μm . A identificação de nitrogênio nos espectros de XPS, segundo os autores, está associada a presença de proteínas. Na amostra imersa em solução de Hanks, a análise de XPS não detectou Ti na superfície do substrato, e, segundo os autores, esse fato está associado à formação de camada superficial mais espessa nesse meio e, com isso, não seria detectado o titânio.

Sittig *et al.* [30] utilizaram XPS para investigar a composição de filmes de óxidos formados em Ti-cp, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V que foram submetidos a tratamentos de superfície como: polimento mecânico, passivação com HNO_3 e decapagem em solução ácida (HNO_3+HF). Segundo os autores, o filme de óxido em Ti-cp era constituído predominantemente por TiO_2 . O carbono, com elevada contribuição em todos os espectros, era devido à presença de moléculas orgânicas adsorvidas, que, segundo os autores, estão sempre presentes em qualquer superfície exposta ou armazenada sob condições atmosféricas. Titânio, com estados de oxidação 3+ e 2+, apresentou-se em menor quantidade e estava mais próximo da interface óxido-metal. O filme de óxido crescido naturalmente nas ligas de titânio continha, além de TiO_2 , elementos formadores da liga na forma oxidada, como Al_2O_3 para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, e Nb_2O_5 para a liga Ti-6Al-7Nb. A concentração de alumínio estava enriquecida na superfície em

relação ao interior do óxido; vanádio encontrava-se empobrecido e nióbio estava presente com o mesmo nível.

López *et al.* [67] investigaram o filme de óxido formado naturalmente nas ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-15Zr-4Nb utilizando XPS. Os resultados revelaram que a porcentagem atômica do nióbio na superfície da liga é extremamente pequena em relação aos outros elementos de liga, para as três ligas. Isso significa, segundo os autores, que o nióbio tem como função principal atuar como β estabilizador e não contribui para as propriedades de superfície das ligas. Também observaram a presença de elementos alfa estabilizadores (Al, na liga Ti-6Al-7Nb e Zr nas ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Nb-4Zr) na parte mais externa do filme de óxido. Com o intuito de obter informações com relação aos diferentes números de oxidação dos elementos de liga e sua distribuição no filme de óxido, ensaios de XPS foram realizados e os resultados mostraram uma clara difusão de Zr e Al para a superfície do filme de óxido, e, que a parte mais externa do filme é constituída preferencialmente por uma mistura de óxidos de Ti, Al, Zr e, em menor proporção, Nb, e que esses óxidos são formados preferencialmente com os elementos no maior estado de valência.

A composição do filme de óxido formado antes e após a polarização da liga Ti-6Al-4V em solução 0,15 M de NaCl foi investigada por Ramires *et al.* [101] utilizando XPS. Antes da polarização os espectros apresentaram picos de energia associados a TiO, Ti₂O₃ e TiO₂. A espécie com maior contribuição foi TiO₂ seguida por Ti₂O₃. Foram observados também óxidos dos elementos formadores da liga, Al₂O₃ e V₂O₃. Após a polarização, segundo os autores, os espectros de XPS revelaram somente a presença de TiO₂ na superfície da liga.

Huang *et al.* [102] também utilizaram XPS para caracterizar o filme de óxido formado anodicamente sobre titânio puro em solução 0,9% (massa) de NaCl. Nesse estudo, a polarização foi realizada com taxas de varredura variando de 0,2 a 200 mV/s, até um potencial máximo de 1500 mV. Os resultados indicaram que o filme passivo formado consiste predominantemente de TiO₂, entretanto, hidróxidos e sub-óxidos de titânio também estavam presentes, especialmente em filmes obtidos com taxas de varreduras mais altas. Baseado nos resultados de XPS, esses autores propuseram que o crescimento de óxido é precedido pela formação intermediária de hidróxido de titânio, que se converte em

óxido após desidratação, e que, para altas taxas de varredura, o óxido contém composto de hidróxido de titânio que é conhecido por ser menos resistente.

A espessura e composição de diversos filmes de óxido de titânio foram determinadas por Pouilleau *et al.* [103] utilizando técnicas de análise de superfície (XPS, XRD, AFM e RBS) em amostras de titânio que foram previamente submetidas a vários tratamentos de superfície (1) anodização em solução ácida, (2) oxidação térmica, (3) envelhecimento em solução ácida e (4) estabilização em água fervente durante 15 minutos. Todos os filmes anódicos eram constituídos por uma camada externa amorfa de TiO_2 e uma camada intermediária de TiO_x , com espessura entre 10 a 20 nm, que está em contato com TiO_2 e o substrato. A espessura da camada de TiO_2 é cerca de 10 nm e 20 nm e diminui rapidamente com o envelhecimento. Segundo aqueles autores, o tratamento de estabilização com a água fervente, não modifica a espessura total da camada de óxido, entretanto, ocorre um aumento da espessura da camada de TiO_2 às custas da diminuição da espessura da camada intermediária de TiO_x .

Marino *et al.* [104] também investigaram, utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e difração de raios-X, o filme de óxido crescido anodicamente em titânio. Os autores utilizaram condições galvanostáticas com uma corrente de $1,52 \text{ mA/cm}^2$, para crescer o filme de óxido em solução de fosfato tampão com pH entre 1 e 5. Segundo os autores, o filme se caracterizou como um óxido misto contendo, na região mais externa, essencialmente TiO_2 e que o pico do $\text{Ti}2p_{3/2}$ apresentava cinco componentes, as quais foram atribuídas a: Ti metálico, TiO , Ti_2O_3 , TiOH e TiO_2 . Após *sputtering*, com íons de argônio, os autores detectaram que espécies de fosfato, do meio de ensaio, foram incorporadas e estavam presentes com maior concentração nas regiões mais externas do filme óxido. Os autores também relataram a existência de uma estrutura dupla para o filme de óxido de titânio, que é formada por uma camada interna não estequiométrica, e outra mais externa consistindo predominantemente de TiO_2 , com uma alta concentração de espécies do eletrólito.

Hanawa *et. al* [105] utilizaram XPS para caracterizar o filme de óxido formado em titânio após 30 dias de imersão em um eletrólito neutro contendo vários íons inorgânicos. Os resultados revelaram que fosfato de cálcio se forma naturalmente no óxido de titânio, e indicaram a existência de duas camadas, uma

constituída essencialmente de TiO_2 , e outra composta de fosfato de cálcio. Segundo esses autores, o fosfato de cálcio pode se apresentar como uma “ilha” depositada no óxido de titânio ou cobrindo todo o filme de óxido. O fosfato de cálcio contém fosfato na forma de PO_4^{3-} , HPO_4^{3-} e H_2PO_4^- e a forma de PO_4^{3-} está presente em maior proporção, cerca de 60 %. O fosfato de cálcio também contém grupos hidroxila e ligações com água. A adsorção e incorporação de íons fosfato na superfície do titânio ocorrem pela reação entre íons fosfato hidratados e o óxido de titânio hidratado. Os íons de cálcio são atraídos e adsorvidos pelos íons fosfato.

3.8 – Biocompatibilidade de titânio e ligas de titânio

Titânio e ligas de titânio, segundo a literatura [19,21,106], estão entre os materiais mais biocompatíveis utilizados para aplicações biomédicas. A alta biocompatibilidade desses materiais deve-se à presença de um filme passivo de óxido, constituído predominantemente por TiO_2 que é associado com fosfato de cálcio, e que se forma em virtude da precipitação de compostos inorgânicos dos fluidos biológicos. Segundo Hanawa [105], isso também acontece em ligas de cobalto-cromo, aço inoxidável, porém em uma proporção muito menor do que a ocorrida em titânio e suas ligas. O fosfato de cálcio formado em titânio é mais similar à apatita e a relação Ca/P observada para titânio é muito superior à observada nas demais ligas. É interessante observar que o fosfato de cálcio é um componente do osso e que cerâmicas de fosfato de cálcio apresentam excelente biocompatibilidade.

A avaliação do desempenho biológico de um biomaterial deve considerar tanto as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material como a relação com tecidos biológicos, devendo assegurar que o material não provoque quaisquer efeitos adversos nos tecidos e células. Nesse contexto, a biocompatibilidade de um implante metálico geralmente é avaliada tanto pelas reações dos tecidos vizinhos, como pelo comportamento desse material frente à atmosfera agressiva desses tecidos e fluidos fisiológicos. A interação entre tecidos e um implante é considerada adversa se há evidência de danos específicos, causados, por exemplo, por produtos de corrosão. Esses danos

podem ocorrer nos tecidos vizinhos ou em outra parte qualquer do corpo humano, pois os produtos de corrosão podem ser lixiviados e se depositar em determinados órgãos do corpo.

Estudo publicado por Oudadesse *et al.* [91] relata a presença de traços de elementos metálicos oriundos de implantes e identificados por *PIXE* em órgãos tais como rim, baço, fígado e pulmão. Por essa razão, a biocompatibilidade de implantes metálicos é usualmente avaliada juntamente com a resistência à corrosão. Sob esse aspecto, tem-se que a biocompatibilidade de materiais metálicos é controlada por interações eletroquímicas, as quais resultam em liberações de substâncias e íons para tecidos e, também, pela toxicologia das espécies liberadas [107].

A complexa composição dos fluidos fisiológicos, constituídos por íons cloreto, fosfato, sulfato, aminoácidos e proteínas, faz com que materiais metálicos, quando utilizados como biomaterial, estejam submetidos a processos eletroquímicos, os quais associados a solicitações mecânicas e processos de desgaste, poderão produzir fragmentos e produtos de corrosão que podem provocar efeitos tóxicos aos tecidos e órgãos dos indivíduos implantados. Em virtude disso, é interessante produzir ligas metálicas com boa resistência mecânica e química e que sejam constituídas com elementos inócuos. Dessa forma, a avaliação de biocompatibilidade dos elementos que compõem o material do implante e, também, o estudo do comportamento eletroquímico e da resposta biológica da interface entre implante e meio fisiológico são temas vinculados ao desenvolvimento de materiais metálicos para uso como biomateriais.

A biocompatibilidade pode ser avaliada utilizando ensaios *in vitro* e *in vivo*, porém, o ensaio *in vitro* não exclui o ensaio *in vivo* e segundo a norma ISO 10993 o ensaio *in vitro*, é o primeiro passo para se avaliar a biocompatibilidade de materiais para uso em dispositivos biomédicos e, somente após a certificação da não toxicidade é que o estudo de biocompatibilidade desses materiais tem continuidade. A avaliação de parâmetros como morte de células, redução da adesão e alteração de morfologia celular, redução de atividade de biossíntese, permite que os ensaios *in vitro* alertem sobre a toxicidade de materiais [54].

Métodos *in vitro* usados para avaliar a toxicidade de biomateriais consistem em colocar o material direta ou indiretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos e verificar as alterações celulares por intermédio

de diferentes mecanismos, entre os quais a incorporação de corantes vitais ou a inibição de colônias celulares. Os métodos *in vitro* apresentam algumas vantagens em relação aos métodos *in vivo*, pois possibilitam limitar o número de variáveis, obter resultados mais rapidamente, com um custo mais baixo e de uma maneira mais fácil do que os resultados obtidos pelo método *in vivo* [108].

A avaliação individual da citotoxicidade de elementos de liga constitui uma etapa importante, que pode contribuir para o projeto de ligas metálicas com superior biocompatibilidade. Todavia, o uso de elementos não citotóxicos não garante que a liga produzida também o seja, pois a toxicidade de um material também é determinada pela resistência à corrosão e ao desgaste, sendo que produtos de corrosão e fragmentos desse material podem comprometer a biocompatibilidade [72].

Yamamoto *et al.* [109] avaliaram sistematicamente a citotoxicidade de 43 sais metálicos pelo método de formação de colônias usando dois tipos de cultura de células: (1) fibroblastos – L929 e (2) osteoblastos - MC3T3-E1. Esses autores classificaram os metais em ordem de citotoxicidade, conforme mostrado na Tab. 3.8.1, utilizando valores de IC_{50} , o qual é definido como o valor da concentração do metal que reduz a viabilidade celular em 50 % [72,110]. Complementando esse trabalho, Yamamoto *et al.* [110] publicaram outro artigo comparando o desempenho de 12 sais metálicos, porém, utilizando quatro tipos de linhagem de células: (1) murine monocyte-macrophages (J774A.1), (2) human uterine cervix epitheloid carcinoma (HeLa S3), (3) human neuroblastoma (IMR-32) e (4) human pulmonary diploid fibroblast (IMR-90). A ordem de classificação decrescente de citotoxicidade, é mostrada na Tabela 3.8.2 Esses autores afirmam que a citotoxicidade dos sais metálicos é função da linhagem de células e a linhagem IMR-32 é a que tem maior sensibilidade.

Tabela 3.8.1 – Ordem decrescente de citotoxicidade de vários íons metálicos [72]

L929	Cr ⁶⁺ > Cd ²⁺ > V ³⁺ > Ag ⁺ > Hg ²⁺ > Sb ³⁺ > Hg ⁺ >
	Ti ³⁺ > Ga ³⁺ > Cu ²⁺ > Mn ²⁺ > Co ²⁺ > Zn ²⁺ > Be ²⁺ >
	Ni ²⁺ > Sn ²⁺ > In ³⁺ > Ir ⁴⁺ > Ti ²⁺ > Pd ²⁺ > Y ³⁺ >
	Cu ⁺ > Rh ³⁺ > Pb ²⁺ > W ⁶⁺ > Cr ³⁺ > Bi ³⁺ > Ti ⁴⁺ >
	Cs ⁺ > Hf ⁴⁺ > Mo ⁵⁺ > Zr ⁴⁺ > Ta ⁵⁺ > Ba ²⁺ > Rb ⁺ >
	Nb ⁵⁺ > Al ³⁺ > Fe ³⁺ > Ru ³⁺ > Fe ²⁺ > Sr ²⁺ > Li ⁺ > Sn ⁴⁺
MC3T3-E1	Cd ²⁺ > In ³⁺ > V ³⁺ > Be ²⁺ > Sb ³⁺ > Ag ⁺ > Hg ²⁺ >
	Cr ⁶⁺ > Co ²⁺ > Bi ³⁺ > Ir ⁴⁺ > Cr ³⁺ > Hg ⁺ > Cu ²⁺ >
	Rh ³⁺ > Ti ³⁺ > Sn ²⁺ > Ga ³⁺ > Pb ²⁺ > Cu ⁺ > Mn ²⁺ >
	Ti ²⁺ > Ni ²⁺ > Zn ²⁺ > Y ³⁺ > W ⁶⁺ > Fe ³⁺ > Pd ²⁺ >
	Fe ²⁺ > Ti ⁴⁺ > Hf ⁴⁺ > Ru ³⁺ > Sr ²⁺ > Sn ⁴⁺ > Ba ²⁺ >
	Cs ⁺ > Nb ⁵⁺ > Ta ⁵⁺ > Zr ⁴⁺ > Al ³⁺ > Mo ⁵⁺ > Rb ⁺ > Li ⁺

Tabela 3.8.2 – Ordem decrescente de citotoxicidade obtida para vários compostos metálicos em função da linhagem de células [110]

Sal	IMR-32	MC3T3-E1	J774A.1	HeLa S3	L929	IMR-90
K ₂ Cr ₂ O ₇	1	4	1	1	1	3
AgNO ₃	2	3	2	3	3	1
VCl ₃	3	1	6	4	2	2
SbCl ₃	4	2	9	2	4	8
CuCl ₂	6	7	3	7	5	4
CoCl ₂	5	5	5	8	6	5
NiCl ₂	7	8	4	6	8	6
ZnCl ₂	8	9	11	5	7	7
Cr(NO ₃) ₃	10	6	8	9	9	9
FeCl ₃	9	10	7	10	12	11
TiCl ₄	11	11	10	11	10	12
Al(NO ₃) ₃	12	12	12	12	11	10

Rao *et al.* [16] e Okazaki *et al.* [14] avaliaram e compararam a biocompatibilidade de ligas de titânio sem vanádio e alumínio (Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd-0,05N-0,2O e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2O) com Ti-cp grau 2 e Ti-6Al-4V ELI utilizando células fibroblásticas L929 e osteoblásticas MC3T3-E1, usando como parâmetro de avaliação a razão de crescimento relativo de células. A razão de

crescimento é definida pela relação entre o número de células na placa que contém o meio de teste e o número de células da placa de controle, portanto, apresenta valor máximo igual um. Utilizando pós dos elementos de liga, (Ti, Al, V, Zr, Sn, Nb, Ta, Pd), os autores também investigaram a toxicidade individual de cada elemento de liga. Adicionalmente, a toxicidade também foi avaliada em função da concentração dos elementos em misturas de pós dos elementos tais como: (Al+V, Ti+Zr+Nb+Ta e Ti+Sn+Nb+Ta).

Complementando, Okazaki [14] investigou a influência do desgaste na biocompatibilidade dessas ligas, realizando ensaios de desgaste em meio de cultura MEM Eagle e estimando a razão de crescimento em L929 e MC3T3-E1. Os resultados mostraram que a razão de crescimento para as duas ligas que não continham V ou Al, nos dois meios (L929 e MC3T3-E1) era próxima de um e ligeiramente superior ao valor apresentado pelo Ti-cp grau 2 e pela liga Ti-6Al-4V. A razão de crescimento para Al e V diminuiu rapidamente com o aumento de concentração desses elementos, atingindo valores próximos de zero quando a concentração atinge 0,5 ppm. A razão de crescimento para misturas de pós, não contendo Al ou V, foi igual a um. Os ensaios com desgaste apresentaram razão de crescimento relativo próximo de um, para quatro dias de incubação. A razão de crescimento em Ti e em ligas sem V e Al não sofreram alteração em função do número de ciclos utilizado no ensaio de desgaste, porém isso não ocorreu com a liga Ti-6Al-4V, que apresentou um valor de razão de crescimento próximo de zero quando o ensaio de desgaste foi realizado com 10^5 ciclos.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

Neste trabalho foram utilizados titânio comercialmente puro (Ti-cp grau-2) e as ligas de titânio: Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V.

- **Liga de titânio Ti-13Nb-13Zr**

A obtenção, tratamento para homogeneização, forjamento a frio e tratamento térmico da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizada neste estudo, foram procedimentos realizados em escala laboratorial por Schneider [111]. As etapas principais são relatadas a seguir.

A liga ternária *near-β*, Ti-13Nb-13Zr, foi produzida em forno a arco com eletrodo não consumível, em atmosfera inerte de argônio, utilizando Ti e Nb, de alta pureza ($\geq 99,9\%$), e Zr contendo até 4,5 % (massa) de Hf. Esses materiais estavam sob a forma de chapas, com espessura de 3 mm. Utilizou-se 103,60 gramas de Ti, 18,20 gramas de Nb e 18,20 gramas de Zr, pesados com precisão de 0,05 gramas. Os materiais usados na preparação da liga foram decapados em solução de Kroll (2 mL de HF, 6 mL de HNO₃ e 100 mL de H₂O), e após fundidos, produziram um lingote de aproximadamente 140 gramas, com diâmetro em torno de 15 mm e comprimento de 150 mm. Os lingotes foram obtidos em duas etapas de fusão. Na primeira etapa, utilizou-se todo o Nb e uma quantidade de Ti suficiente para obter a liga Ti-35Nb e, na segunda etapa, foi acrescentado o restante do material, obtendo-se a liga Ti-13Nb-13Zr. Ao final de cada etapa, foram realizadas seis fusões para garantir a homogeneidade da liga. Após cada etapa de fusão, os lingotes foram pesados e não foi observada variação significativa entre os valores inicial e final de massa. Os lingotes obtidos foram decapados em solução de *Kroll* e encapsulados a vácuo em tubo de quartzo, para serem submetidos ao tratamento térmico. Esse tratamento consistiu em introduzir

o material encapsulado em um forno resistivo pré-aquecido a 1000 °C, mantendo-o a essa temperatura durante uma hora. Em seguida, esse material foi submetido a resfriamento rápido, utilizando água. Após o tratamento térmico, os lingotes foram forjados, em forja rotativa a frio, até a obtenção do diâmetro desejado. Durante o forjamento, quando a redução em área atingia aproximadamente 74 %, o lingote era submetido a tratamento térmico. A liga utilizada neste estudo sofreu dois tratamentos térmicos: o primeiro logo após a fusão; e o segundo, durante o forjamento a frio.

A análise química da liga Ti-13Nb-13Zr foi realizada por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) em um espectrômetro modelo *SPECTRO FLAME - SPECTRO*. Na Tab. 4.1.1 são apresentadas as composições químicas da liga Ti-13Nb-13Zr, obtida por ICP-AES e a requerida pela ASTM F1713-96 [22].

Tabela 4.1.1 – Composição química e nominal da liga Ti-13Nb-13Zr

Elemento Químico	Composição química e nominal %(massa)	
	ICP-AES	ASTM F1713-96 (max.)
C	0,0350 ± 0,0010	0,08
H	0,0109 ± 0,0012	0,012
N	0,0039 ± 0,0002	0,05
O	0,0775 ± 0,0014	0,15
S	< 0,001	-
Hf	0,055 ± 0,002	-
Zr	13,489 ± 0,356	12,5 - 14,0
Nb	13,179 ± 0,057	12,5 - 14,0
Fe	0,085 ± 0,001	0,25
Ti	balanço	balanço

- **Liga de titânio Ti-6Al-4V**

A liga Ti-6Al-4V foi fabricada pela *Supra Alloys Inc.* e foi tratada termicamente pelo fabricante. O tratamento térmico consistiu em manter a liga a uma temperatura de 787 °C durante uma hora, com posterior resfriamento ao ar.

A análise química da liga Ti-6Al-4V foi realizada por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), utilizando um espectrômetro de emissão atômica *Atom Scan 25 – Thermo Jarrel Ash*.

Na Tab. 4.1.2 são apresentadas as composições químicas da liga Ti-6Al-4V obtida por ICP-AES e a requerida pela ASTM F136-98 [112].

Tabela 4.1.2 – Composição química e nominal da liga Ti-6Al-4V

Elemento Químico	Composições química e nominal % (massa)	
	ICP-AES	ASTM F136-98 (max.)
C	0,024	0,08
H	0,005	0,012
N	0,006	0,05
O	0,18	0,13
Al	6,0	5,5 - 6,5
V	4,1	3,5 - 4,5
Fe	0,17	0,25
Ti	balanço	balanço

- **Liga de titânio Ti-6Al-7Nb**

A liga Ti-6Al-7Nb foi fabricada pela *IMI Titanium Limited England*. Essa liga, denominada comercialmente IMI-367, foi submetida pelo fabricante ao processo de forjamento, seguido de recozimento a vácuo. A composição química nominal da liga Ti-6Al-7Nb é mostrada na Tab. 4.1.3.

- **Titânio puro Ti-cp (grau 2)**

O titânio puro utilizado neste estudo foi o titânio grau 2 (Ti-cp), fornecido pela Camacam Indústria Ltda. A composição química, fornecida pelo distribuidor, e a nominal, requerida pela ASTM F 67-00 [113], são apresentadas na Tab.4.1.4.

Tabela 4.1.3 – Composição nominal da liga Ti-6Al-7Nb

Elemento Químico	Composição química % (massa)	
	ASTM F 1295-97a [20]	
C	0,08	
H	0,009	
N	0,05	
O	0,20	
Al	5,50 - 6,50	
Nb	6,50 - 7,50	
Ta	0,50	
Fe	0,25	
Ti	balanço	

Tabela 4.1.4 – Composição química e nominal do Ti-cp (grau-2)

Elemento químico	Composição química e nominal % (massa)	
	Fornecedor	ASTM F 67-00 (máx)
C	0,02	0,03
H	0,003	0,10
N	0,008	0,015
O	0,07	0,30
Fe	0,04	0,25
Ti	balanço	balanço

4.1.1 – Preparação de eletrodos de trabalho e arranjo experimental

Os eletrodos de trabalho foram embutidos com resina epóxi de cura a frio (epofix), deixando uma das áreas para exposição ao meio de ensaio. As áreas foram de 0,33 cm², 0,25 cm², 0,22 cm² e 0,29 cm², para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp, respectivamente. A preparação da superfície para os ensaios eletroquímicos foi realizada por lixamento com papel de carbetto de silício, até grana # 2000, seguido por polimento com pasta de diamante de 3 µm. Após a etapa de polimento, os eletrodos de trabalho foram desengraxados com detergente em banho ultrassônico durante 5 minutos, enxaguados com água deionizada e secos com soprador térmico.

Foi utilizado um arranjo experimental de três eletrodos, com um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo. Uma célula eletroquímica, com capacidade para 250 mL de solução, construída em vidro e polietileno, foi utilizada nos ensaios. Essa célula permitia posicionar os eletrodos de trabalho na posição vertical conforme mostrado no desenho esquemático da Fig. 4.1.1, evitando dessa forma a deposição de componentes dos meios de ensaio na superfície do eletrodo de trabalho. O meio (eletrólito) foi mantido naturalmente aerado ou desaerado com nitrogênio gasoso durante os ensaios. Adotaram-se dois valores de temperaturas para a realização dos ensaios eletroquímicos: 25 °C e 37 °C. A temperatura menor foi obtida por meio da climatização da sala e a temperatura maior foi obtida imergindo as células eletroquímicas em um banho termostático.

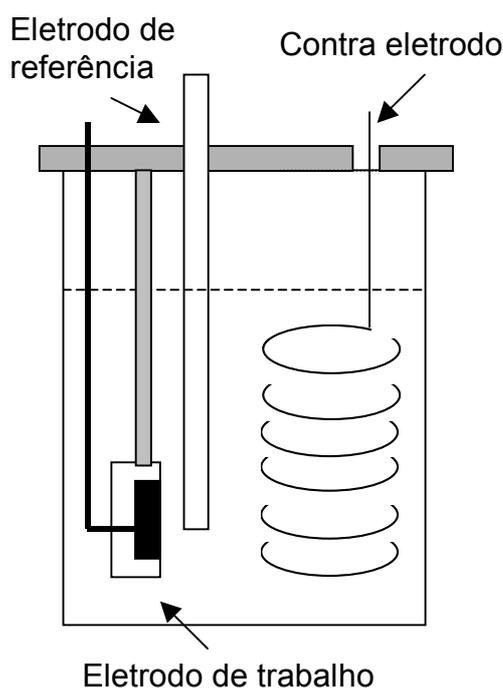


Figura 4.1.1 – Desenho esquemático da célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.

4.2 – MÉTODOS

4.2.1 – Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução 0,9 % (massa) de NaCl, solução de Hanks e meio de cultura MEM (*Minimum Essential Medium*). A solução de Hanks foi adquirida do Instituto Adolfo Lutz, o meio de cultura MEM foi fornecido pela *GibCo*, e a solução 0,9% (massa) de NaCl foi preparada no laboratório com reagente de grau analítico e água deionizada. Nas Tab. 4.2.1 e 4.2.2 são apresentadas as composições químicas da solução de Hanks e do MEM, respectivamente.

Tabela 4.2.1 – Composição química da solução de Hanks

Componente	Mol/L
NaCl	0,1369
KCl	0,0054
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0008
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0013
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,0003
KH ₂ PO ₄	0,0004
C ₆ H ₁₂ O ₆ .2H ₂ O	0,0050
Vermelho de fenol 1%	0,0071
pH	6,8

Medidas do potencial a circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram as técnicas eletroquímicas utilizadas neste estudo. Após a preparação da superfície, os eletrodos de trabalho permaneciam imersos durante períodos de até 72 horas, na solução de ensaio. Nesse período, o potencial a circuito aberto (E_{ca}) foi medido, obtendo-se valores de potencial desde os minutos iniciais de imersão. Após esse período de imersão, os eletrodos de trabalho foram submetidos a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica, nessa seqüência. Os ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização foram realizados, no mínimo, em triplicata.

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi determinada extrapolando a parte catódica da curva de polarização até o potencial de corrosão (E_{corr}). Foram obtidas médias e os desvios padrão de três ensaios realizados para cada condição.

Tabela 4.2.2 – Composição química do meio de cultura (MEM) [114]

Sais inorgânicos		Aminoácido	
Componentes	mg/L	Componentes	mg/L
CaCl ₂ anidro	200,00	L-Arginina HCl	126,00
KCl	400,00	L-Cistina 2HCl	31,00
MgSO ₄ anidro	98,00	L-Glutamina	292,00
NaCl	6800,00	L-Histidina HCl.H ₂ O	42,00
NaHCO ₃	2200,00	L-Isoleucina	52,00
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	140,00	L-Leucina	52,00
		L-Lisina. HCl	73,00
		L-Metionina	15,00
		L-Fenilalanina	32,00
		L-Treonina	48,00
		L-Triptofano	10,00
		L-Tirosina	52,00
		L-Valina	46,00
Vitaminas		Outros componentes	
Componentes	mg/L		mg/L
Pantotenato de cálcio	1,00	Glicose	1000,00
Cloreto de colina	1,00	Vermelho de fenol	10,00
Ácido fólico	1,00		
Inositol	2,00		
Niacotinamida	1,00		
Pirodoxal HCl	1,00		
Riboflavina	0,10		
Tiamina HCl	1,00		

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, realizados com desaeração, o eletrodo de trabalho foi imerso na solução que havia sido previamente desaerada durante 30 minutos com nitrogênio. Após a imersão, manteve-se a desaeração e aguardou-se mais 30 minutos para iniciar a polarização. Durante a polarização a desaeração da solução foi mantida.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial a circuito aberto (E_{ca}), na faixa de 100 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV, e com uma taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década. Para os ensaios de EIE foi utilizado um analisador de respostas em frequências, *Solartron SI-1255*, acoplado ao potenciostato EG&G PARC 273A, ambos controlados pelo *software Zplot*.

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas na faixa de -800 mV a 3000 mV com taxa de varredura de 1 mV/s, utilizando-se o potenciostato EG&G273A. Os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram determinados extrapolando a parte catódica das curvas de polarização até o potencial de corrosão [115,116]. Os ensaios de polarização tiveram início em potenciais catódicos em relação ao potencial de circuito aberto (E_{ca}), pois não foi possível obter medidas de corrente a partir E_{ca} , devido ao filme passivo altamente resistivo na superfície das ligas.

Todos os valores de potencial fornecidos nesse trabalho são com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

4.2.2 – Ensaio de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi realizado com as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V. O método que foi utilizado é baseado na avaliação quantitativa de células viáveis após a exposição ao agente tóxico, fazendo a incubação com o corante supravital de um composto tetrazólio (MTS) [117]. O MTS, que se caracteriza como o identificador da viabilidade celular, é incorporado pela população de células, e essa incorporação é diretamente proporcional ao número de células viáveis no meio de cultura. Uma análise colorimétrica permite investigar a viabilidade celular. Extratos das amostras, que induzem a toxicidade celular, foram avaliados em várias concentrações. A concentração que produziu uma redução de 50 % na absorção de MTS foi adotada como o parâmetro de citotoxicidade.

Utilizou-se o titânio como controle negativo e a solução fenol 0,3% como controle positivo de citotoxicidade. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 10993-5.

- **Preparação dos extratos**

Amostras das ligas de titânio com área de aproximadamente 5 cm², e do titânio utilizado como controle negativo, foram esterilizadas em autoclave. Em

seqüência, adicionou-se 5 mL do meio de cultura RPMI-SFB (RPMI 1640 contendo 10 % de soro fetal bovino (SFB) e 1 % de solução de penicilina e estreptomicina) às amostras, mantendo-as incubadas durante 48 horas a 37 °C. Após esse período, os extratos foram filtrados, os resíduos eliminados, e a partir dos filtrados foram feitas diluições seriadas com RPMI-SFB, resultando em concentrações de 50 %, 25 %, 12,5 % e 6,25 %. A solução de fenol 0,3 %, utilizada como controle positivo, também foi diluída em MEM-SFB.

- **Preparação das placas de cultura**

Células de ovário de hamster chinês (CHO-k1) foram cultivadas em meio de cultura RPMI-SFB em atmosfera úmida com 5 % de CO₂. O meio de cultura foi retirado e as células foram lavadas com solução salina de fosfato tampão (PBS). Foi utilizada uma solução de tripsina 0,2 % para o desprendimento das células. Após a tripsinização, as células foram transferidas para um tubo de centrífuga com tampa e lavadas com PBS. As células foram ressuspensas em RPMI-SFB e resultando em uma suspensão celular de 60.000 células/mL. Uma microplaca de cultura celular com 96 poços foi preparada a partir da adição do extrato do material, nas concentrações obtidas com a diluição seriada. Adicionaram-se 50 µL/poço utilizando quatro poços, para cada valor de concentração. Em seguida a placa foi equilibrada a 37 °C em uma atmosfera úmida de 5 % de CO₂ e, a seguir, foram adicionados em cada poço 50 µL (3000 células) da suspensão celular, totalizando um volume de 100 µL em cada poço. Foi preparada uma coluna de controle (branco) onde se adicionaram 100 µL do meio RPMI e uma coluna de controle de células onde foram adicionados 50 µL do meio RPMI e 50 µL de suspensão celular. Cada coluna de controle continha quatro poços. Posteriormente, a microplaca foi incubada sob atmosfera úmida de CO₂. Após 72 horas, 20 µL de uma mistura (20:1) de MTS a 0,2 % e PMS a 0,09 % em PBS foram adicionados aos poços e incubados durante duas horas. A incorporação do corante foi medida por meio da leitura da absorbância a 490 nm contra o branco. O potencial de citotoxicidade foi determinado e expresso usando o índice de citotoxicidade (IC_{50%}) que é a concentração do extrato a partir da qual ocorre uma supressão de 50 % da colônia de células.

4.2.3 – Ensaio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os ensaios de XPS foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-CCDM-UFSCar e na *University of Surrey UniS - UK*. Nos ensaios realizados no CCDM-UFScar foi utilizado um espectromicroscópio de superfície Kratos XSAM HS, em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão de 10^{-8} torr) utilizando como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potencia de 168 W, fornecida pela voltagem de 14 kV e emissão de 12 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,8 eV para a linha fotoelétrica C1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas/lorentzinas e subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons foi desenvolvida por Seigbahn *et al.* na Universidade de *Uppsala*, Suécia nos anos 40 e 50 e foi denominada espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA). O princípio de funcionamento dessa técnica consiste na incidência de raios-X, com energia $h\nu$, excitando elétrons da superfície da amostra que são ejetados com uma energia cinética E_c , dada pela equação $E_c = h\nu - E_L$, em que E_L é a energia de ligação do elétron emitido, em relação ao vácuo. Como a energia dos raios-X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios desses fotoelétrons nos sólidos são de 0,5 nm a 3 nm, portanto apenas a superfície do material é analisada. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Com a intensidade dos picos é possível obter a composição quantitativa da superfície da amostra, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor [118].

- **Preparação das amostras para ensaios de XPS**

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada para avaliar a composição da camada de óxido formada naturalmente na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, e em amostras que permaneceram imersas em meio de cultura (MEM) e solução de Hanks, sem e com a adição de 100 mM de peróxido de hidrogênio e, ainda, algumas tendo sido polarizadas e outras, não. O tempo de imersão foi de 50 dias e 125 dias em meio de cultura (MEM) e de 18 dias em solução de Hanks. As amostras polarizadas foram submetidas à polarização em um potencial de 4 V em meio de cultura (MEM), durante 30 minutos e, depois, deixados imersos em meio de cultura MEM até completar o tempo de ensaio.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização do comportamento eletroquímico das ligas de titânio Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e de Ti-cp em solução de Hanks a 37 °C

Na Fig. 5.1.1 são apresentadas curvas representativas da variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), em função do tempo, para os quatro materiais em estudo, imersos em solução de Hanks, naturalmente aerada, e a 37 °C. Observa-se nos momentos iniciais de imersão valores de potenciais de -558 mV, -647 mV, -363 mV e -302 mV para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp, respectivamente.

A curva de variação do potencial a circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr apresenta um comportamento ligeiramente diferente dos demais materiais, observando-se um tempo maior para atingir um valor estável de potencial. Para esta liga, o potencial de 185 mV foi alcançado após cerca de 30 horas de ensaio, e ao final de 56 horas, o valor do potencial era de 190 mV, apresentando-se bastante estável.

A liga Ti-6Al-7Nb alcançou a estabilidade de potencial após cerca de três horas de imersão, quando valores de aproximadamente 125 mV foram medidos, e esse valor se manteve estável até o final do ensaio.

O potencial a circuito aberto da liga Ti-6Al-4V apresentou-se estável após cerca de 10 horas de imersão. Para essa liga (Ti-6Al-4V), nota-se que o potencial atingiu um valor máximo de 63 mV após duas horas de imersão, e a partir de então, diminuiu lentamente, estabilizando em 40 mV, após 56 horas de ensaio.

A variação do potencial a circuito aberto com o tempo para Ti-cp apresentou comportamento similar ao apresentado pelas ligas de titânio, entretanto, após aproximadamente 8 horas de ensaio, observou-se uma diminuição no valor, que era de -75 mV, atingindo -118 mV após 15 horas de ensaio, e manteve-se estável até ao final das 56 horas de ensaio.

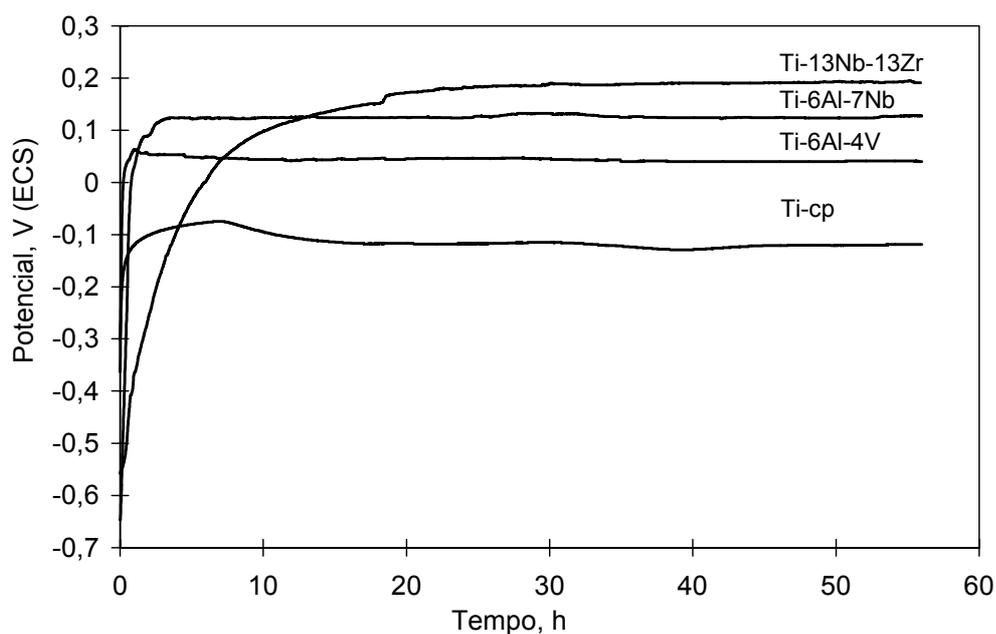


Figura 5.1.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), em função do tempo para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp em solução de Hanks naturalmente aerada, a 37 °C.

Na Fig. 5.1.2 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica típicas para, Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada e a 37 °C. A média dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), para os quatro materiais é apresentada na Tab. 5.1.1, juntamente com a média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}). Nota-se nesta tabela que os valores de i_{corr} são muito baixos e próximos para todos os materiais testados. Os valores de i_{corr} foram obtidos extrapolando a parte catódica da curva até o potencial de corrosão (E_{corr}). Os baixos valores obtidos são típicos de materiais passivos.

Observa-se que em potenciais anódicos, próximos ao potencial de corrosão, a densidade de corrente aumenta rapidamente e continuamente com a sobretensão, até potenciais da ordem de 450 mV para a liga Ti-6Al-7Nb e de aproximadamente 500 mV para Ti-cp, Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr. Esse aumento de densidade de corrente pode ter sido causado pelo fato do aumento da espessura do óxido não ter sido suficiente para compensar o aumento na sobretensão. A partir desses valores de potencial e até cerca de 1300 mV as curvas de polarização, para os quatro materiais, apresentaram uma região de estabilidade da densidade de corrente com o potencial. A densidade de corrente

na região de estabilidade foi de aproximadamente $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para Ti-cp, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, e de aproximadamente $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a liga Ti-13Nb-13Zr. A partir de valores próximos a 1300 mV, a densidade de corrente aumentou lentamente com o aumento do potencial. Este aumento foi dependente do material, sendo inicialmente mais lento para a liga Ti-6Al-4V, e mais rápido para a liga Ti-13Nb-13Zr. Apoiado na literatura [83,85] é proposto que o aumento da densidade de corrente na faixa de 1300 mV pode ter ocorrido devido à reação de evolução de oxigênio. Todavia, a presença de óxidos de titânio com valências menores do que 4+, que foram identificados por XPS e cujos resultados serão apresentados mais adiante, sugerem que este aumento de densidade de corrente possa estar associado à oxidação destes óxidos. Para a comprovação desta última hipótese, são necessários estudos adicionais. A partir de potenciais em torno de 1500 mV, são observadas, para a liga Ti-6Al-7Nb, oscilações na corrente, típicas de instabilidade do óxido. Para potenciais em torno de 2000 mV, a corrente volta a apresentar estabilidade, sugerindo uma passivação secundária.

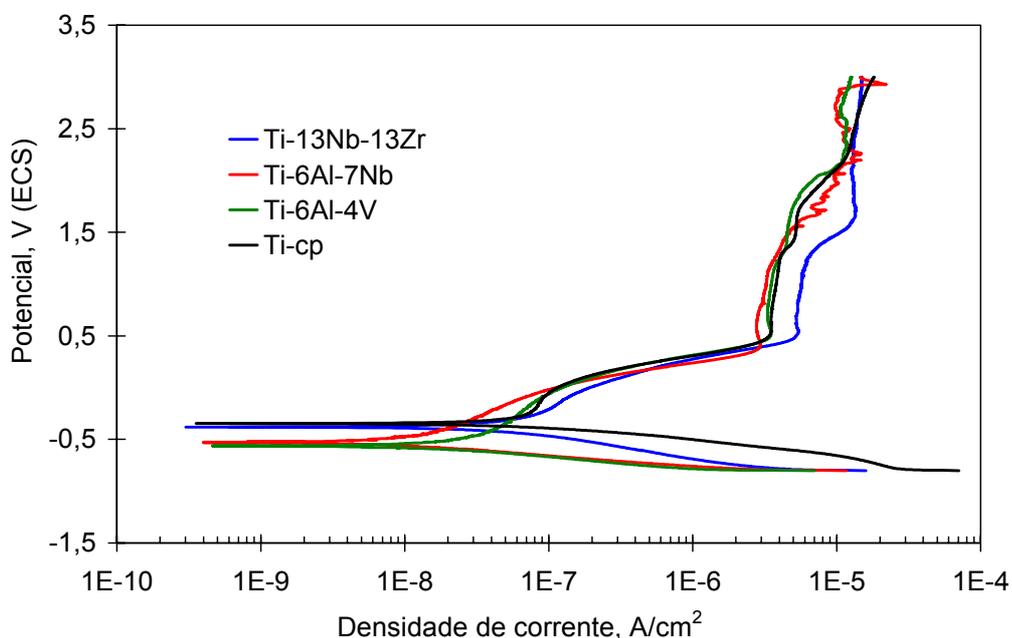


Figura 5.1.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp, após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 37 °C. Taxa de varredura: 1mV/s.

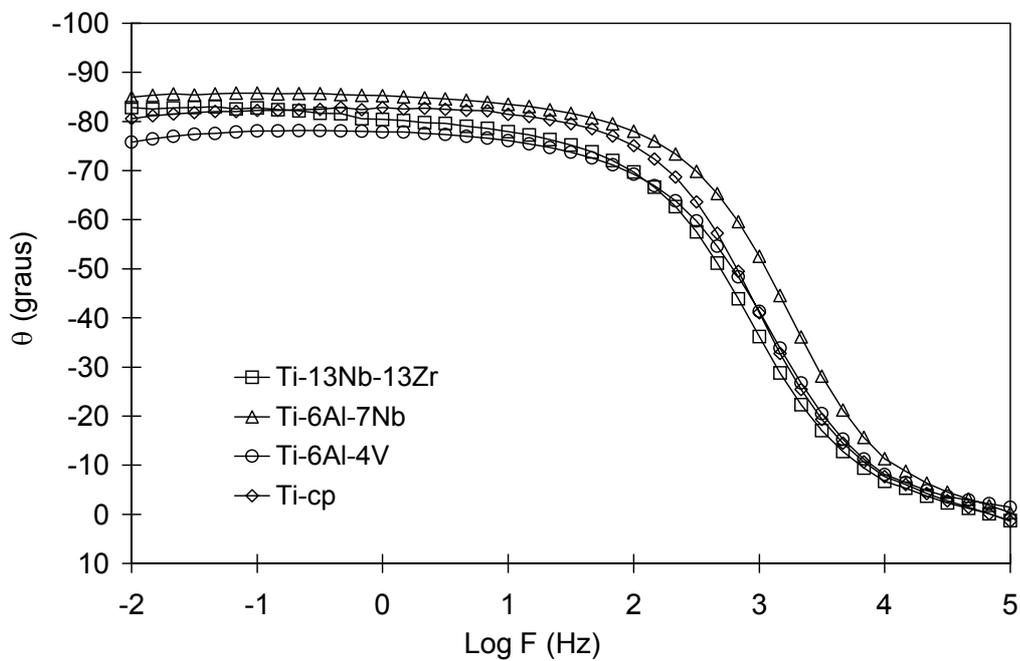
Tabela 5.1.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}), e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtida com Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V, e Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)

Material	E_{corr}		i_{corr}	
	mV		nA/cm ²	
Ti-13Nb-13Zr	-384	(71)	14	(3)
Ti-6Al-7Nb	-404	(31)	10	(2)
Ti-6Al-4V	-445	(21)	21	(6)
Ti-cp	-413	(74)	14	(4)

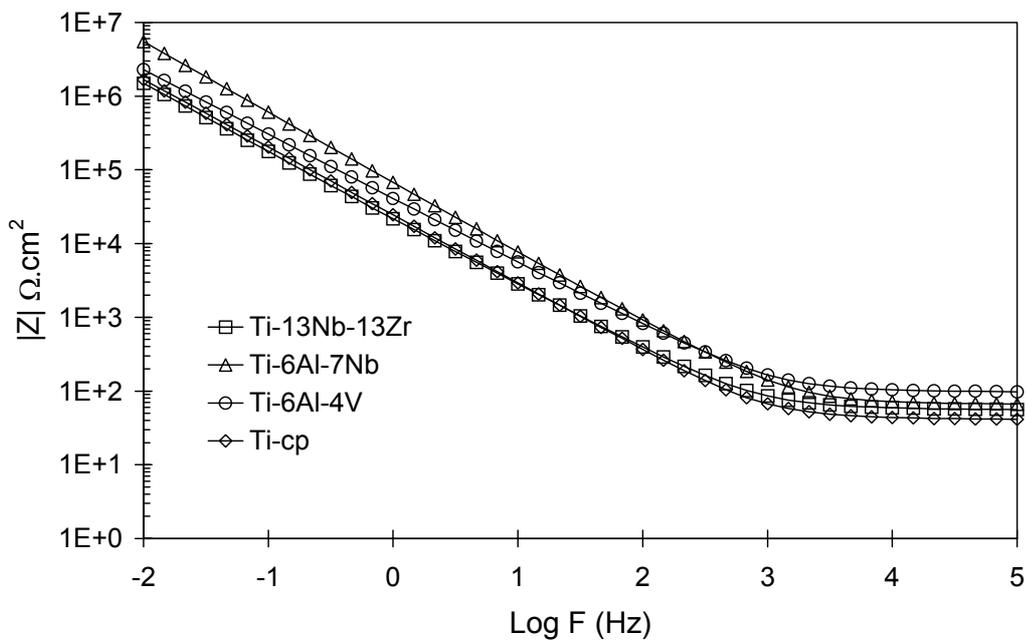
Na Fig. 5.1.3 são apresentados gráficos representativos dos diagramas de Bode (módulo de Z e ângulo de fase) e Nyquist para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp que foram obtidos no potencial de circuito aberto (E_{ca}), após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 37 °C. Os diagramas de Bode (Fig. 5.1.3(a) e 5.1.3(b)) são caracterizados por duas regiões distintas: (a) região de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante e o ângulo de fase é próximo de 0°, que é uma característica associada com um comportamento resistivo, indicando a resistência da solução e (b) região de frequências baixas e médias em que o diagrama de módulo de Z apresenta uma inclinação de cerca de -1, enquanto o ângulo de fase se aproxima de -90°. Esses diagramas sugerem um comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo, para os quatro materiais, indicado pelos ângulos de fase próximos a -90° na faixa de médias a baixas frequências, que são características típicas de filme altamente protetor e com elevada resistência à corrosão. O extenso platô observado nas regiões de média a baixas frequências (Fig. 5.1.3(a)), com ângulos de fase em torno de -90 ° sugere a existência de duas constantes de tempo sobrepostas.

Segundo a literatura [53], o filme de óxido formado na superfície de titânio e ligas de titânio apresenta uma estrutura dupla composta por uma camada interna, tipo barreira, com elevada resistência, e outra camada mais externa e porosa, com menor resistência. Apoiado na literatura é proposto que as constantes de tempo observadas na Fig. 5.1.3(a) estão relacionadas com as duas camadas de óxido, em que a constante de tempo observada para baixas frequências representa os processos eletroquímicos associados à camada

barreira, enquanto que a constante observada para frequências intermediárias está associada à camada porosa.



(a)



(b)

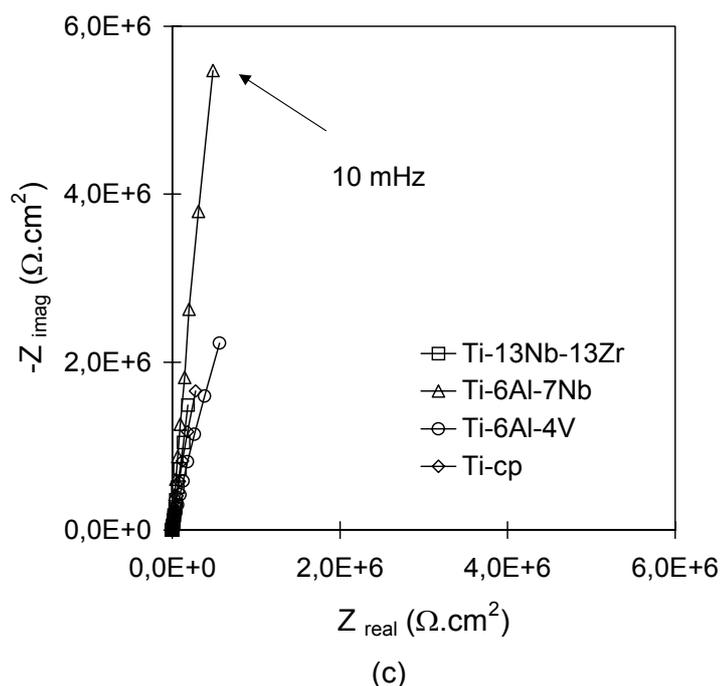


Figura 5.1.3 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Os quatro materiais investigados nesse estudo (Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-cp) apresentaram comportamento eletroquímico similar, quando avaliados em solução de Hanks a 37 °C. As curvas de variação de potencial a circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo indicaram boa estabilidade do potencial após 72 horas de imersão, com a liga Ti-13Nb-13Zr apresentando os valores mais nobres de potencial entre os materiais estudados. O aumento do potencial em função do tempo, observado para os quatro materiais ocorre em razão do espessamento do filme de óxido na superfície desses materiais.

As curvas de polarização potenciodinâmica apresentaram comportamento semelhante para os quatro materiais e forneceram valores muito baixos e próximos de densidade de corrente de corrosão e de potencial de corrosão (Tab. 5.1.1). Os baixos valores de densidade de corrente de corrosão obtidos mostraram que esses materiais apresentam elevada resistência à corrosão nas condições adotadas nesse estudo. Os altos valores de módulo de impedância (ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e ângulos de fase próximos a -90° nas médias a baixas frequências, apóiam os resultados obtidos por medidas de potencial a

circuito aberto e polarização e indicam também que os quatro materiais apresentam comportamento típico de material passivo.

O circuito elétrico equivalente apresentado na Fig. 5.1.4, e o *software Zview* foram utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância apresentado nesse trabalho. Esse circuito foi utilizado por Kolman *et al.* [83,85] e Yu *et al.* [84] para caracterizar filmes de óxido formados na superfície de titânio e ligas de titânio em meios aquosos. O *software* utilizado ajusta os valores experimentais de impedância ao circuito elétrico e fornece o diagrama simulado e os valores dos elementos elétricos do circuito equivalente, bem como os respectivos erros associados a cada elemento.

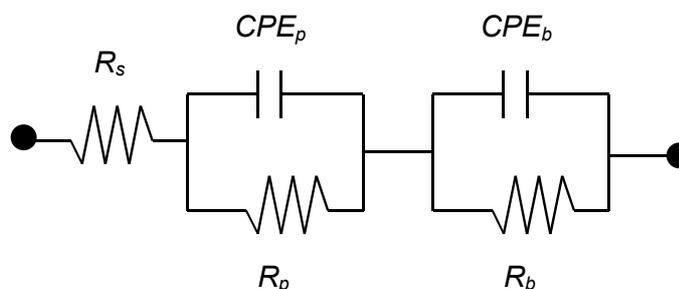
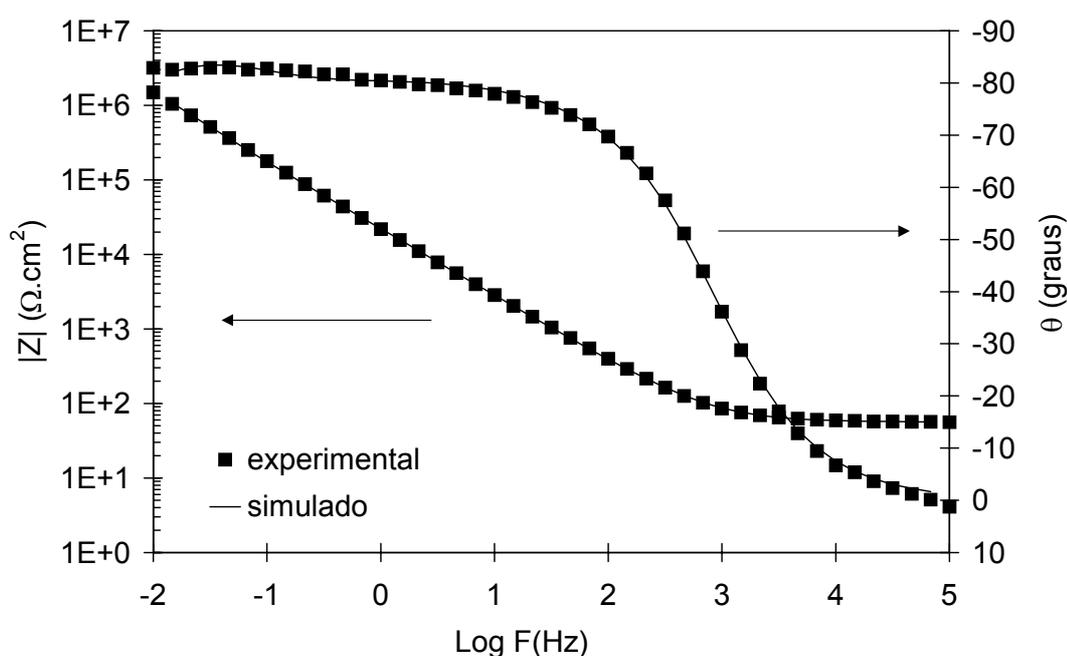


Figura 5.1.4 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos em solução de Hanks, solução 0,9% (massa) de NaCl e meio de cultura MEM.

O circuito elétrico utilizado (Fig. 5.1.4) contém elementos de resistência e elementos de fase constante. Os componentes resistivos R_s , R_p e R_b são associados com a resistência da solução, resistência da camada porosa e resistência da camada barreira, respectivamente. Os elementos de fase constante, CPE_b e CPE_p estão associados ao comportamento capacitivo apresentado pelas camadas barreira e porosa, respectivamente. O bloco R_p e CPE_p , está relacionado à camada porosa de óxido que se forma na superfície de ligas de titânio. Fisicamente essa camada é bastante defeituosa e contém poros microscópicos onde ocorre incorporação de espécies do meio, o que pode provocar um ligeiro aumento da resistência com o tempo de imersão. Segundo a literatura [77,78] essa camada está associada à biocompatibilidade apresentada pelas ligas de titânio. A constante de tempo na região de frequências médias está

associada a essa camada Já o componente R_p refere-se à resistência fornecida pelos poros à passagem de corrente. Eventualmente, esses poros podem estar selados e conter compostos do meio em seu interior. O bloco R_b e CPE_b , que está em série com o bloco anterior, representa os processos que ocorrem na camada barreira. Segundo o modelo de óxido com estrutura dupla que se forma na superfície de ligas de titânio, essa camada é a principal responsável pela elevada resistência à corrosão apresentada por essas ligas. Nesse bloco, o componente CPE_b é associado à capacitância da camada barreira de óxido que funciona como uma barreira ao processo de corrosão, sendo dessa forma o responsável pelos elevados ângulos de fase nas baixas frequências. Por sua vez, o componente R_b está associado à resistência que a camada barreira fornece à passagem de espécies e de corrente.

Na Fig. 5.1.5 e na Tab. 5.1.2 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância resultantes de dados experimentais e de simulação, e os valores dos parâmetros elétricos, que foram obtidos por meio do ajuste do circuito equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks.



(a)

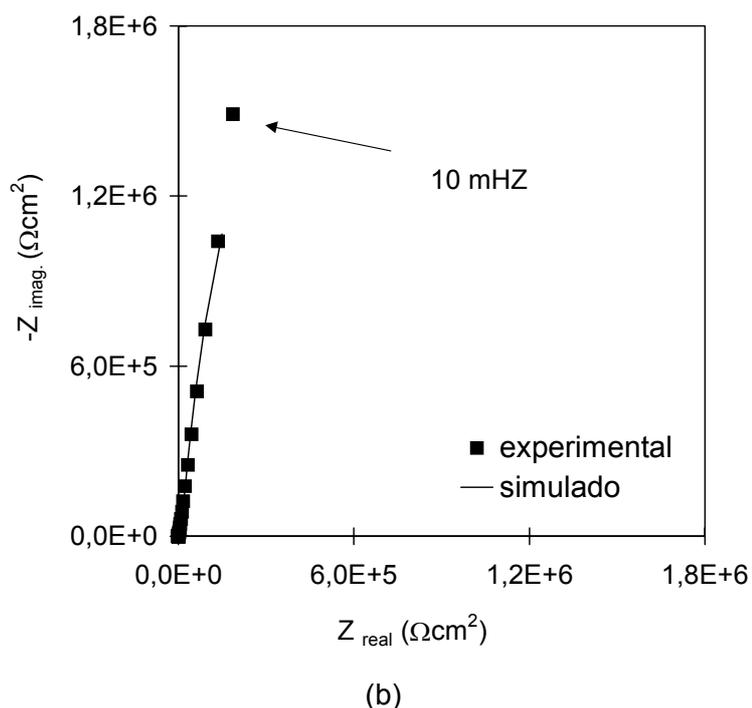


Figura 5.1.5 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.1.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-13Nb-13Zr e mostrado na Fig. 5.1.5. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview*

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	56,14	0,20297	0,36154
Rp	Free(±)	23788	2224,5	9,3514
CPEp-T	Free(±)	4,3306E-5	8,2083E-7	1,8954
CPEp-P	Free(±)	0,74747	0,0026028	0,34821
CPEb-T	Free(±)	9,4995E-6	5,3992E-8	0,56837
CPEb-P	Fixed(X)	0,9758	N/A	N/A
Rb	Free(±)	1,3314E7	1,3966E6	10,49
Chi-Squared:		0,00061117		
Weighted Sum of Squares:		0,046449		

Na Fig. 5.1.6 e na Tab. 5.1.3 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância resultantes de dados experimentais e de simulação, e os valores dos parâmetros elétricos obtidos por meio do ajuste dos resultados experimentais de impedância para a liga Ti-6Al-7Nb ao circuito equivalente da Fig. 5.1.4, após 72 horas de imersão em solução de Hanks.

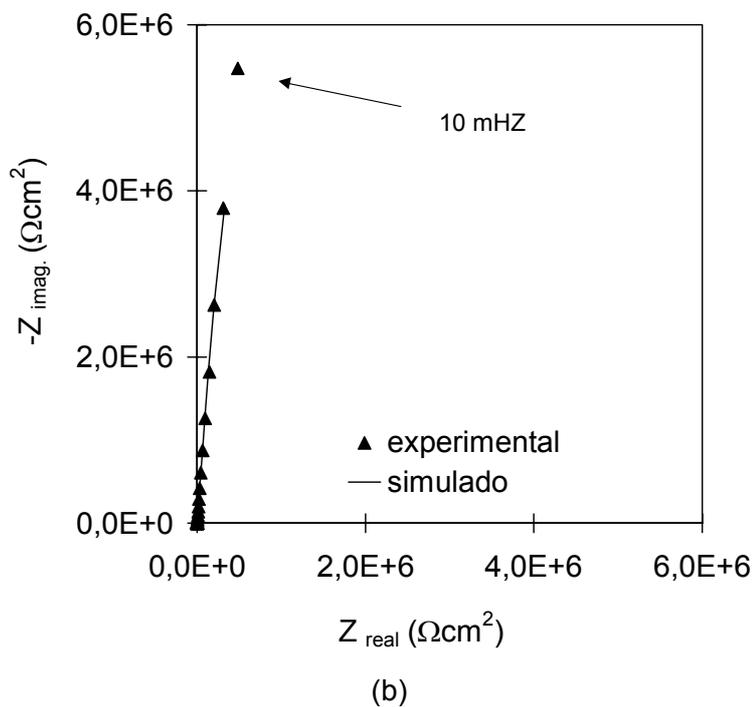
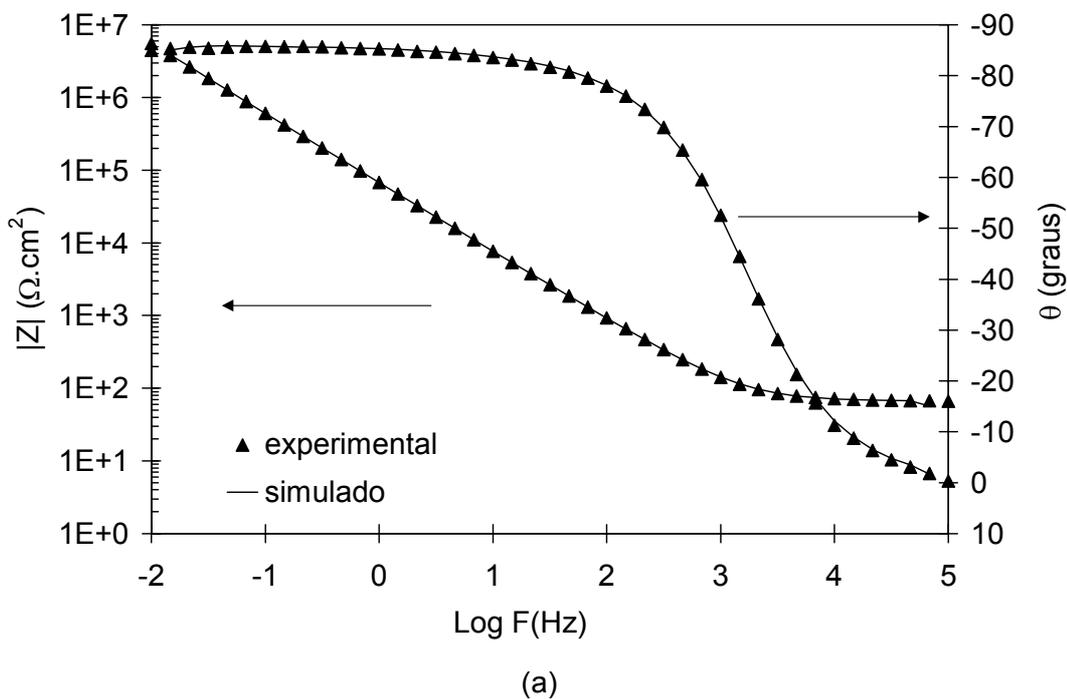
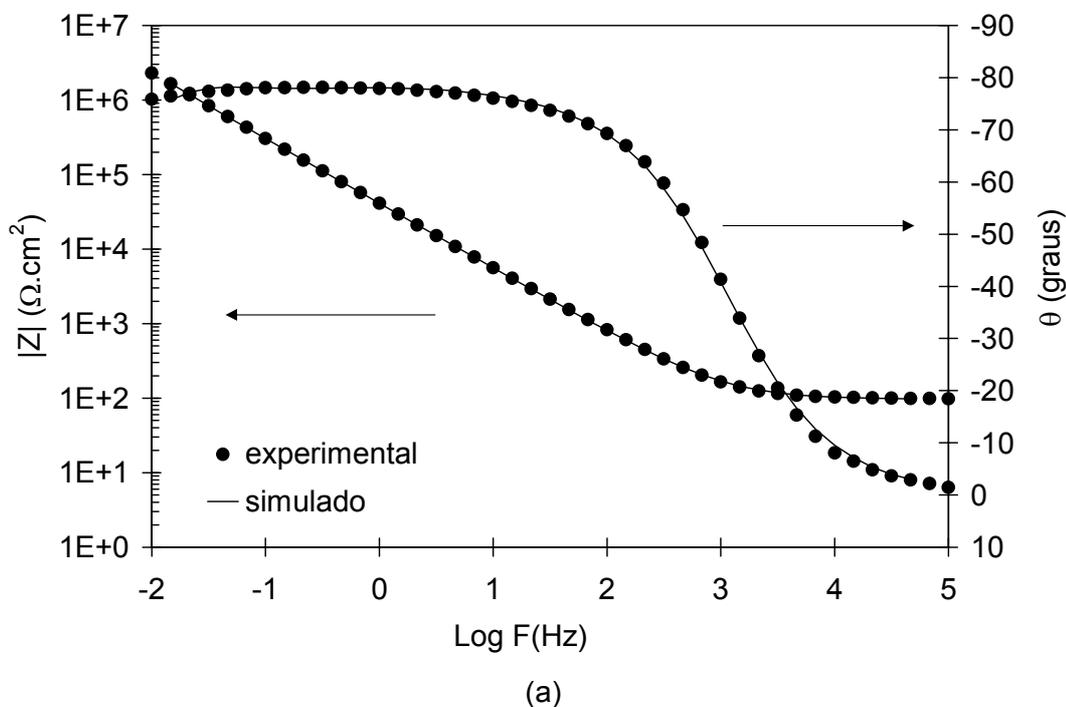


Figura 5.1.6 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para a liga Ti-6Al-7Nb após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.1.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-6Al-7Nb e mostrado na Fig. 5.1.6. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview*

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	66,41	0,1123	0,1691
Rp	Free(±)	82167	10414	12,674
CPEp-T	Free(±)	2,8598E-5	1,865E-7	0,65214
CPEp-P	Fixed(X)	0,7495	N/A	N/A
CPEb-T	Free(±)	2,73E-6	7,2924E-9	0,26712
CPEb-P	Fixed(X)	0,9845	N/A	N/A
Rb	Free(±)	8,4835E7	7,1379E6	8,4139
Chi-Squared:		0,00014605		
Weighted Sum of Squares:		0,010954		

Na Fig. 5.1.7 e na Tab. 5.1.4 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância resultante de dados experimental e simulação e os valores dos parâmetros elétricos, que foram obtidos por meio do ajuste do circuito equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais de impedância para a liga Ti-6Al-4V após 72 horas de imersão em solução de Hanks.



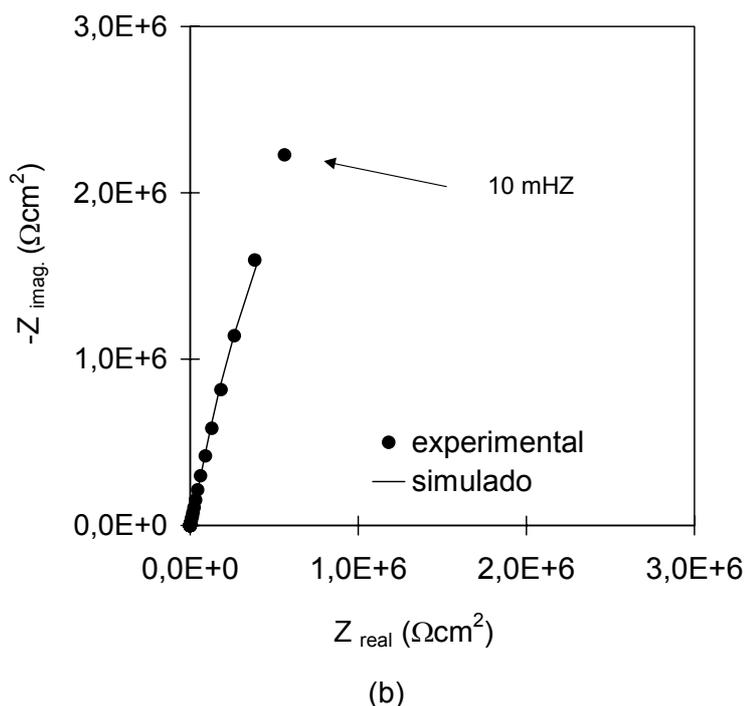


Figura 5.1.7 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-6Al-4V após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.1.4 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-6Al-4V e mostrado na Fig. 5.1.7. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview*

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	95,99	0,38195	0,39791
Rp	Free(±)	69564	9677,7	13,912
CPEp-T	Free(±)	2,3613E-5	2,6741E-7	1,1325
CPEp-P	Fixed(X)	0,7345	N/A	N/A
CPEb-T	Free(±)	5,5941E-6	4,7664E-8	0,85204
CPEb-P	Fixed(X)	0,9395	N/A	N/A
Rb	Free(±)	1,3472E7	1,0999E6	8,1643
Chi-Squared:		0,00054988		
Weighted Sum of Squares:		0,041241		

Na Fig. 5.1.8 e na Tab. 5.1.5 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância resultantes de dados experimentais e de simulação e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito equivalente apresentado na Fig. 5.1.4 aos resultados de impedância para Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks.

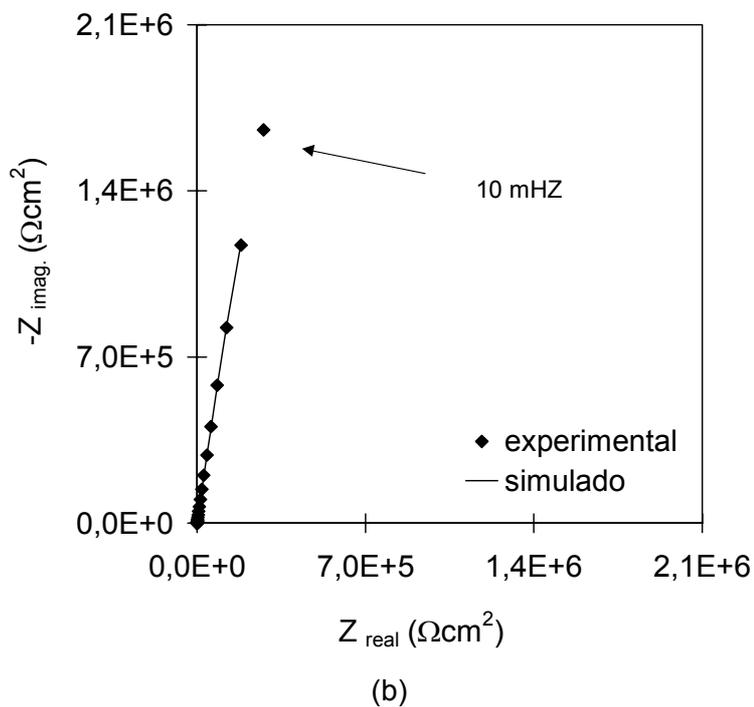
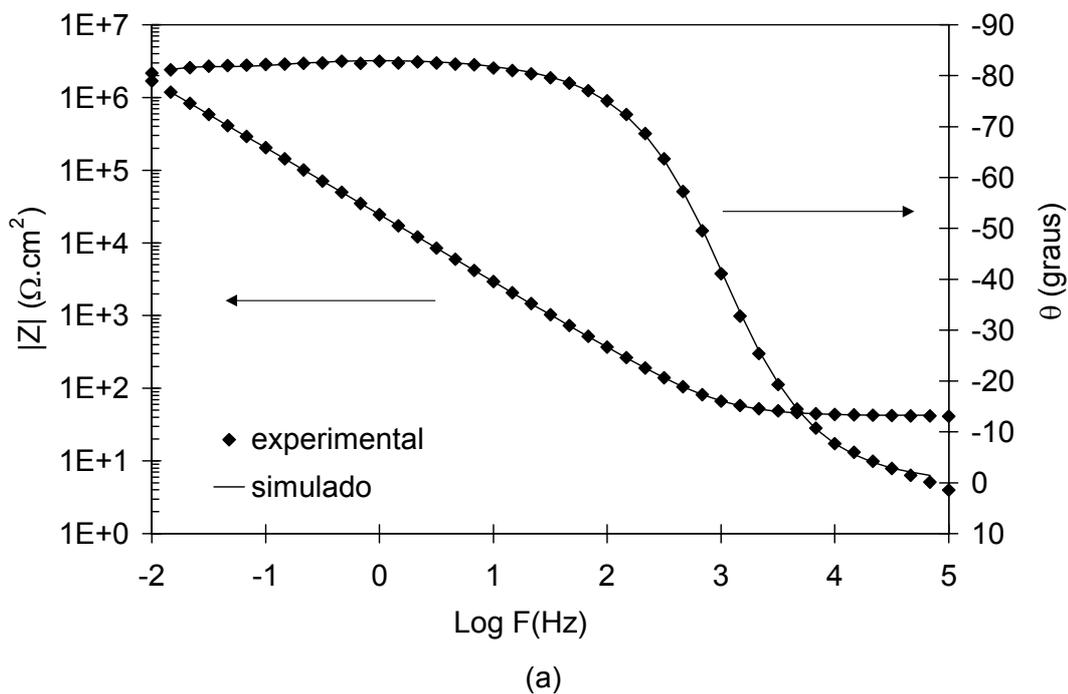


Figura 5.1.8 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-cp após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.1.5 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste ao diagrama experimental obtido para Ti-cp e mostrado na Fig. 5.1.8. O ajuste foi realizado usando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview*

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(±)	42,14	0,092721	0,22003
Rp	Free(±)	67723	7227	10,671
CPEp-T	Free(±)	4,2589E-5	4,5844E-7	1,0764
CPEp-P	Fixed(X)	0,7999	N/A	N/A
CPEb-T	Free(±)	8,63E-6	4,6555E-8	0,53946
CPEb-P	Fixed(X)	0,9689	N/A	N/A
Rb	Free(±)	1,8769E7	1,9082E6	10,167
Chi-Squared:		0,00029414		
Weighted Sum of Squares:		0,022648		

Para facilitar a comparação, na Tab. 5.1.6 são rerepresentados os valores dos parâmetros elétricos obtidos para os quatro materiais (Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp).

Tabela 5.1.6 – Valores dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância de Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp que foram obtidos após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C

Elemento do circuito	Materiais							
	Ti-13Nb-13Zr		Ti-6Al-4V		Ti-6Al-7Nb		Ti-cp	
	Valor	Erro(%)	Valor	Erro(%)	Valor	Erro(%)	Valor	Erro(%)
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	56,14	0,36	95,99	0,40	66,41	0,17	42,14	0,22
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	23,79	9,35	69,56	13,91	82,17	12,67	67,72	10,67
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	43,31	1,90	23,61	1,13	28,60	0,65	42,59	1,08
α_p	0,7475	0,3482	0,7345	#	0,7495	#	0,7999	#
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	9,50	0,57	5,59	0,85	2,73	0,27	8,63	0,54
α_b	0,9758	#	0,9395	#	0,9845	#	0,9689	#
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	13,31	10,49	13,47	8,16	84,84	8,41	18,77	10,17
χ^2	6,1E-4		5,5E-4		1,5E-4		2,9E-4	

Legenda: # - O *software Zview* não forneceu erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Observa-se para a liga Ti-6Al-7Nb maiores valores de R_b em comparação aos demais materiais ensaiados. Apesar deste resultado sugerir características mais protetoras para o óxido sobre esta liga, isto deve ser avaliado com cautela, pois vale lembrar que o valor de R_b foi obtido a partir da extrapolação de uma região altamente capacitiva do diagrama de EIE. Para os demais materiais obteve-se uma grande proximidade de valores indicando que os materiais apresentaram comportamento eletroquímico similar nesse meio de ensaio. Os altos valores de resistência da camada barreira e os baixos valores de resistência da camada porosa são indicativos de que a proteção à corrosão é predominantemente fornecida pela camada barreira. As diferenças observadas nos valores de R_s devem-se provavelmente ser devido às diferenças de posicionamento do eletrodo de referência em relação ao de trabalho.

5.2 – Efeito da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr

O efeito da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr foi avaliado em (a) solução 0,9 % (massa) de NaCl, (b) solução de Hanks e (c) meio de cultura (MEM), utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 25 °C e 37 °C.

• Solução 0,9 % (massa) de NaCl

Na Fig. 5.2.1 são mostradas curvas representativas da variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl, naturalmente aerada, nas temperaturas de 25 °C e 37 °C, durante um período de 56 horas. Observa-se nos momentos iniciais, que o eletrodo ensaiado a 37 °C assume potenciais em torno de -530 mV. Este valor aumenta rapidamente para potenciais mais nobres, atingindo nas primeiras duas horas de imersão valores próximos a 45 mV. Para períodos de ensaios maiores do que duas horas o potencial aumenta lentamente e ao final de 56 horas, um

valor bastante estável, de cerca de 65 mV, foi atingido. No ensaio realizado a 25 °C, o potencial inicial foi de aproximadamente -540 mV. Esse valor de potencial aumenta para valores mais nobres, com uma velocidade menor do que a observada a 37 °C, alcançando após cerca de 24 horas potenciais em torno de -6 mV. Este valor de potencial manteve-se bastante estável e ao final de 56 horas de ensaio, o potencial medido foi 2 mV.

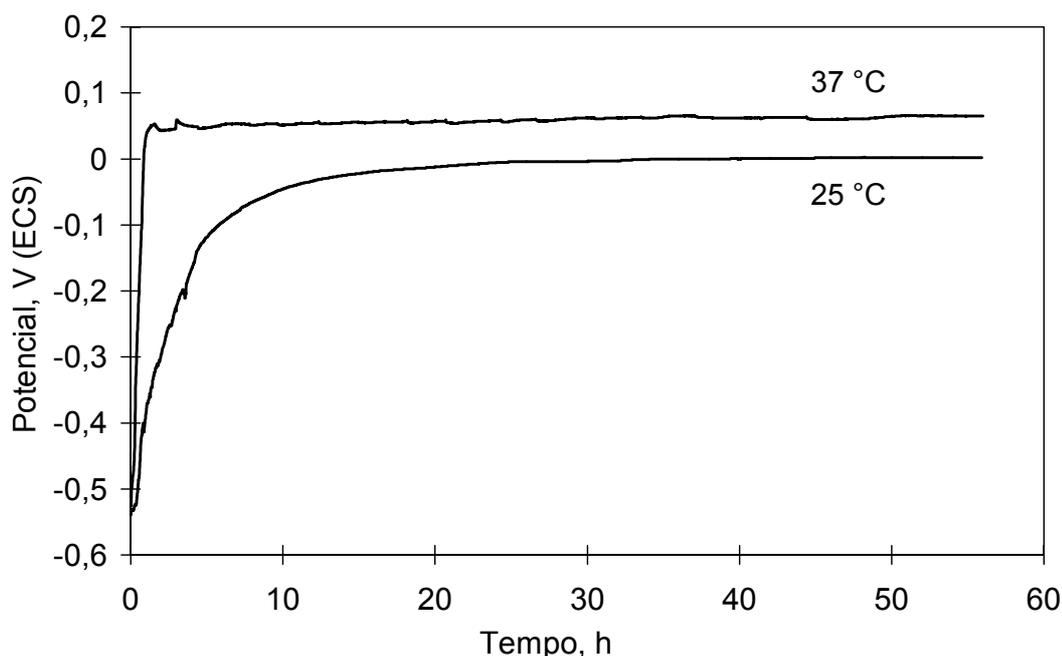


Figura 5.2.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9%(massa) de NaCl naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C.

Na Fig. 5.2.2 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica típicas para Ti-13Nb-13Zr que foram obtidas em solução 0,9 % (massa) de NaCl nas temperaturas de 25 °C e 37 °C. Para o ensaio realizado a 25 °C observa-se que do potencial de corrosão até aproximadamente 300 mV a curva mostra um aumento linear da corrente com a sobretensão. Do potencial de 300 mV até cerca de 1300 mV nota-se um comportamento tipicamente passivo, com densidade de corrente passiva (i_{pp}) em torno de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir desse potencial tem-se um pequeno aumento na densidade de corrente, seguido por uma nova estabilização da densidade de corrente em valores de aproximadamente $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sugerindo uma passivação secundária. A densidade de corrente manteve-se constante após o estabelecimento da

passivação secundária, até potenciais de 3000 mV. Este resultado indica ausência de corrosão por pite na faixa estudada de potenciais. A curva de polarização obtida a 37 °C apresenta na faixa de potenciais entre -300 mV e -180 mV uma maior inclinação, sugerindo uma maior dificuldade de transferência de cargas através do filme óxido obtido a 37 °C, em relação ao filme formado a 25 °C. Essa diferença poderia ser atribuída a um maior espessamento do filme de óxido na superfície do eletrodo ensaiado a 37 °C. Resultados obtidos para maiores tempos de imersão a uma mesma temperatura apóiam esta hipótese. Na curva obtida a 37 °C, o aumento na densidade de corrente em potenciais da ordem de 1300 mV foi menos pronunciado do que o aumento observado a 25 °C. O aumento da corrente em potenciais próximos ao de corrosão, observado para os dois valores de temperatura, pode ser explicado, conforme já mencionado anteriormente, pelo aumento insuficiente na espessura do óxido para compensar o aumento na sobretensão. Segundo a literatura [32], esse aumento de potencial poderia também ser causado pela formação de óxidos de titânio com maior número de valência.

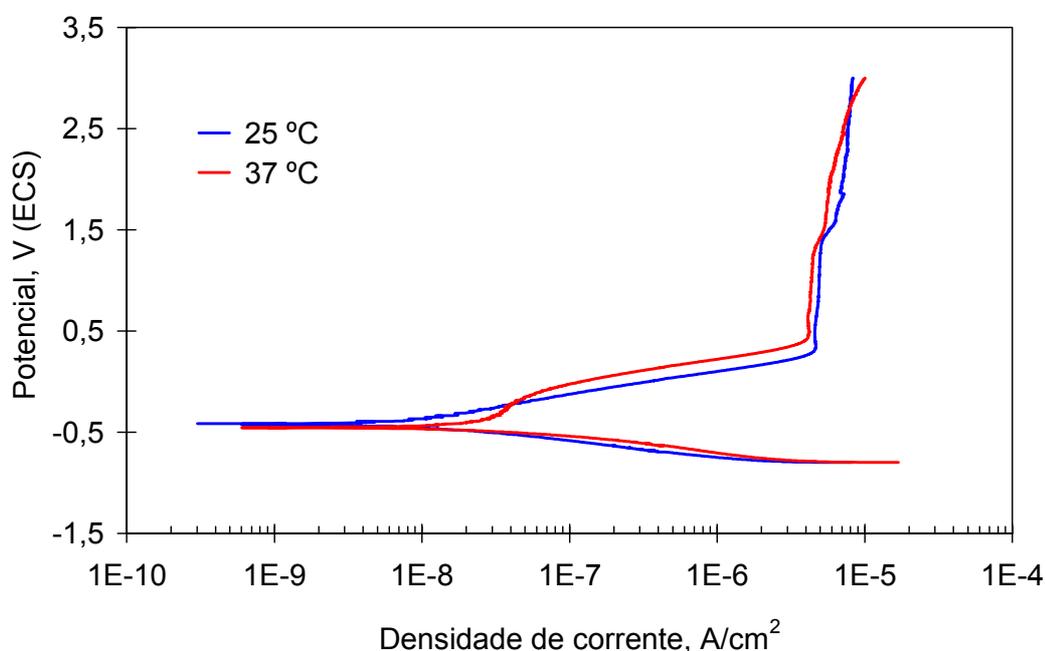


Figura 5.2.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl, naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram determinados extrapolando-se a parte catódica da curva de polarização até o potencial de corrosão. Na Tab. 5.2.1 é mostrada a média dos valores de i_{corr} e de E_{corr} para a liga Ti-13Nb-13Zr, nas duas temperaturas adotadas. Nota-se que apesar da média dos valores de E_{corr} para a liga Ti-13Nb-13Zr ser 60 mV mais nobre na temperatura mais alta, os valores de i_{corr} são muito próximos nas duas temperaturas.

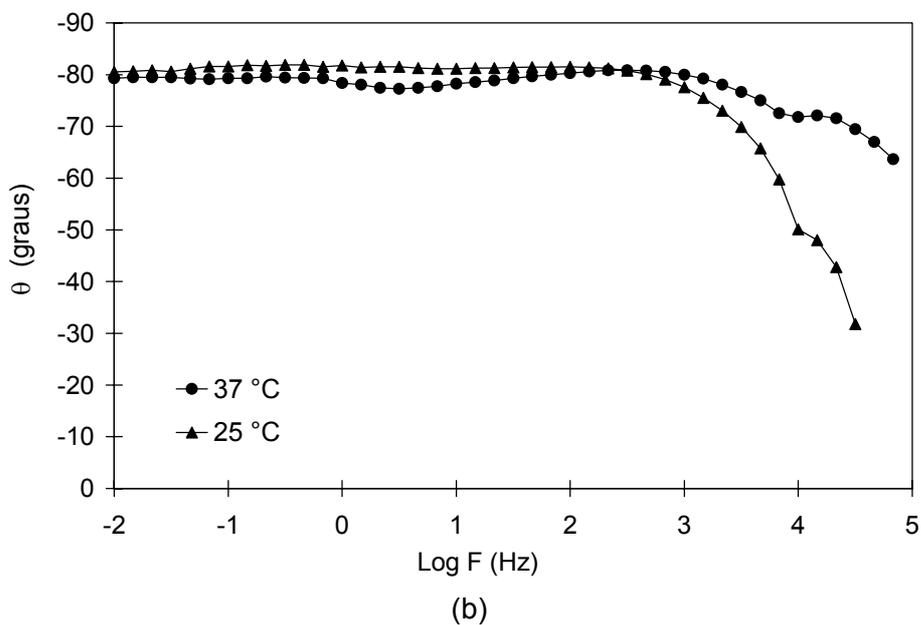
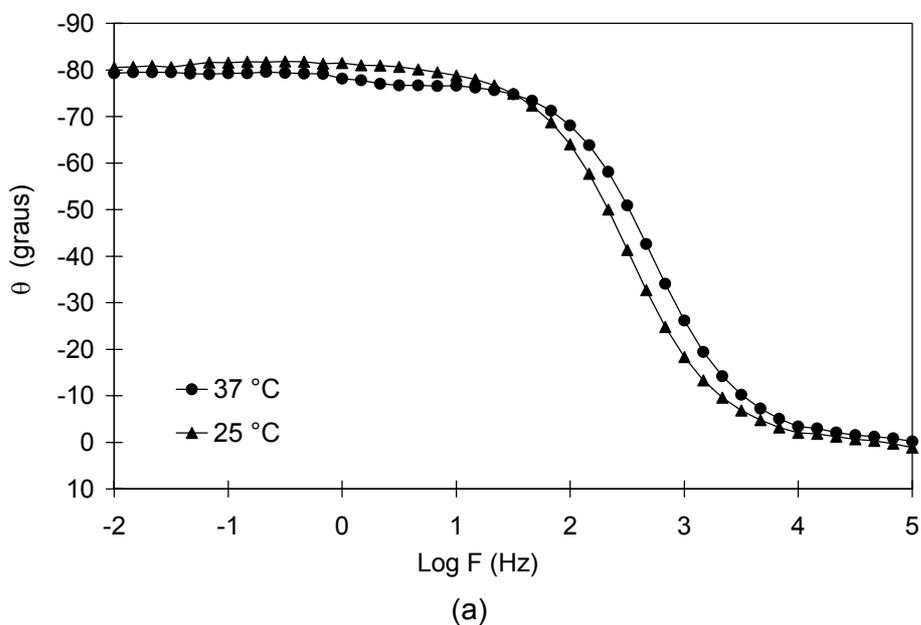
Tabela 5.2.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para a liga Ti-13Nb-13Zr, em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)

Temperatura	E_{corr} mV	i_{corr} nA/cm ²
25 °C	-433 (81)	13 (5)
37 °C	-373 (87)	12 (5)

Na Fig. 5.2.3 são apresentados os diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl, a 25 °C e 37 °C, após 72 horas de imersão. Os altos valores de impedância ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e o extenso platô com ângulos de fase próximos de -90° , observados na região de médias para baixas frequências, sugerem a presença de um filme altamente protetor na superfície desta liga nas duas temperaturas, atuando como uma barreira. Este comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo, apóia a hipótese de formação de um filme óxido com elevada resistência à corrosão. Nos diagramas de ângulo de fase de Bode é possível visualizar a presença de duas constantes de tempo que, segundo a literatura [45], são associadas ao óxido com camada dupla.

Na faixa de médias frequências (0,1 kHz a 1 kHz) observa-se valores ligeiramente maiores de ângulos de fase para o diagrama obtido na maior temperatura, o que sugere a presença de uma camada de óxido porosa mais capacitiva e, conseqüentemente, com maior resistência à corrosão. Estas diferenças de ângulos de fase para os óxidos formados nas duas temperaturas poderiam ser causadas também pela influência dos diferentes valores de resistência da solução (R_s) nos resultados de impedância, particularmente, nas

regiões de altas a médias freqüências. Para avaliar este efeito, diagramas de Bode, para os quais se desconsiderou o efeito da R_s , foram plotados e estes são mostrados na Fig. 5.2.3(b). Esta última figura mostra que de fato, o que ocorreu ao não considerar o valor de R_s foi acentuar ainda mais a diferença entre as capacitâncias das duas camadas, na região de alta freqüência. Valores ainda mais capacitivos foram associados com a camada formada a 37 °C. Estes resultados indicam que o aumento da temperatura tem efeito principalmente na camada porosa, provavelmente favorecendo o seu crescimento e aumentando a resistência dos poros ao transporte de carga.



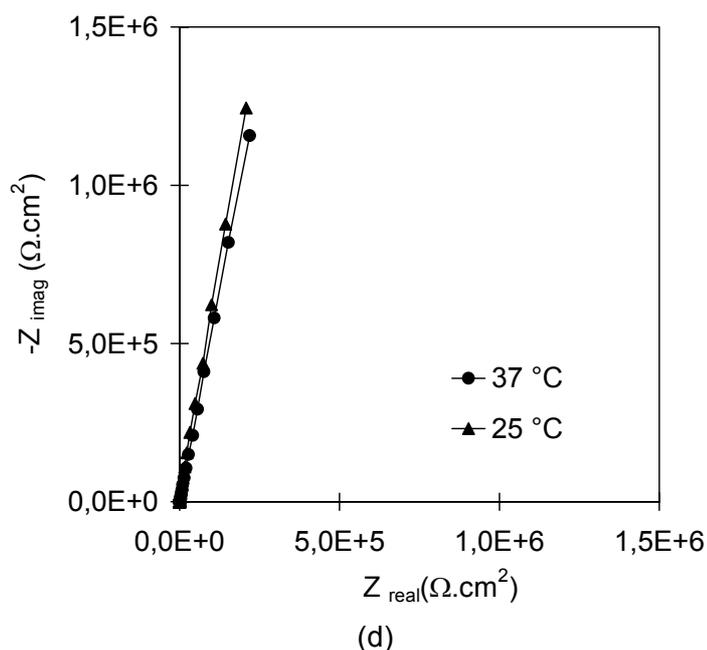
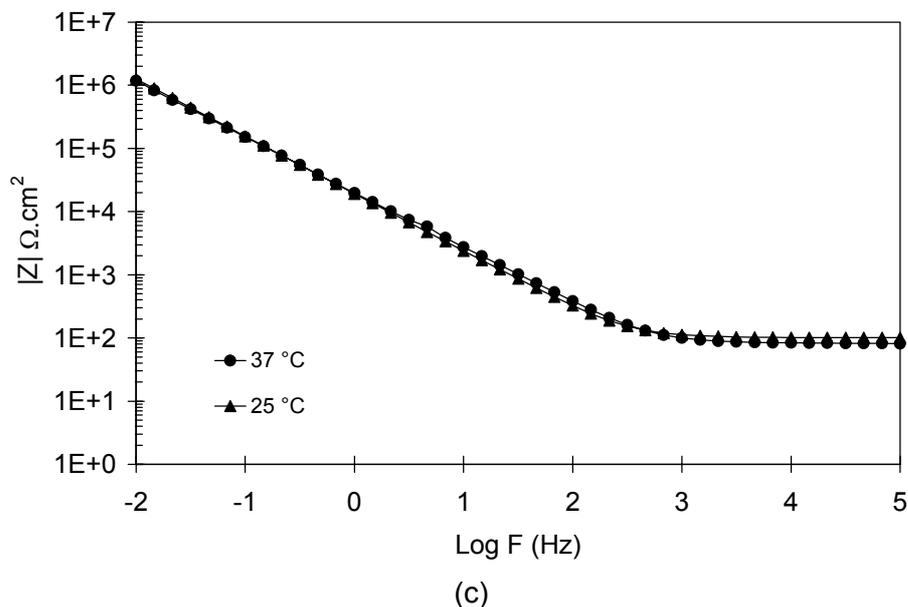
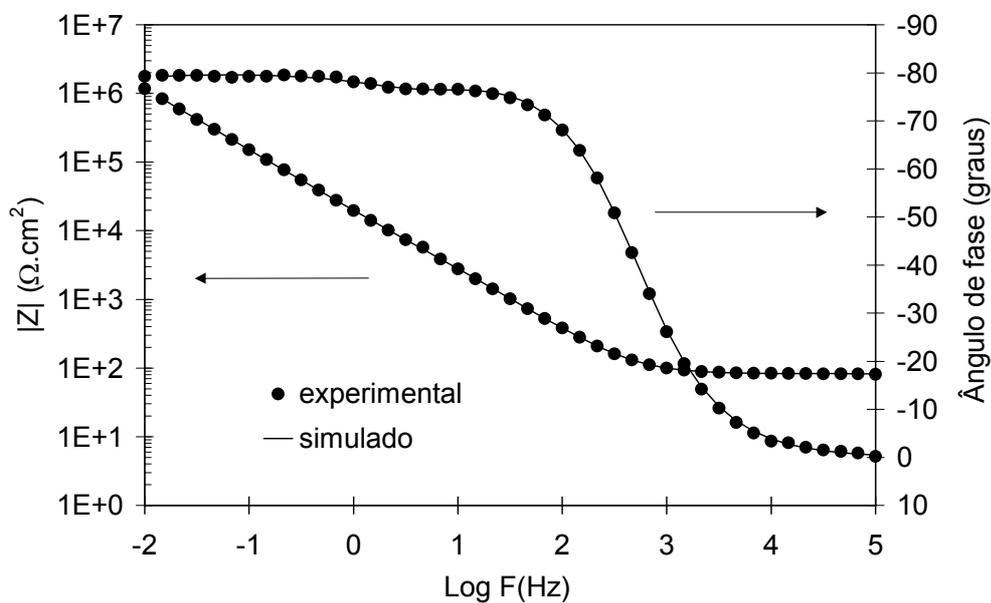


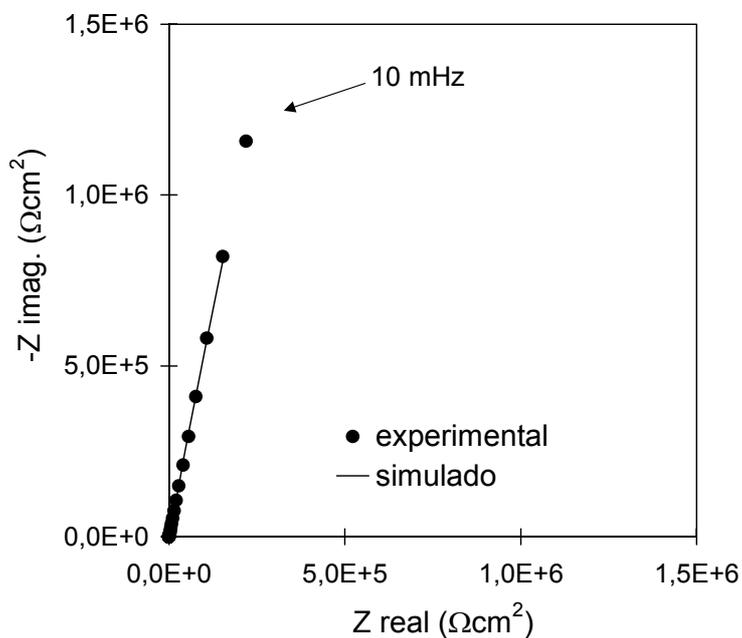
Figura 5.2.3 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode sem R_s (ângulo de fase), (c) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (d) Diagramas de Nyquist.

Na Fig. 5.2.4 e na Tab. 5.2.2 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância experimental e resultante de simulação, e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito equivalente apresentado na Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais de impedância para

Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl naturalmente aerada, a 37 °C.



(a)



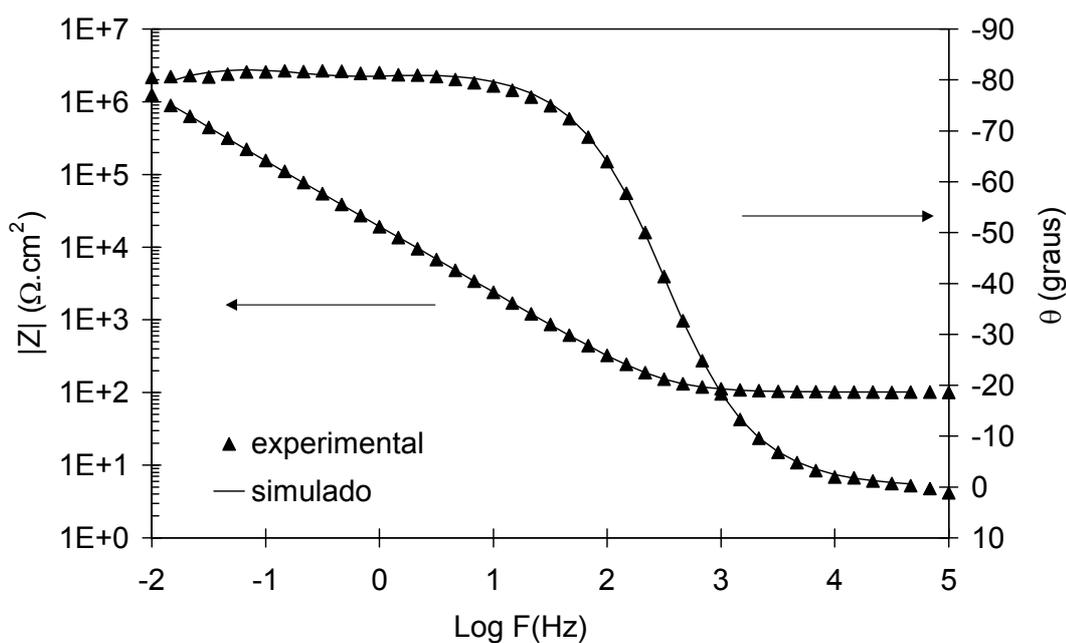
(b)

Figura 5.2.4 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

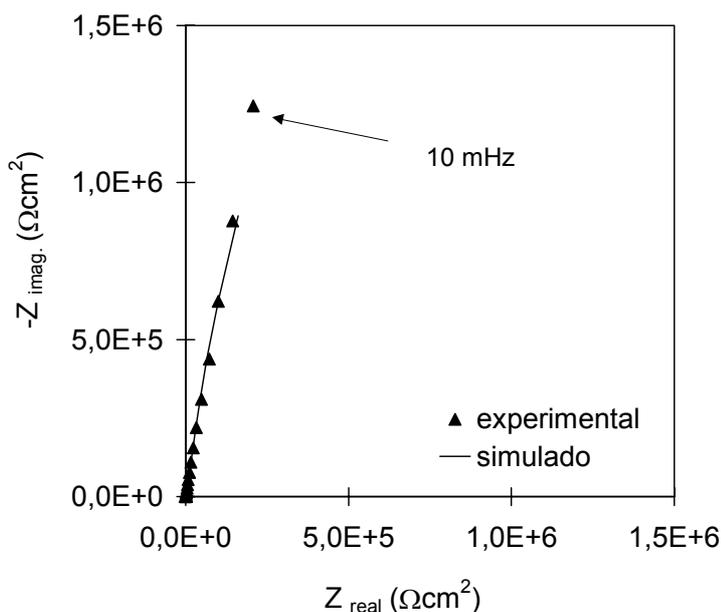
Tabela 5.2.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 37 °C

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(±)	93,95	0,15129	0,16103
Rp	Free(±)	1535	76,689	4,996
CPEp-T	Free(±)	8,1196E-5	2,7066E-6	3,3334
CPEp-P	Free(±)	0,84544	0,0054181	0,64086
CPEb-T	Free(±)	1,0392E-5	1,7261E-8	0,1661
CPEb-P	Fixed(X)	0,9121	N/A	N/A
Rb	Free(+)	1,5121E7	1,0108E6	6,6847
Chi-Squared:		0,00015919		
Weighted Sum of Squares:		0,01178		

Na Fig. 5.2.5 e na Tab. 5.2.3 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância experimental e resultante de simulação e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente apresentado na Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl naturalmente aerada e a 25 °C.



(a)



(b)

Figura 5.2.5 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.2.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl a 25 °C

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(+)	101,3	0,19918	0,19662
Rp	Free(+)	1779	214,52	12,058
CPEp-T	Free(+)	0,00014719	3,8109E-6	2,5891
CPEp-P	Fixed(X)	0,8175	N/A	N/A
CPEb-T	Free(+)	9,9281E-6	2,4904E-8	0,25084
CPEb-P	Fixed(X)	0,9255	N/A	N/A
Rb	Free(+)	1,5031E7	1,2533E6	8,3381
Chi-Squared:		0,00033037		
Weighted Sum of Squares:		0,024778		

Na Tab. 5.2.4 são apresentados os valores dos parâmetros elétricos resultantes de simulação de três diagramas experimentais de impedância, para cada temperatura, obtidos com a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl. Essa tabela também mostra os erros associados a cada elemento do circuito e a media e o desvio padrão, em cada uma das temperaturas usadas.

Tabela 5.2.4 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C e 37 °C. Nessa tabela também são apresentados as médias e o respectivos desvios padrão

Elemento de circuito	Ensaio realizado em solução			Média	Desvio Padrão	Ensaio realizado em solução			Média	Desvio Padrão
	0,9% (massa) NaCl a 25 °C					0,9% (massa) NaCl a 37 °C				
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	116,30	101,30	102,00	106,53	8,47	81,91	93,95	84,33	86,73	6,37
(Erro %)	0,35	0,20	0,25	-	-	0,39	0,16	0,30	-	-
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,22	1,78	1,21	1,74	0,50	2,79	1,54	2,10	2,14	0,63
(Erro %)	6,51	12,06	14,44	-	-	10,62	5,00	4,07	-	-
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	95,80	147,19	111,39	118,13	21,51	60,91	81,20	47,44	63,18	16,99
(Erro %)	5,14	2,59	5,27	-	-	2,38	3,33	2,66	-	-
α_p	0,8332	0,8175	0,9345	0,8617	0,0635	0,8235	0,8454	0,8355	0,8348	0,0110
(Erro %)	0,9915	#	#	-	-	#	0,6409	0,4533	-	-
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	9,94	9,93	8,76	9,54	0,67	10,14	10,39	10,50	10,35	0,18
(Erro %)	0,34	0,25	0,29	-	-	0,48	0,17	0,25	-	-
α_b	0,8625	0,9255	0,9176	0,9019	0,0343	0,9115	0,9121	0,9439	0,9225	0,0151
(Erro %)	#	#	#	-	-	#	#	#	-	-
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	13,04	15,03	15,10	14,39	1,17	13,88	15,12	15,22	14,74	0,71
(Erro %)	11,64	8,34	9,10	-	-	14,70	6,68	10,11	-	-
χ^2	5,0E-4	3,3E-4	5,0E-4	-	-	1,2E-3	1,6E-4	3,8E-4	-	-

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

A média dos valores de capacitância e resistência das camadas porosa e barreira obtidos com os ajustes dos resultados experimentais e apresentada na Tab. 5.2.4, para os dois valores de temperatura, indicaram que a variação de 25 °C para 37 °C não provocou efeito significativo no óxido formado em solução 0,9 %(massa) NaCl, notando-se um valor médio da resistência da camada porosa ligeiramente superior para o ensaio que foi realizado a 37 °C. Vale salientar que a resistência da camada barreira é cerca de 10^4 vezes superior à resistência da camada porosa, mostrando que a primeira é a principal responsável pela resistência à corrosão do material na solução de NaCl usada.

- **Solução de Hanks**

Na Fig. 5.2.6 são apresentadas curvas representativas da variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, naturalmente aerada, nas temperaturas de 25 °C e 37 °C.

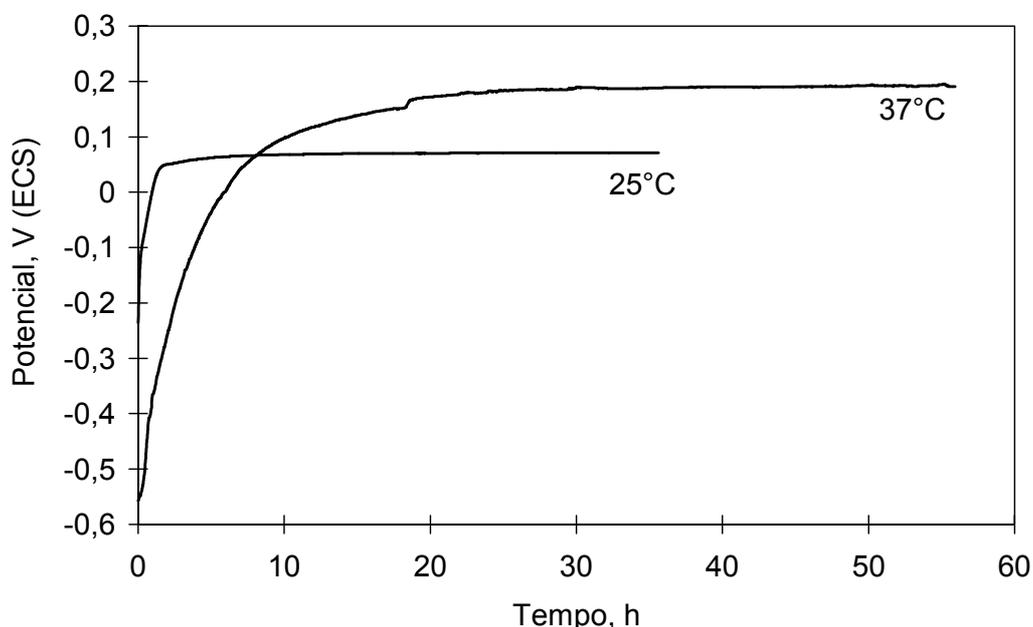


Figura 5.2.6 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C.

Nos momentos iniciais o eletrodo ensaiado a 37 °C assumiu potenciais em torno de -560 mV e após 24 horas o potencial apresentou-se razoavelmente estável em

180 mV, embora continuasse aumentando lentamente e, após aproximadamente 40 horas de ensaio, a estabilização do potencial foi atingida, com valores de potencial próximos a 190 mV. No ensaio realizado a 25 °C, o potencial inicial foi de -240 mV, mas este aumentou rapidamente e, após 4 horas de ensaio, potenciais de cerca de 60 mV foram obtidos. A variação do potencial a partir de 4 horas foi bem pequena e ao final de 36 horas, o potencial havia atingido a estabilização em 70 mV.

Na Fig. 5.2.7 são mostradas as curvas de polarização da liga Ti-13Nb-13Zr obtidas após 72 horas de imersão em solução de Hanks, nas temperaturas de 25 °C e 37 °C. A média dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinados por extrapolação da parte catódica da curva de polarização até o potencial de corrosão, é apresentada na Tab. 5.2.5, juntamente com a média dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}).

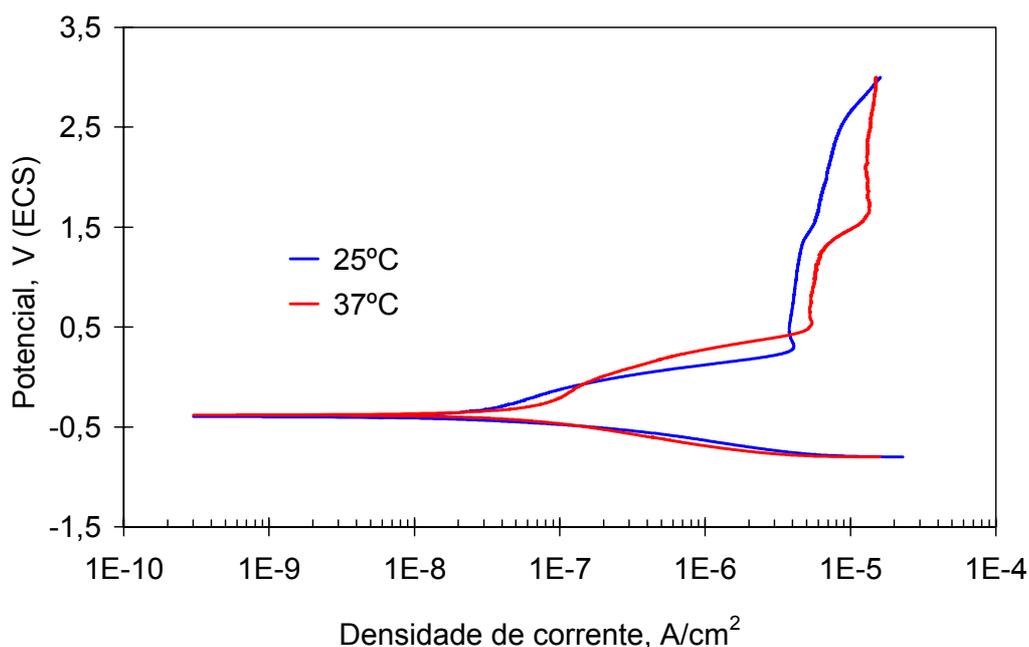


Figura 5.2.7 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

Apesar dos valores extremamente baixos de densidade de corrente obtidos desde o potencial de corrosão até cerca de 400 mV, observa-se um aumento contínuo da densidade de corrente com a sobretensão. Conforme já mencionado, esta variação de corrente poderia estar relacionada com o aumento da espessura do óxido

insuficiente para compensar o aumento na sobretensão, além da formação de óxidos de titânio com maior número de valência. As curvas de polarização apresentaram diferentes inclinações do potencial de corrosão até o potencial de estabilidade de corrente, típico de região passiva. Essa diferença pode estar associada a um maior espessamento do filme de óxido ocorrido na maior temperatura. Em potenciais de aproximadamente 350 mV, para o ensaio a 25 °C, a densidade de corrente passiva (i_{pp}) mantém-se constante em valores de aproximadamente 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor apresentou um pequeno e lento aumento a partir de 1500 mV e no final da polarização a 3000 mV, valores de 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ainda típicos de materiais passivos, foram obtidos.

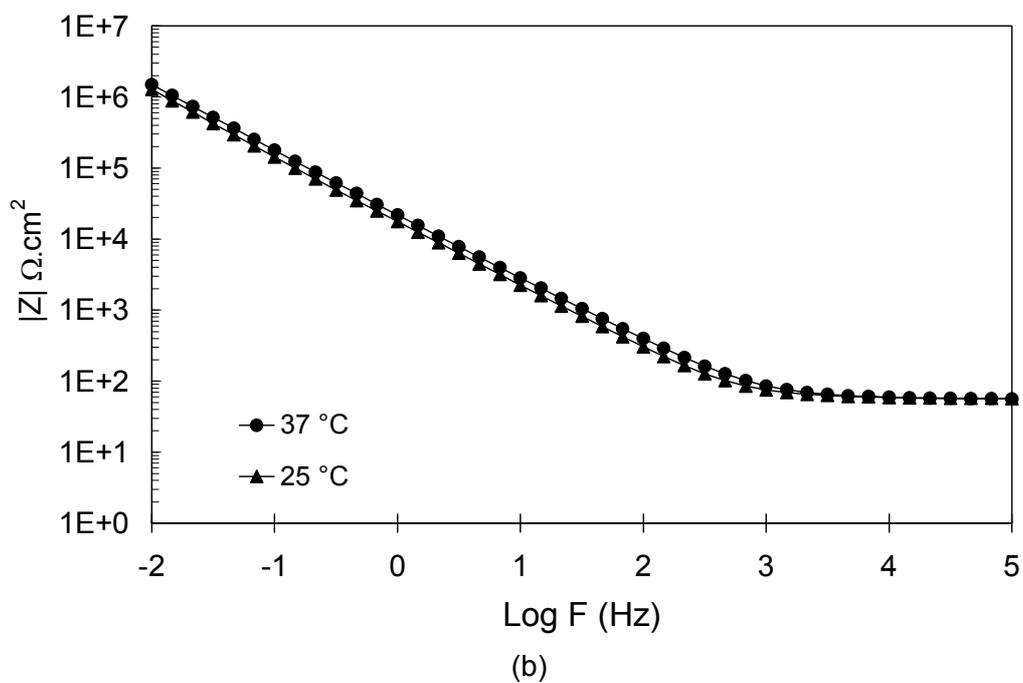
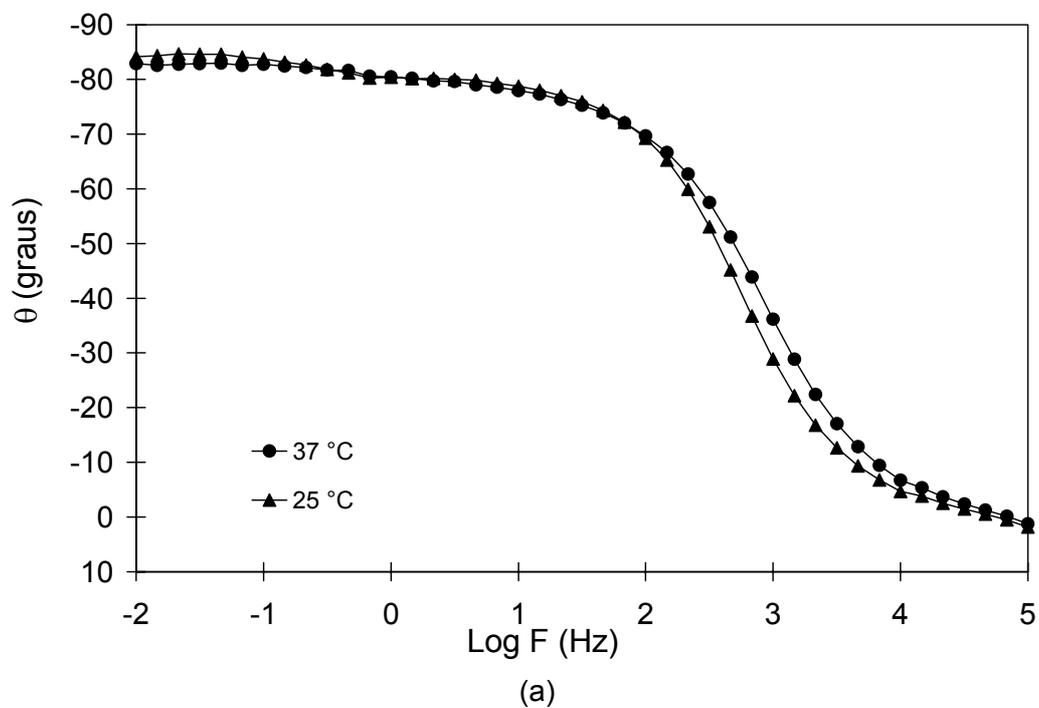
No ensaio realizado à temperatura de 37 °C, a região de estabilidade da densidade de corrente passiva foi atingida em potenciais de cerca de 550 mV, com valores de i_{pp} de aproximadamente 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta densidade de corrente foi mantida até potenciais de aproximadamente 1300 mV, quando um aumento pronunciado na densidade de corrente foi observado. Esse aumento de corrente segundo a literatura [83,85] estaria associado a reação de evolução de oxigênio, todavia, conforme já mencionado anteriormente a formação de óxido de titânio de maior valência, também poderia ser a causa deste aumento de densidade de corrente. Entretanto, a densidade de corrente volta a se estabilizar em potenciais próximos a 1700 mV. Ao final do ensaio, no potencial de 3000 mV, o valor da densidade de corrente era de 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela 5.2.5 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)

Temperatura	E_{corr} mV	i_{corr} nA/cm ²
25 °C	-374 (72)	14 (3)
37 °C	-384 (71)	16 (6)

Na Fig. 5.2.8 são mostrados os diagramas de Bode, para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C. Esses diagramas, assim como os diagramas da Fig. 5.1.3, sugerem comportamentos altamente capacitivos na região de médias para baixas frequências, típicos de materiais passivos. Nos espectros obtidos nos dois valores de temperatura é possível distinguir duas constantes de

tempos bem definidas. A constante de tempo observada na região de baixa frequência sendo associada à camada barreira e aquela na região de médias frequências, à camada porosa.



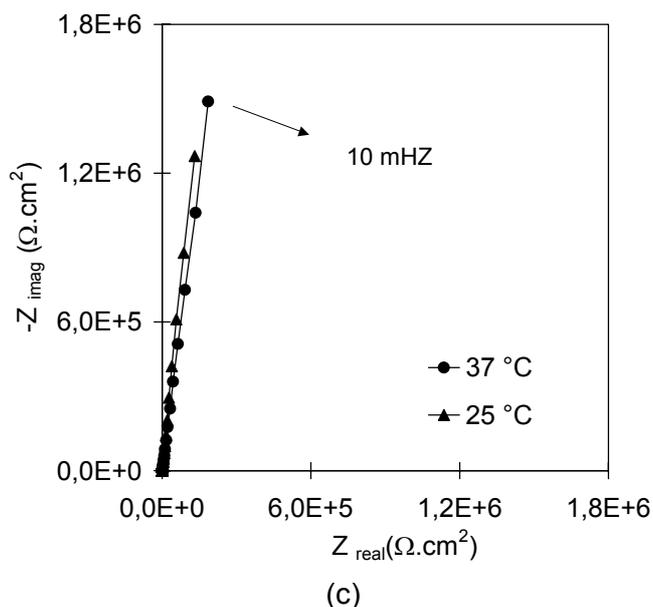
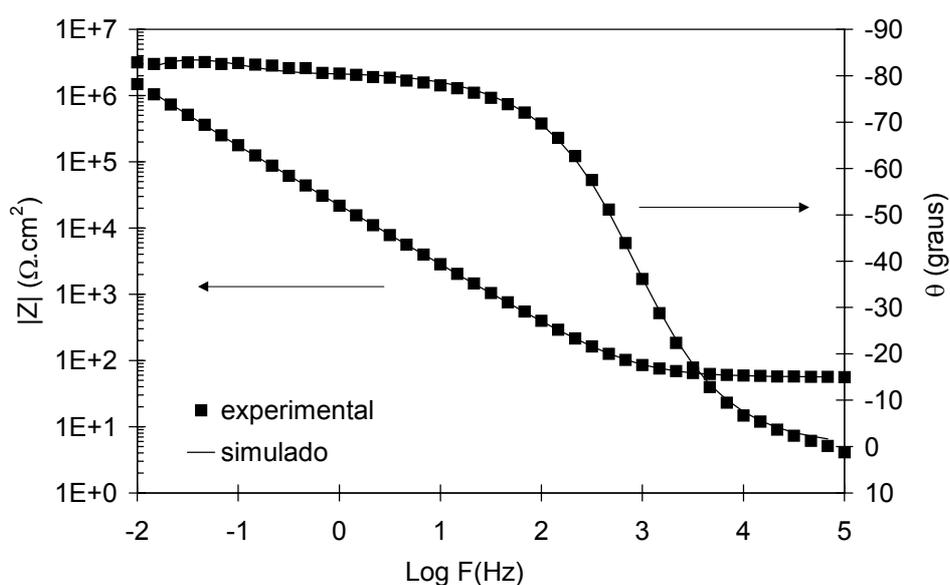
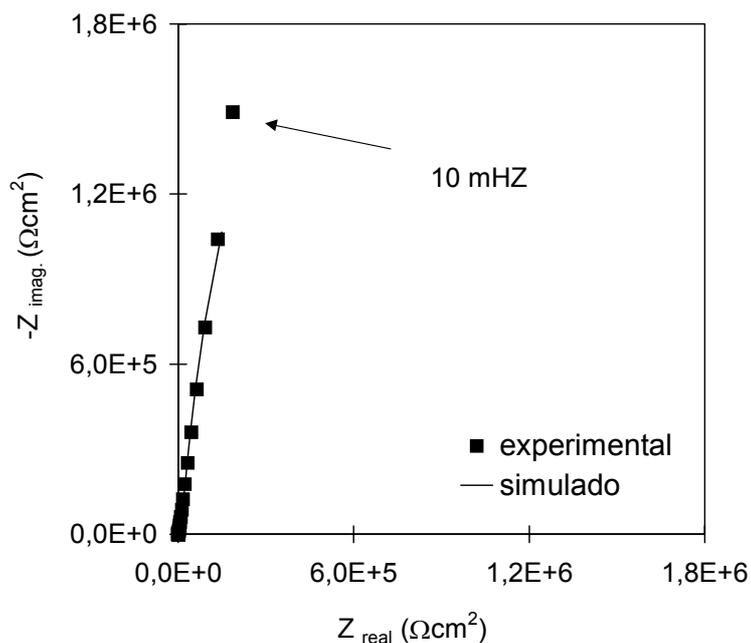


Figura 5.2.8 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Na Fig. 5.2.9 e na Tab. 5.2.6 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância experimental e resultante de simulação e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente apresentado na Fig. 5.1.4 aos resultados de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão solução de Hanks a 37 °C.





(b)

Figura 5.2.9 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.2.6 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	56,14	0,20297	0,36154
Rp	Free(±)	23788	2224,5	9,3514
CPEp-T	Free(±)	4,3306E-5	8,2083E-7	1,8954
CPEp-P	Free(±)	0,74747	0,0026028	0,34821
CPEb-T	Free(±)	9,4995E-6	5,3992E-8	0,56837
CPEb-P	Fixed(X)	0,9758	N/A	N/A
Rb	Free(±)	1,3314E7	1,3966E6	10,49
Chi-Squared:		0,00061117		
Weighted Sum of Squares:		0,046449		

Na Fig. 5.2.10 e na Tab. 5.2.7 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância resultantes de dados experimentais e de simulação, e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C.

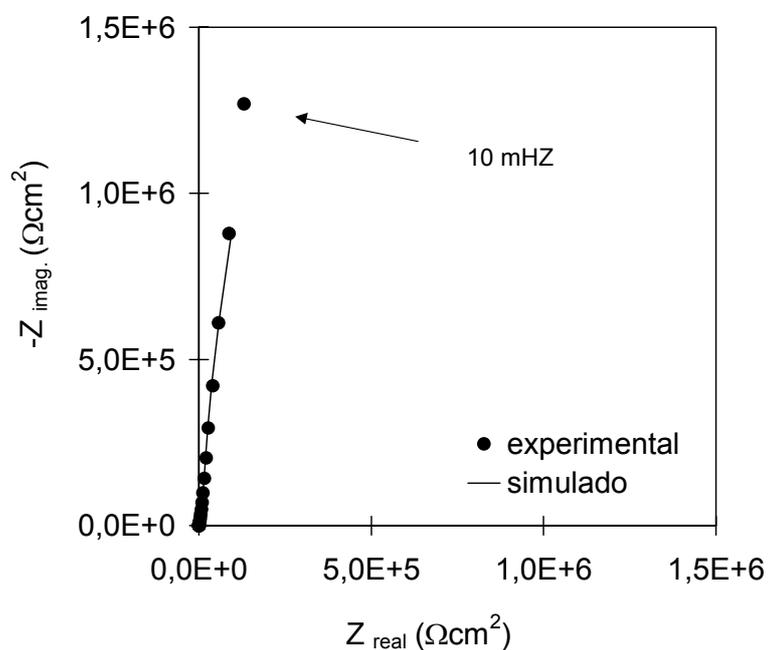
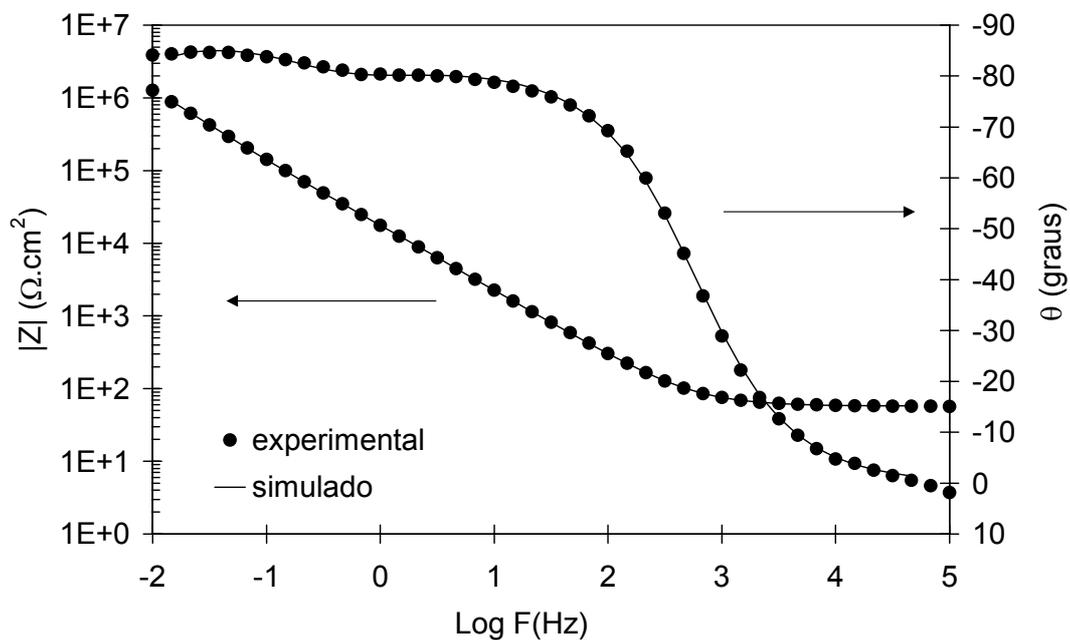
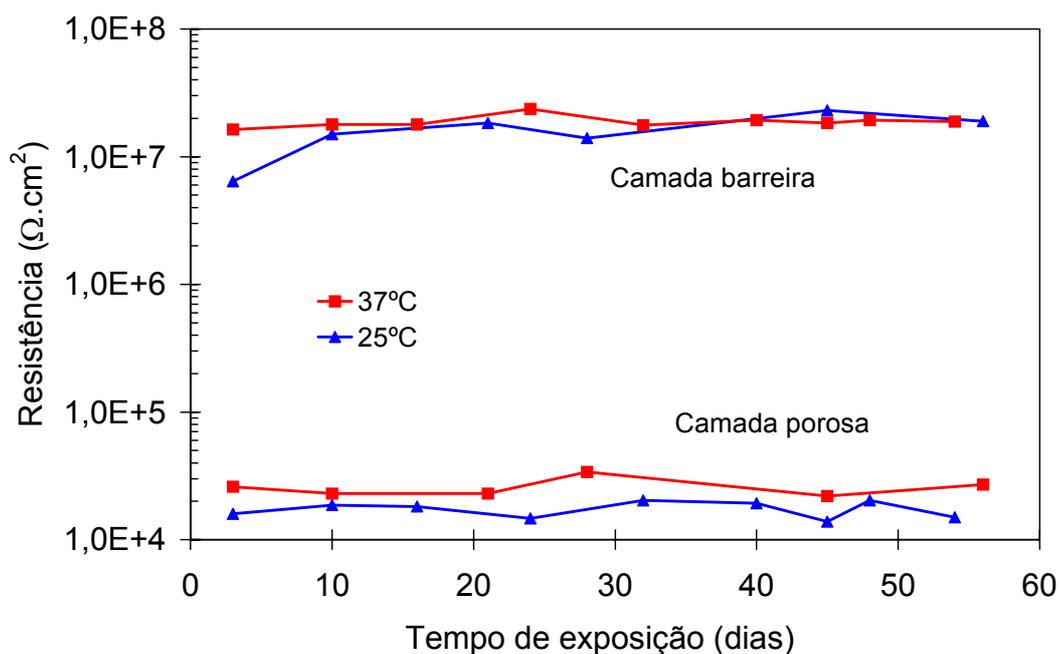


Figura 5.2.10 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

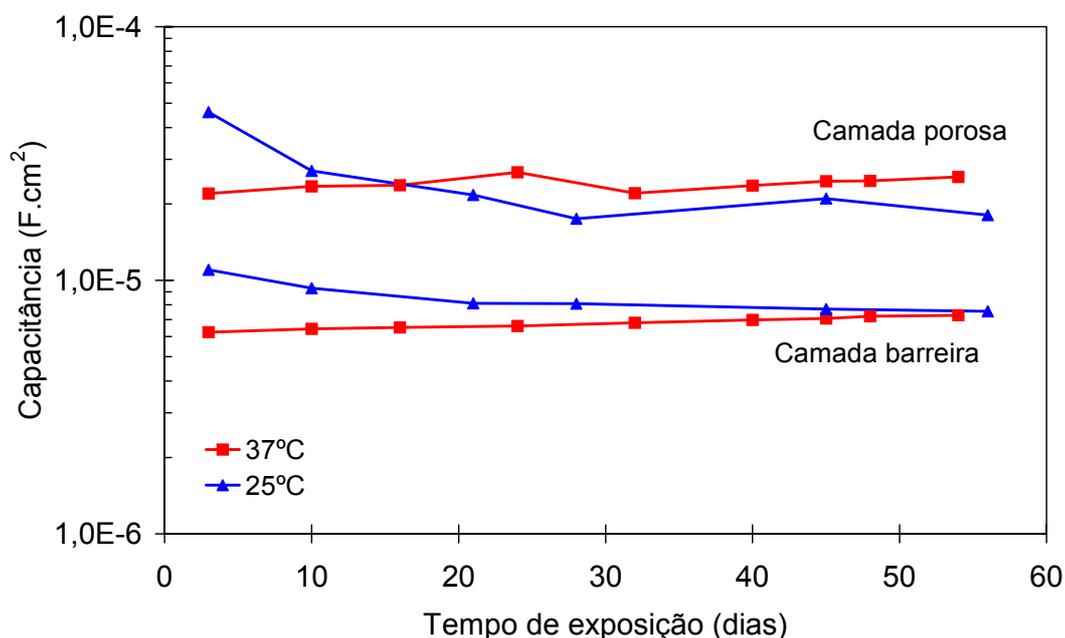
Tabela 5.2.7 - Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	57,41	0,15171	0,26426
Rp	Free(±)	10390	511,73	4,9252
CPEp-T	Free(±)	5,1951E-5	8,2088E-7	1,5801
CPEp-P	Free(±)	0,77665	0,0023682	0,30492
CPEb-T	Free(±)	1,1423E-5	3,6464E-8	0,31922
CPEb-P	Fixed(X)	0,9769	N/A	N/A
Rb	Free(±)	1,5007E7	1,4801E6	9,8627
Chi-Squared:		0,0003706		
Weighted Sum of Squares:		0,027424		

A influência da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr também foi avaliada em função do tempo de imersão em solução de Hanks. Para isso, diagramas de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, nos dois valores de temperatura foram obtidos em tempos de imersão selecionados. Esses diagramas foram ajustados, utilizando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e a variação dos parâmetros elétricos é mostrada na Fig. 5.2.11.



(a)



(b)

Figura 5.2.11 – Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 aos diagramas experimentais de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr obtidos em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C: (a) resistência e (b) capacitância.

Nota-se pela Fig. 5.2.11 que a maior diferença nos valores de resistência e capacitância, seja para a camada barreira ou porosa, ocorre nos primeiros dias de imersão, porém com o tempo imersão crescente, esses valores tendem a se aproximar. Estes resultados sugerem que com o crescimento da camada de óxido a influência da temperatura passa a ser insignificante.

Na Tab. 5.2.8 são apresentados os parâmetros elétricos resultantes de simulação de três diagramas experimentais de impedância, para cada valor de temperatura, obtidos com a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks. Essa tabela também mostra os erros associados a cada elemento do circuito e a média e o desvio padrão para cada temperatura. Nota-se que a média dos valores de resistência das camadas porosa e barreira são ligeiramente maiores, para o ensaio realizado a 37 °C, o que é indicação da formação de um filme de óxido mais protetor. As menores médias dos valores de capacitância obtidas para essas duas camadas apoiam essa afirmação, pois sinalizam a formação de um filme mais espesso.

Tabela 5.2.8 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 25 °C e 37 °C. Nessa tabela também são apresentados as médias e os respectivos desvios padrão

Elemento de circuito	Ensaio realizado em solução de Hanks a 25 °C			Média	Desvio Padrão	Ensaio realizado em solução de Hanks a 37 °C			Média	Desvio Padrão
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	57,41	46,64	75,33	59,79	14,49	56,14	37,28	42,91	45,44	9,68
(Erro %)	0,26	0,31	0,49	-	-	0,36	0,44	0,50	-	-
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10,39	23,02	24,20	19,20	7,66	23,79	16,02	28,50	22,77	6,30
(Erro %)	4,93	4,17	11,66	-	-	9,35	5,46	8,37	-	-
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	51,95	27,04	39,68	39,56	12,46	43,31	22,21	22,85	29,46	12,00
(Erro %)	1,58	1,47	1,21	-	-	1,90	2,14	2,01	-	-
α_p	0,7767	0,8378	0,7845	0,7997	0,0333	0,7475	0,8292	0,8365	0,8044	0,0494
(Erro %)	0,3049	0,2555	#	-	-	0,3482	0,3501	0,2865	-	-
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	11,42	9,37	11,93	10,91	1,36	9,50	6,25	12,52	9,42	3,14
(Erro %)	0,32	0,41	0,89	-	-	0,57	0,47	1,32	-	-
α_b	0,9769	0,9665	0,9885	0,9773	0,0110	0,9758	0,9691	0,9758	0,9736	0,0039
(Erro %)	#	#	#	-	-	#	#	#	-	-
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	15,00	14,99	7,64	12,54	4,25	13,31	16,27	14,52	14,70	1,49
(Erro %)	9,86	9,97	12,18	-	-	10,49	8,69	7,85	-	-
χ^2	3,7E-4	4,5E-4	1,6E-3			6,1E-4	7,0E-4	1,1E-3		

Legenda: # – O *software* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

- **Meio de cultura – MEM**

Na Fig. 5.2.12 são apresentados os resultados de variação do potencial a circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM), nas temperaturas de 25 °C e 37 °C. Os eletrodos de trabalho foram imersos no eletrólito logo após a preparação da superfície e a medição do potencial foi imediatamente iniciada. O potencial do eletrodo na solução à temperatura de 37 °C apresentou valor inicial de -650 mV e, após 10 horas de ensaio, alcançou valores de cerca de -160 mV. O potencial apresentou uma pequena tendência de aumento durante todo o ensaio e, após 43 horas, o valor do potencial estava estável em aproximadamente -135 mV.

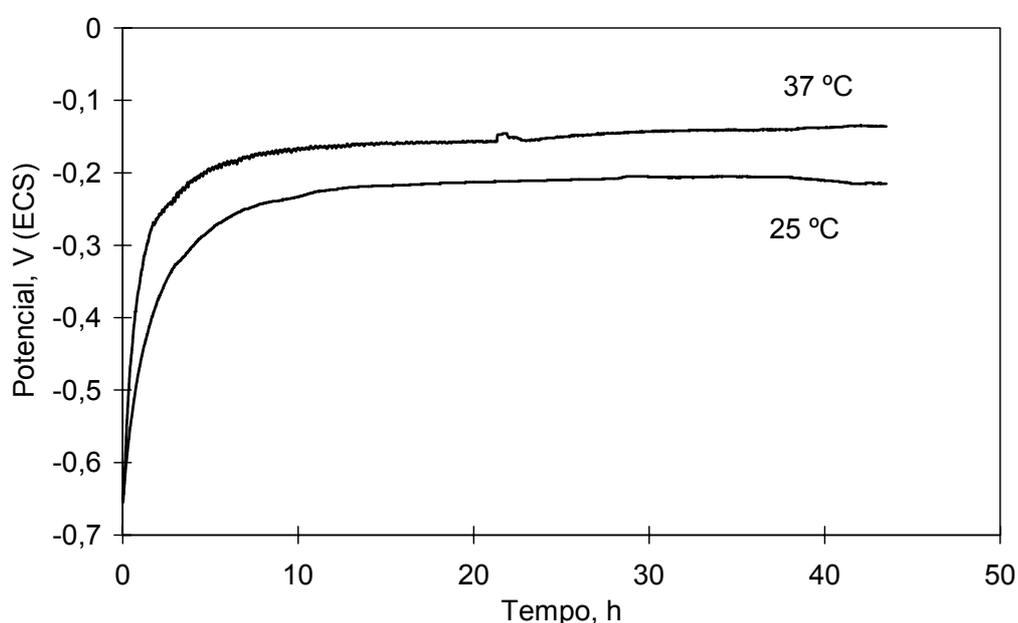


Figura 5.2.12 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM) naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C.

Imediatamente após imersão, o eletrodo ensaiado a 25 °C apresentou potencial de -610 mV. Após aproximadamente 13 horas de ensaio, a curva já indicava estabilização do potencial em valores em torno de -220 mV. Esse potencial manteve-se razoavelmente estável até o final do ensaio e, após 43 horas de imersão, o potencial medido foi de -215 mV. O eletrodo ensaiado a 25 °C apresentou comportamento similar àquele observado para a temperatura de 37 °C, porém, para esta última temperatura, a estabilidade foi atingida após tempo ligeiramente maior. O valor mais nobre de potencial obtido a 37 °C, provavelmente está associado à formação de um filme de óxido mais espesso.

Na Fig. 5.2.13 são mostradas as curvas de polarização da liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM) nas temperaturas de 25 °C e 37 °C e a média dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e de potencial de corrosão (E_{corr}) são apresentados na Tab. 5.2.9.

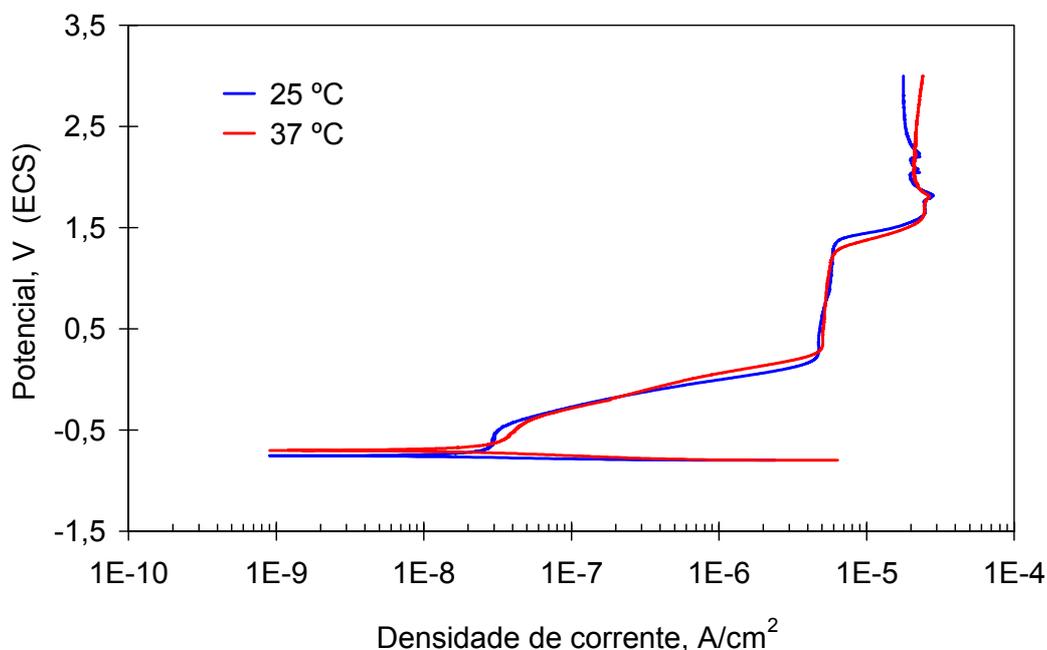


Figura 5.2.13 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão meio de cultura (MEM) naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C. Taxa de varredura: 1 mV/s.

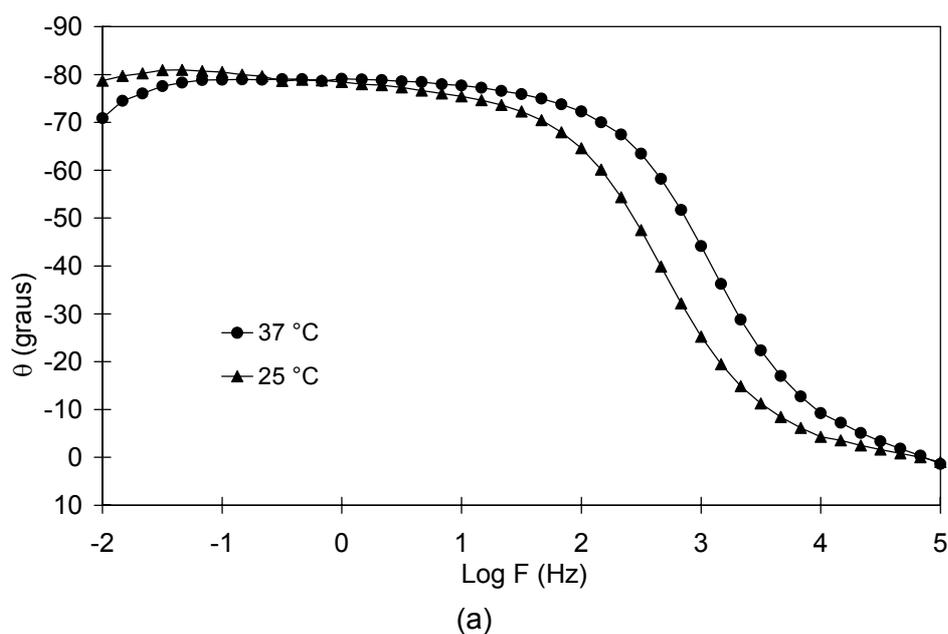
Observa-se, nas curvas de polarização da Fig. 5.2.13, um aumento da densidade de corrente com a sobretensão, do potencial de corrosão até cerca de 300 mV, para as duas temperaturas. A partir desse último valor de potencial e até cerca de 1300 mV, nota-se estabilidade da densidade de corrente, com valor de i_{pp} de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ tanto a 25 °C como a 37 °C. As duas curvas apresentam aumento significativo da densidade de corrente a partir de aproximadamente 1300 mV, e estabilização em $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para potenciais de aproximadamente 1700 mV. O aumento na densidade de corrente a 1300 mV foi bem maior neste meio dos que nos outros dois meios usados (NaCl e Hanks) e não se deve à corrosão por pite, conforme confirmado por observação da superfície após a polarização. Análise de superfície realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não mostrou qualquer alteração na superfície das amostras, seja por tempo de imersão no E_{ca} ou pela polarização. Segundo a literatura, para potenciais de até 9 V não se observa corrosão por pite em

ligas de titânio [85]. O aumento de corrente ocorrido a 1300 mV e observado em praticamente todas as curvas de polarização levantadas nessa tese, segundo a literatura [83,85] estaria associado à reação de evolução de oxigênio, entretanto, conforme já mencionado anteriormente. A oxidação de outros óxidos de titânio com menor estado de valência, também poderia justificar esse aumento de densidade de corrente.

Tabela 5 2.9 – Média dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em MEM a 25 °C e 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)

Temperatura	E_{corr} mV	i_{corr} nA/cm ²
25 °C	-697 (19)	19 (9)
37 °C	-627 (56)	16 (5)

Na Fig. 5.2.14 são apresentados os diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C e 37 °C. Esses diagramas sugerem comportamentos capacitivos na região de médias para baixas frequências, típicos de materiais passivos, porém menos capacitivos do que nos outros dois meios usados, indicando características menos protetoras para o filme óxido formado em MEM em comparação à solução de Hanks e solução 0,9%(massa) de NaCl.



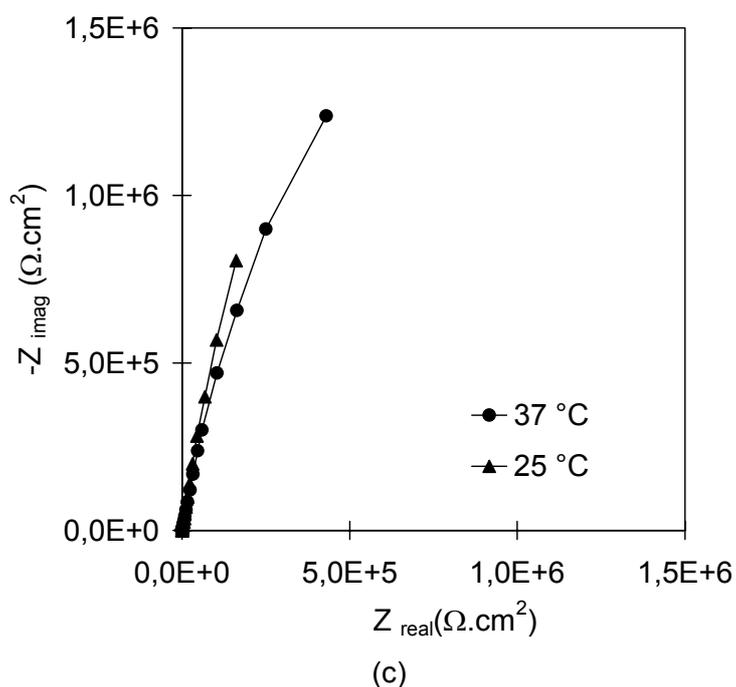
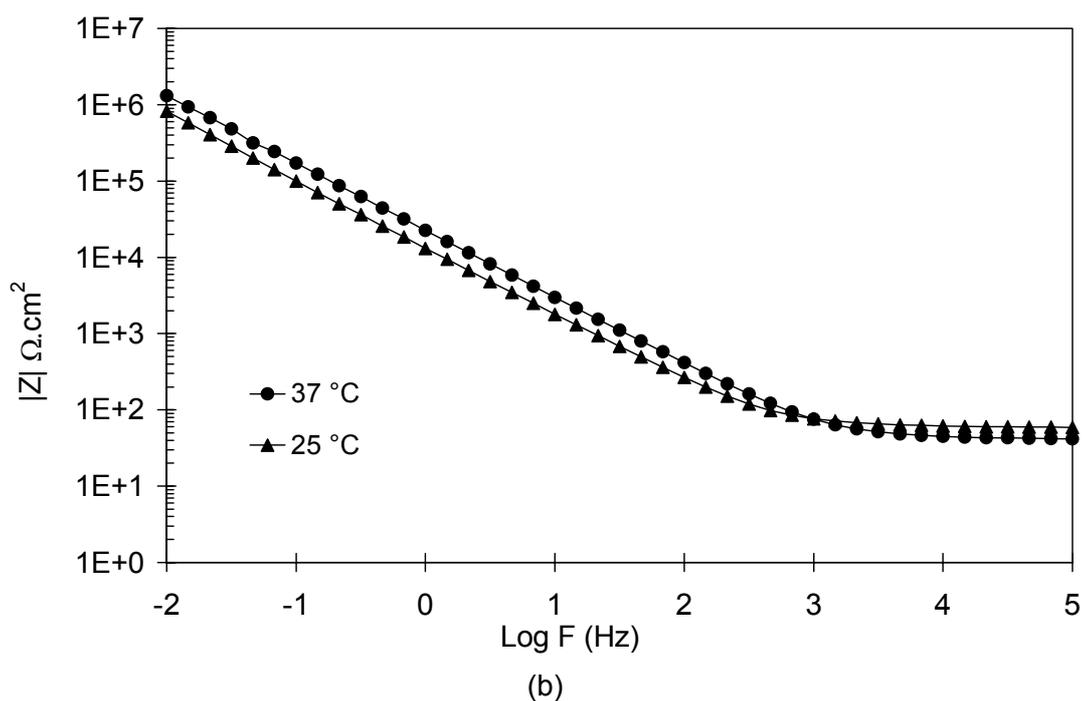
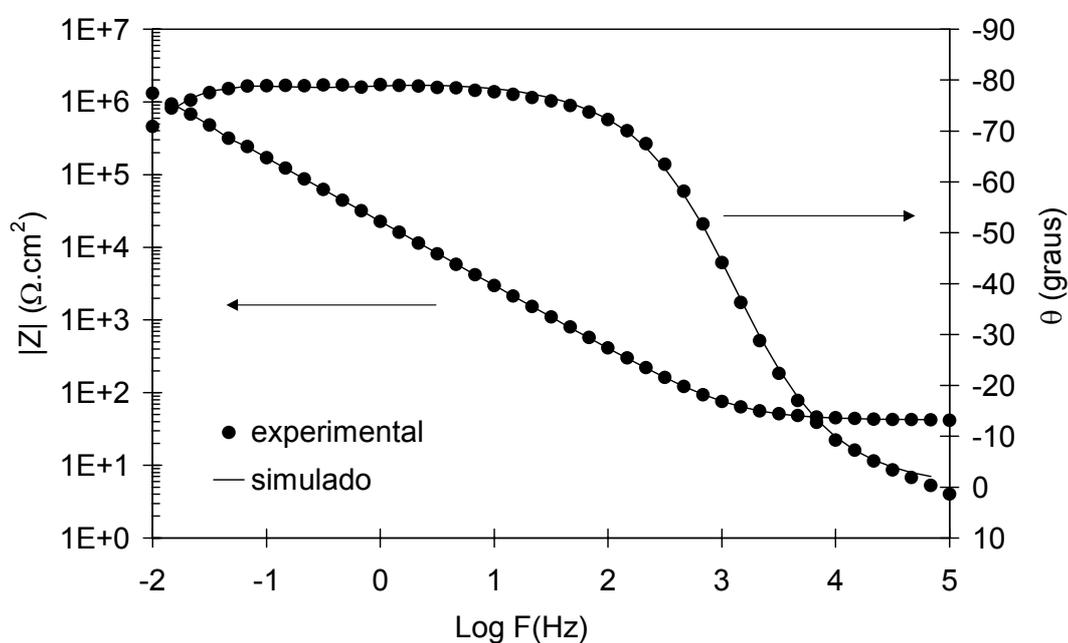
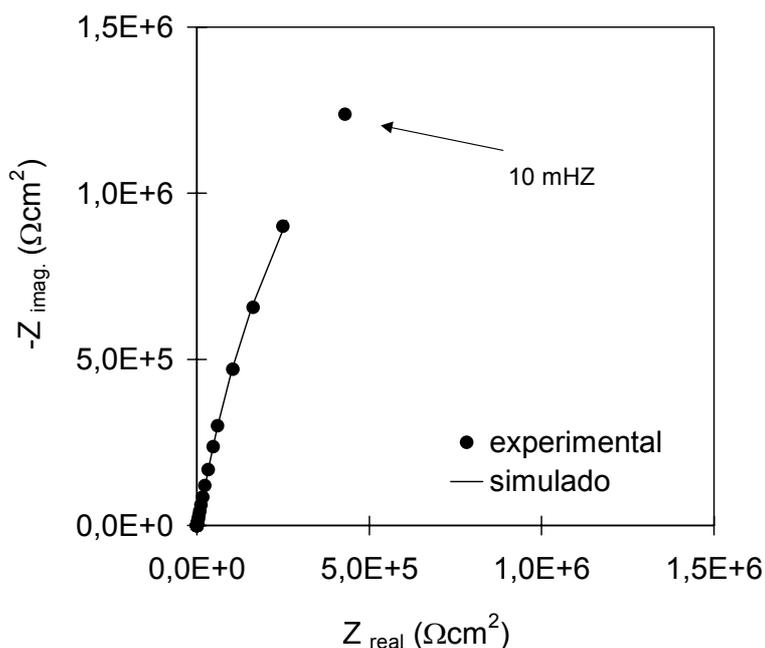


Figura 5.2.14 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) naturalmente aerado, a 25 °C e 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Na região de altas a médias frequências (10 Hz a 10 kHz), observam-se valores de impedância e ângulos de fase menores para o espectro obtido a 25 °C do que a 37 °C. Todavia, na região de baixas frequências, o espectro de ângulo de fase de Bode obtido 25 °C apresenta valores ligeiramente maiores do que a 37 °C, sugerindo a formação de uma camada barreira menos defeituosa a 25 °C, e a formação de uma camada porosa mais espessa a 37 °C. Resultados apresentados mais adiante (Tab. 5.2.12), todavia, mostram que na média, maiores resistências e menores capacitâncias foram associadas à temperatura de 37 °C, para ambas camadas, porosa e barreira. Deve-se ressaltar que em MEM as características do filme superficial parecem diferir dos filmes formados nos outros dois meios (Hanks e NaCl). A Fig. 5.2.15 e a Tab. 5.2.10 apresentam, respectivamente, os diagramas de impedância e os valores dos parâmetros dos componentes do circuito elétrico, obtidos por meio do ajuste do circuito equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados de impedância, para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em MEM a 37 °C.



(a)



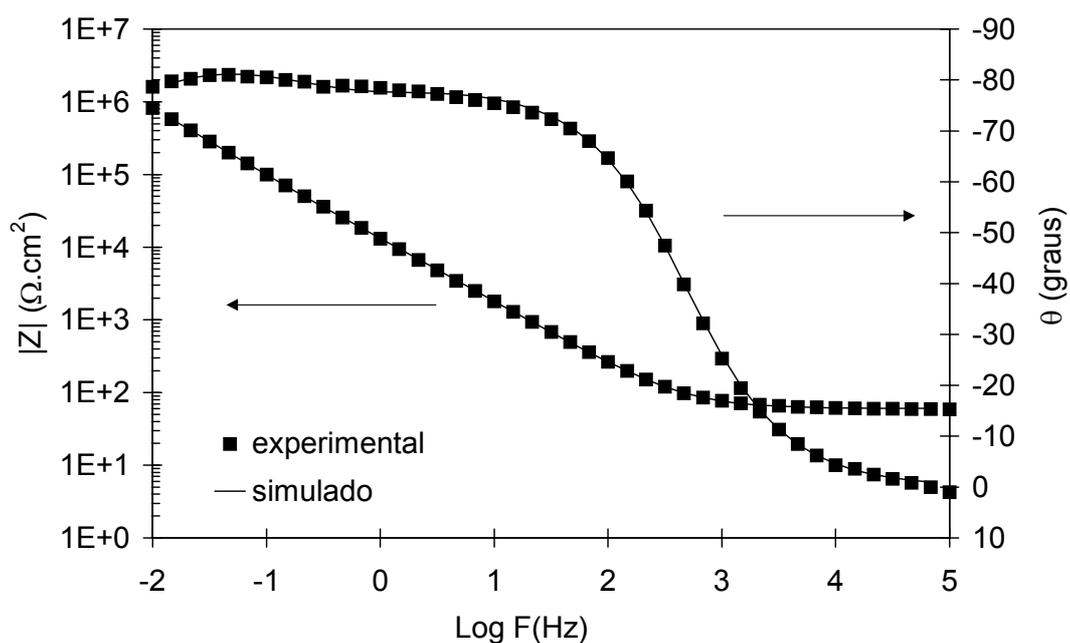
(b)

Figura 5.2.15 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

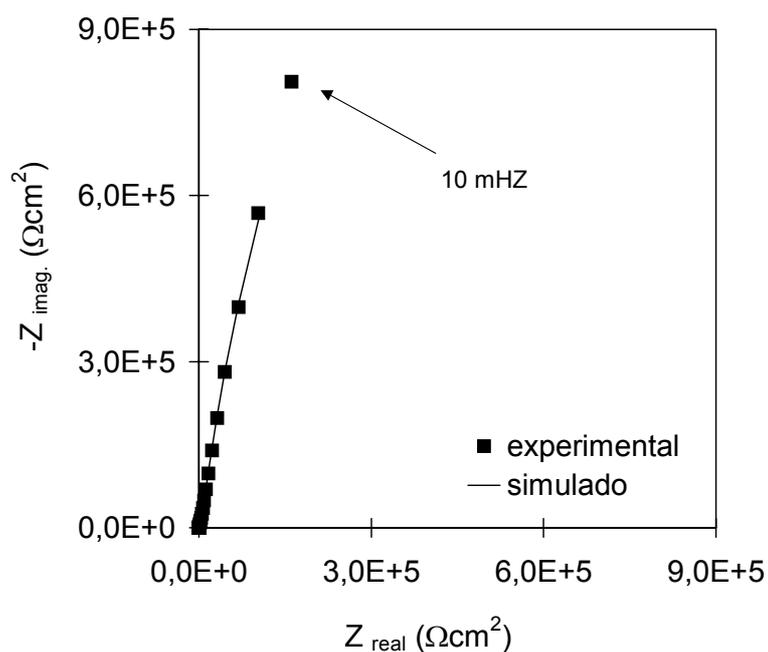
Tabela 5.2.10 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 37 °C

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	41,99	0,14854	0,35375
Rp	Free(±)	19999	2367,5	11,838
CPEp-T	Free(±)	5,2535E-5	1,3811E-6	2,6289
CPEp-P	Free(±)	0,75438	0,0030738	0,40746
CPEb-T	Free(±)	9,5226E-6	6,2072E-8	0,65184
CPEb-P	Fixed(X)	0,9345	N/A	N/A
Rb	Free(±)	6,0716E6	3,1559E5	5,1978
Chi-Squared:		0,00045716		
Weighted Sum of Squares:		0,03383		

Na Fig. 5.2.16 e na Tab. 5.2.11 são apresentados, respectivamente, os diagramas de impedância experimental e resultante de simulação e os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente apresentado na Fig. 5.1.4 aos resultados de experimentais, para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C.



(a)



(b)

Figura 5.2.16 – Diagramas de impedância resultantes dos dados experimentais e de simulação para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) e (b) Diagramas de Nyquist.

Tabela 5.2.11 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Fig. 5.1.4 ao diagrama experimental de impedância que foi obtido para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rsol	Free(±)	59,67	0,19425	0,32554
Rp	Free(±)	12771	946,31	7,4098
CPEp-T	Free(±)	6,6815E-5	1,2296E-6	1,8403
CPEp-P	Free(±)	0,74674	0,0027836	0,37277
CPEb-T	Free(±)	1,6607E-5	8,6052E-8	0,51817
CPEb-P	Fixed(X)	0,9575	N/A	N/A
Rb	Free(±)	5,7175E6	4,4766E5	7,8296
Chi-Squared:		0,00055671		
Weighted Sum of Squares:		0,04231		

Na Tab. 5.2.12 são apresentados os parâmetros elétricos resultantes de simulação de três diagramas experimentais de impedância, para cada valor de temperatura, obtidos com a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) Essa tabela também mostra os erros associados a cada elemento do circuito e a média e o desvio padrão para cada temperatura.

Tabela 5.2.12 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para três eletrodos da liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em meio de cultura (MEM) a 25 °C e 37 °C. Nessa tabela também são apresentados as médias e os respectivos desvios padrão

Elemento de circuito	Ensaio realizado em meio de cultura (MEM) a 25 °C			Média	Desvio Padrão	Ensaio realizado em meio de cultura (MEM) a 37 °C			Média	Desvio Padrão
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	59,67	83,89	50,82	64,79	17,12	41,99	46,38	41,08	43,15	2,83
(Erro %)	0,33	0,59	0,82	-	-	0,35	0,32	0,72	-	-
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	12,77	14,88	14,59	14,08	1,14	20,00	22,35	17,18	19,84	2,59
(Erro %)	7,41	10,96	10,07	-	-	11,84	11,03	5,80	-	-
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	66,82	46,68	38,93	50,81	14,39	52,54	70,57	14,52	45,88	28,61
(Erro %)	1,84	3,12	1,40	-	-	2,63	1,65	2,80	-	-
α_p	0,7467	0,7667	0,7691	0,7608	0,0123	0,7544	0,7207	0,8123	0,7625	0,0463
(Erro %)	0,3728	0,6504	#	-	-	0,4074	0,3036	0,4753	-	-
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	16,61	13,30	15,42	15,11	1,68	9,52	15,44	6,81	10,59	4,41
(Erro %)	0,52	0,87	1,15	-	-	0,65	0,63	0,75	-	-
α_b	0,9575	0,9798	0,9759	0,9711	0,0119	0,9345	0,9758	0,9211	0,9438	0,0285
(Erro %)	#	#	#	-	-	#	#	#	-	-
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5,72	6,79	4,80	5,77	1,00	6,07	7,25	5,13	6,15	1,06
(Erro %)	7,83	12,24	14,54	-	-	5,20	8,67	5,68	-	-
χ^2	5,6E-4	1,9E-4	3,5E-3	-	-	4,6E-4	3,8E-4	1,3E-3	-	-

Legenda: # – O *software* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

5.3 – Investigação do efeito do meio de ensaio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr

Na Fig. 5.3.1 são apresentadas as curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, em solução 0,9% (massa) de NaCl e em meio de cultura (MEM), na temperatura de 37 °C.

Nos momentos iniciais de imersão na solução de Hanks, o potencial foi de -558 mV e após 30 horas de ensaio esse valor era de 185 mV, mantendo-se praticamente estável até o final do ensaio, após 56 horas quando um valor de 190 mV foi medido. No ensaio em solução 0,9% (massa) de NaCl, o potencial inicial foi de -530 mV. Esse potencial aumentou rapidamente para valores mais nobres, alcançando já nas primeiras duas horas de ensaio, valores em torno de 45 mV. Esse valor manteve-se bastante estável e, ao final das 56 horas de ensaio, o potencial medido foi 65 mV.

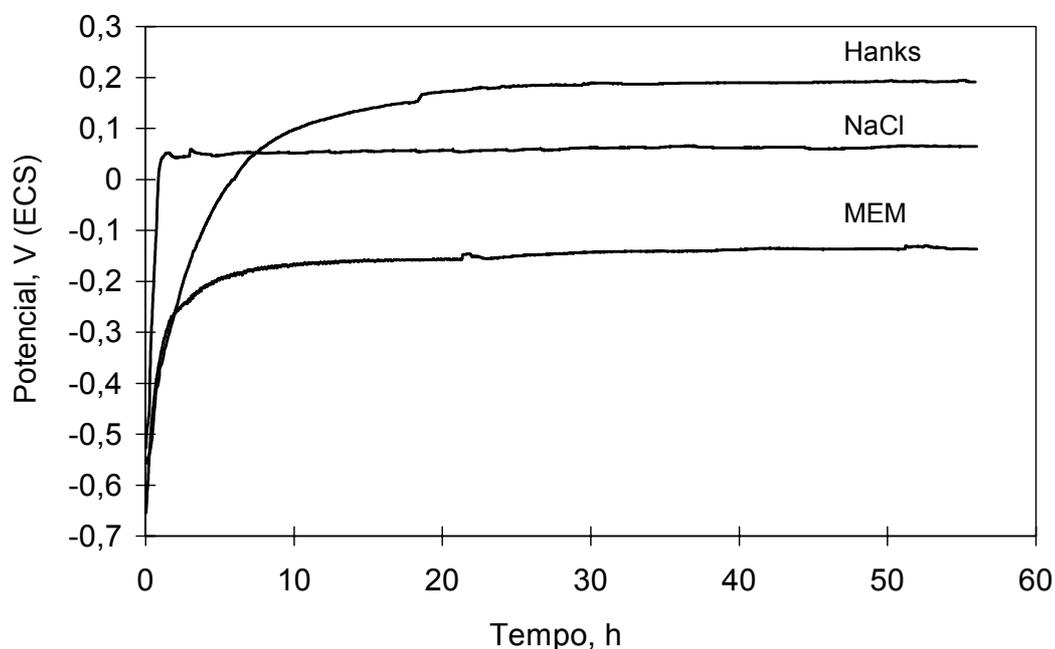


Figura 5.3.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, solução 0,9%(massa) de NaCl e meio de cultura (MEM) a 37 °C.

O eletrodo ensaiado em meio de cultura (MEM) apresentou comportamento similar àquele observado em solução de Hanks. Imediatamente após a imersão o potencial era de -650 mV e, aproximadamente após 10 horas de ensaio, a curva indicava estabilização do potencial em aproximadamente -160 mV, valor menos nobre do que os valores obtidos nos ensaios realizados nas soluções de Hanks e NaCl. A partir de 10 horas, a curva apresentou uma pequena tendência de aumento do potencial e, ao final de 56 horas de ensaio, o valor do potencial era de -137 mV.

Na Fig. 5.3.2 são mostradas curvas de polarização obtidas para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks,

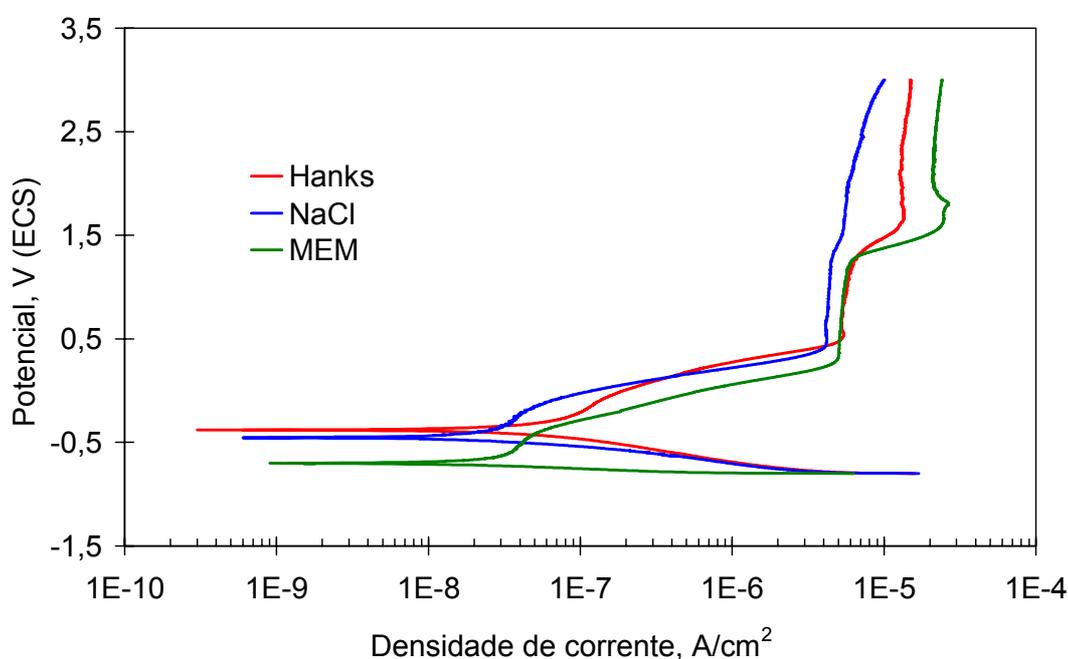


Figura 5.3.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, em solução 0,9% (massa) de NaCl e em meio de cultura (MEM), a 37 °C.

Na Tab. 5.3.1 são apresentadas as médias dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão nas três soluções usadas. Observam-se baixos valores de taxas de corrosão (i_{corr}) nas três soluções de ensaio. Em meio de cultura (MEM) foram obtidos valores bem mais negativos de E_{corr} em comparação às outras duas soluções.

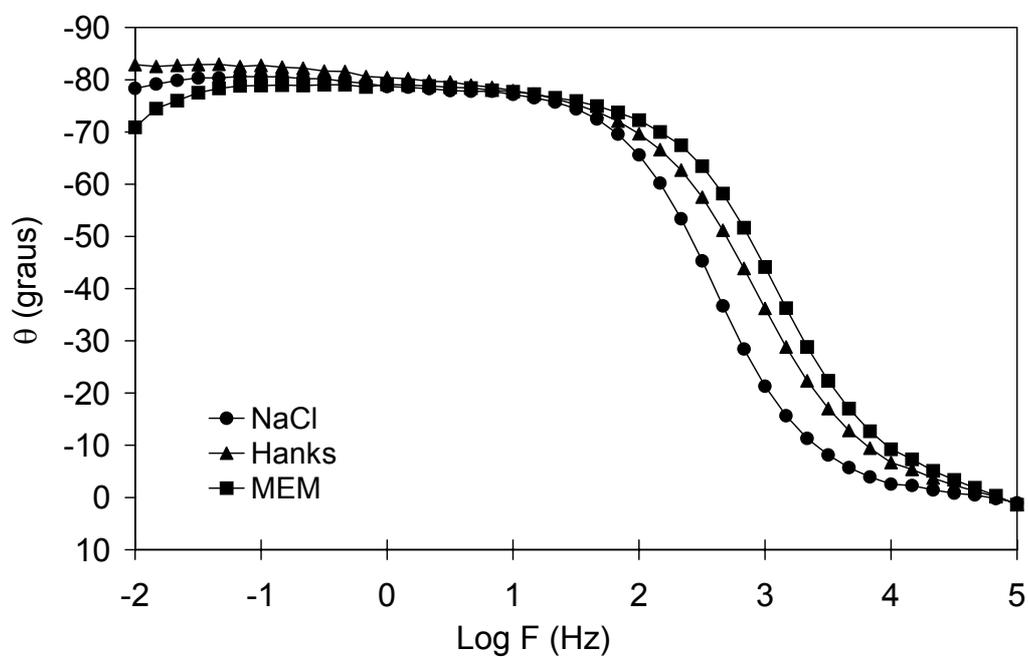
Tabela 5.3.1 – Média dos valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, solução 0,9%(massa) NaCl e meio de cultura (MEM) a 37 °C. Entre parênteses estão indicados os respectivos desvios padrão (N=5)

Eletrólito	E_{corr}		i_{corr}	
	mV		nA/cm ²	
Solução de Hanks	-384	(70)	14	(3)
Solução 0,9% (massa) NaCl	-373	(87)	13	(5)
Meio de cultura (MEM)	-627	(56)	16	(5)

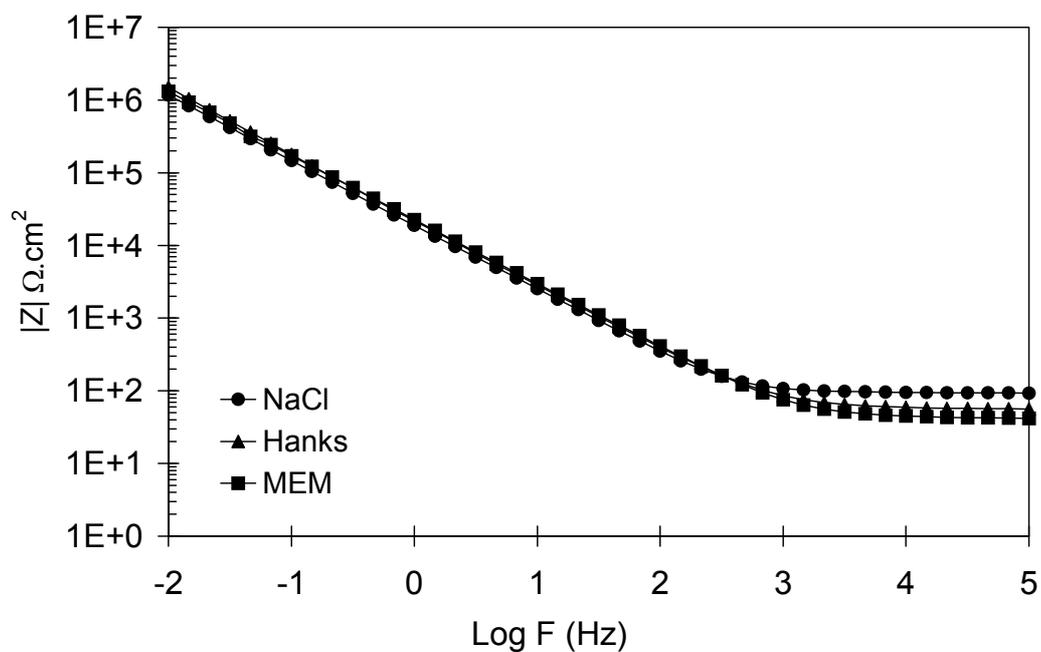
Na Fig. 5.3.2 é possível observar o aumento da densidade de corrente com a sobretensão, do potencial de corrosão até aproximadamente 400 mV, 500 mV e 600 mV para os ensaios realizados em MEM, solução 0,9%(massa) de NaCl e solução de Hanks, respectivamente. A partir desses valores de potencial, as curvas apresentaram valores de densidade de corrente passiva (i_{pp}) de aproximadamente 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em solução 0,9% (massa) de NaCl, e de 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ em MEM e em solução de Hanks. A cerca de 1300 mV, observou-se aumento na densidade de corrente, para os três meios curvas, porém os maiores aumentos foram obtidos em MEM, e os menores em solução 0,9% (massa) de NaCl. A densidade de corrente se estabilizou em potenciais de aproximadamente 1900 mV, nos três eletrólitos e, ao final da polarização, apresentou valores de aproximadamente 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para as soluções de NaCl, de Hanks e meio de cultura (MEM), respectivamente.

Na Fig. 5.3.3 são apresentados os diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão nos três eletrólitos, a 37 °C. Esses diagramas indicam comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo, nos três meios de ensaio. Entretanto, observam-se menores valores de ângulos de fase, na região de baixas frequências, associados ao eletrodo ensaiado no meio de cultura (MEM), o que provavelmente está relacionado à formação de uma camada barreira mais defeituosa e, conseqüentemente, de menor resistência do que a formada nos outros dois eletrólitos. Os diagramas de Nyquist (Fig 5.3.3(a)) também mostram que em MEM, menores valores de impedância e comportamento menos capacitivo são obtidos em comparação às soluções de Hanks e de NaCl. É possível que os maiores valores de ângulos de fase obtidos em altas e médias frequências (10 kHz a 0,1 kHz) para o eletrodo em MEM estejam associados à formação de uma camada porosa mais espessa do que a

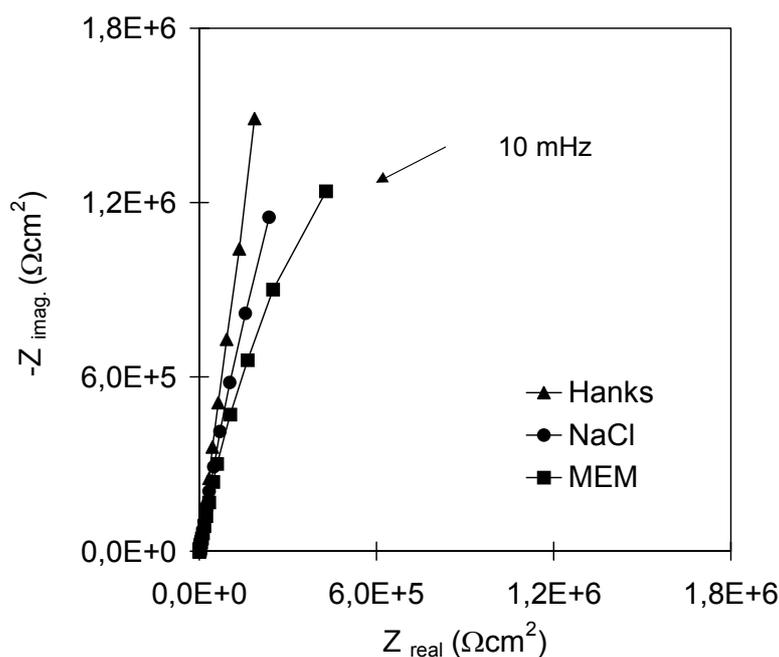
formada nos outros dois eletrólitos. A maior porosidade do óxido pode favorecer os processos corrosivos na base destes, o que explicaria os menores ângulos de fase obtidos nas baixas frequências.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3.3 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr após 72 horas de imersão em solução de Hanks, em solução 0,9% (massa) de NaCl e em meio de cultura (MEM), a 37 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Os diagramas de impedância (experimentais e resultantes de simulação) para a liga Ti-13Nb-13Zr que foram obtidos após 72 horas de imersão em solução de Hanks, solução de 0,9%(massa) de NaCl e MEM a 37 °C e a média dos valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente aos resultados de impedância já foram apresentados anteriormente nas Fig. 5.1.5; 5.2.4 e 5.2.14 e Tab. 5.2.4, 5.2.8 e 5.2.12; respectivamente. Para facilitar a comparação as médias dos valores dos parâmetros elétricos são novamente apresentadas na Tab. 5.3.2.

Pode-se observar (Tab. 5.3.2) que a camada porosa que se formou em solução de Hanks e MEM tem uma resistência cerca de 10 vezes maior do que a camada porosa formada em NaCl, além de apresentar valores de capacitância ligeiramente inferior. A causa provável pode estar associada a incorporação de compostos da solução de Hanks e do MEM nos poros da camada porosa.

Tabela 5.3.2 – Valores médios e desvios padrão dos parâmetros elétricos obtidos para Ti-13Nb-13Zr, por meio do ajuste dos diagramas experimentais de impedância ao circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 após 72 horas de imersão em solução 0,9%(massa) de NaCl, solução de Hanks e meio de cultura (MEM) a 37 °C

Elemento do circuito	Eletrólito					
	NaCl		Hanks		MEM	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio	Valor	Desvio
R_s (Ωcm^2)	86,73	6,37	45,44	9,68	43,15	2,83
R_p ($K\Omega\text{cm}^2$)	2,14	0,63	22,77	6,30	19,84	2,59
CPE_p (μFcm^{-2})	63,18	16,99	29,46	12,00	45,88	28,61
α_p	0,8348	0,0110	0,8044	0,0494	0,7625	0,0463
CPE_b (μFcm^{-2})	10,35	0,18	9,42	3,14	10,59	4,41
α_b	0,9225	0,0151	0,9736	0,0039	0,9438	0,0285
R_b ($M\Omega\text{cm}^2$)	14,74	0,71	14,70	1,49	6,15	1,06

4 – Avaliação do comportamento eletroquímico das ligas de titânio Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em ensaio de longa duração

Eletrodos das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foram mantidos imersos em solução de Hanks a 25 °C por um período de 410 dias. Durante esse intervalo de tempo, esses materiais foram submetidos a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), e ao final dos 410 dias de imersão, os eletrodos foram polarizados.

Na Fig. 5.4.1 são apresentadas as curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão, para as três ligas. Os valores de potencial foram medidos antes dos ensaios de impedância.

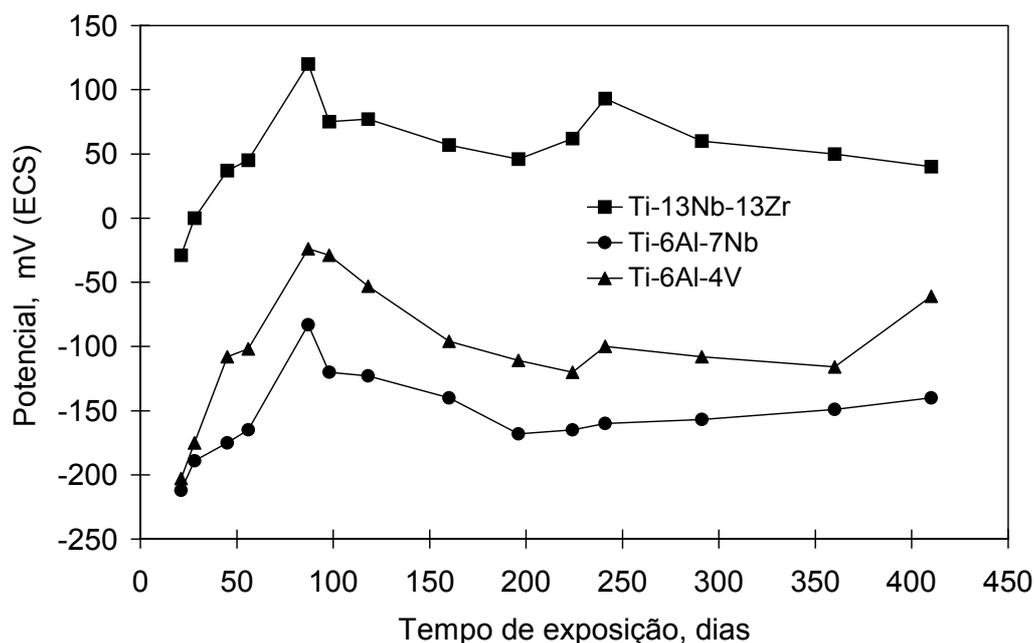
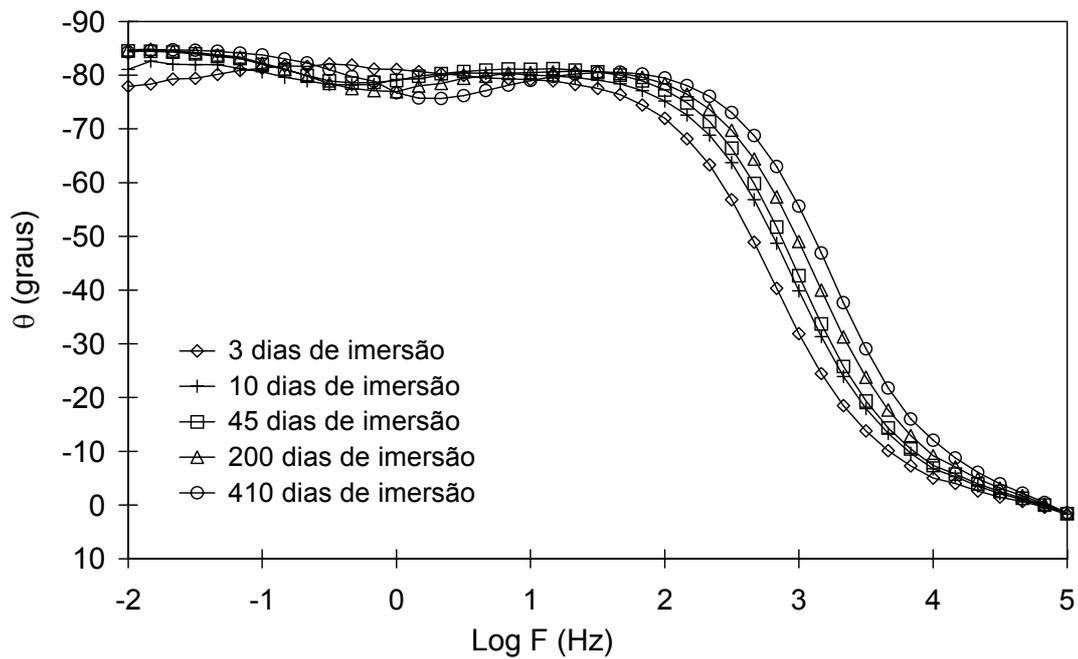


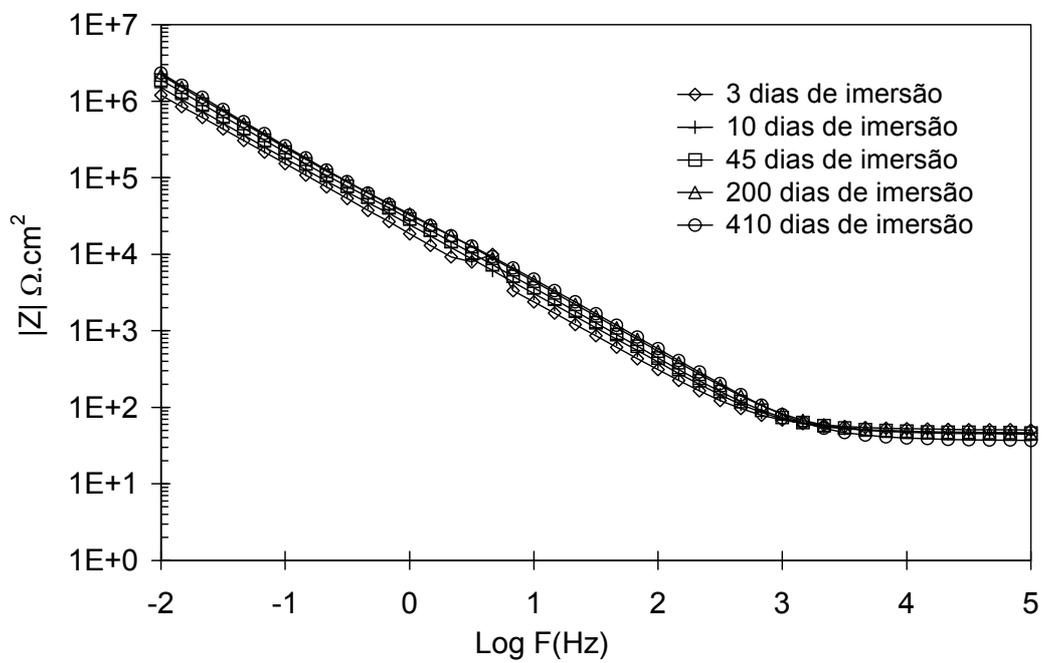
Figura 5.4.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}) para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C.

Nas Fig. 5.4.2 a 5.4.4 é mostrada a evolução dos diagramas de impedância, com o tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente. Observa-se comportamento capacitivo e altos valores de impedância ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) para as três ligas, durante todo o ensaio, com ângulos de fase próximo de -90° na região de médias e baixas frequências, que é uma característica típica de materiais que apresentam elevada resistência à corrosão.

Nos diagramas de ângulos de fase de Bode (Fig. 5.4.2(a), 5.4.3(a) e 5.4.4(a)) é possível observar a existência de duas constantes de tempo, as quais são associadas à presença do óxido de estrutura dupla. Na região de frequências de 10 kHz a 0,1 kHz observa-se aumento do ângulo de fases em função do tempo de imersão, para as três ligas. Esse aumento é provavelmente em razão do espessamento da camada porosa com o tempo de imersão, todavia, isto pouco contribuiu para o aumento da impedância, uma vez que a resistência à corrosão é atribuída predominantemente à camada barreira. Nota-se pelos diagramas de Bode (módulo de Z) (Fig. 5.4.2.(b), 5.4.3.(b) e 5.4.4.(b)) e Nyquist (Fig. 5.4.2.(c), 5.4.3.(c) e 5.4.4.(c)) que ocorreu pouca variação da impedância com o tempo de imersão.



(a)



(b)

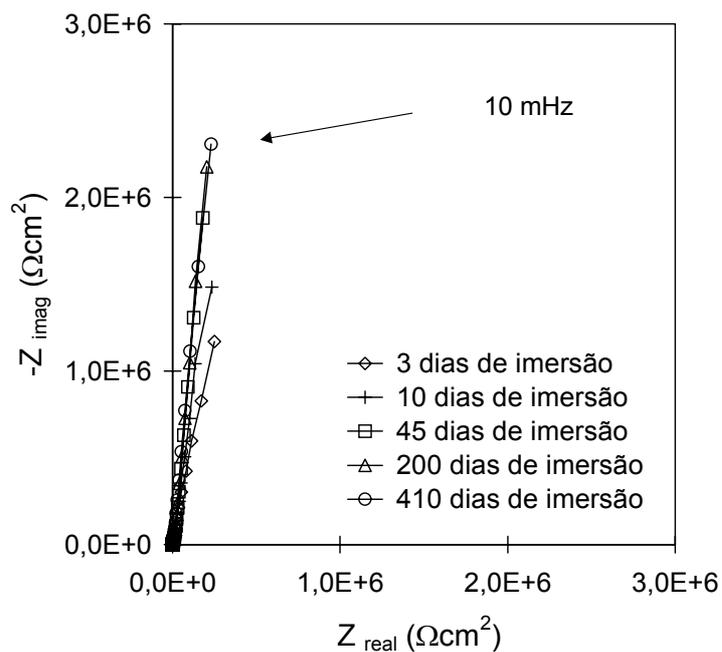
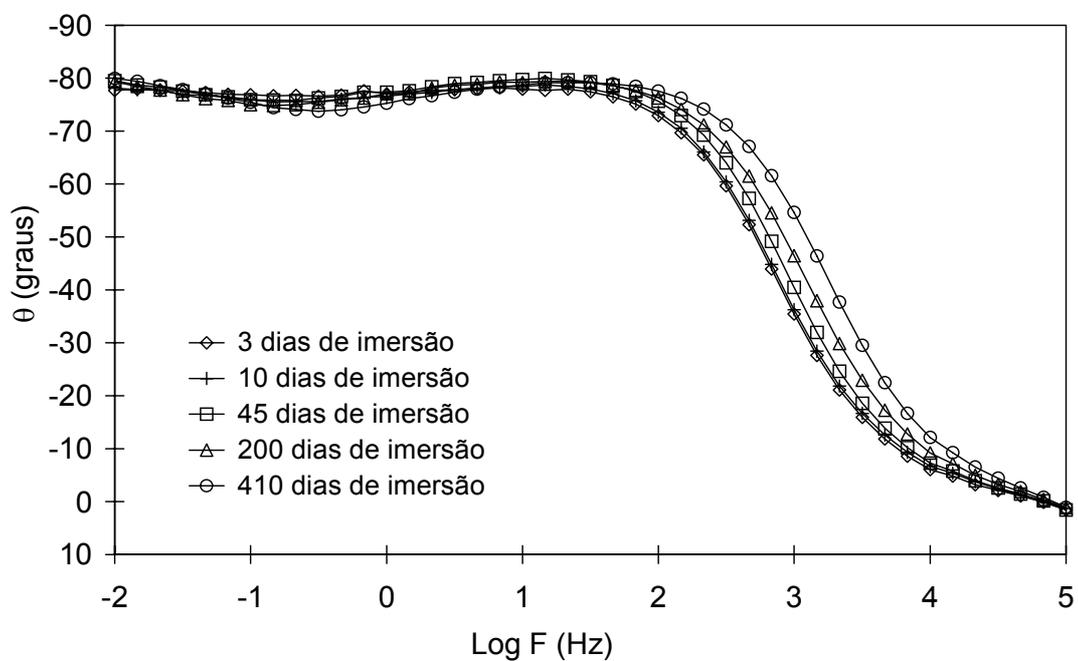
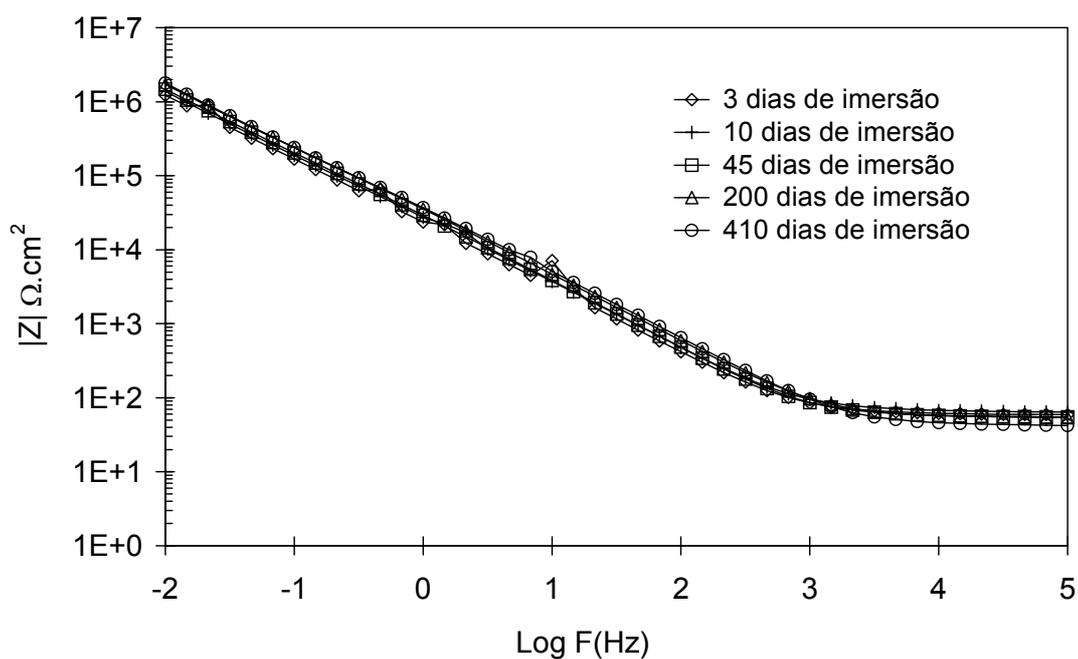
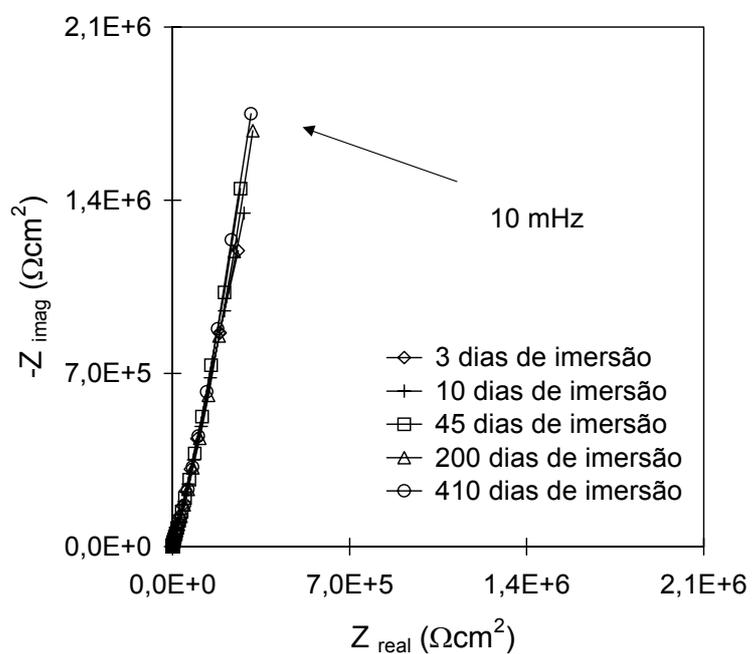


Figura 5.4.2 – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr com o tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.



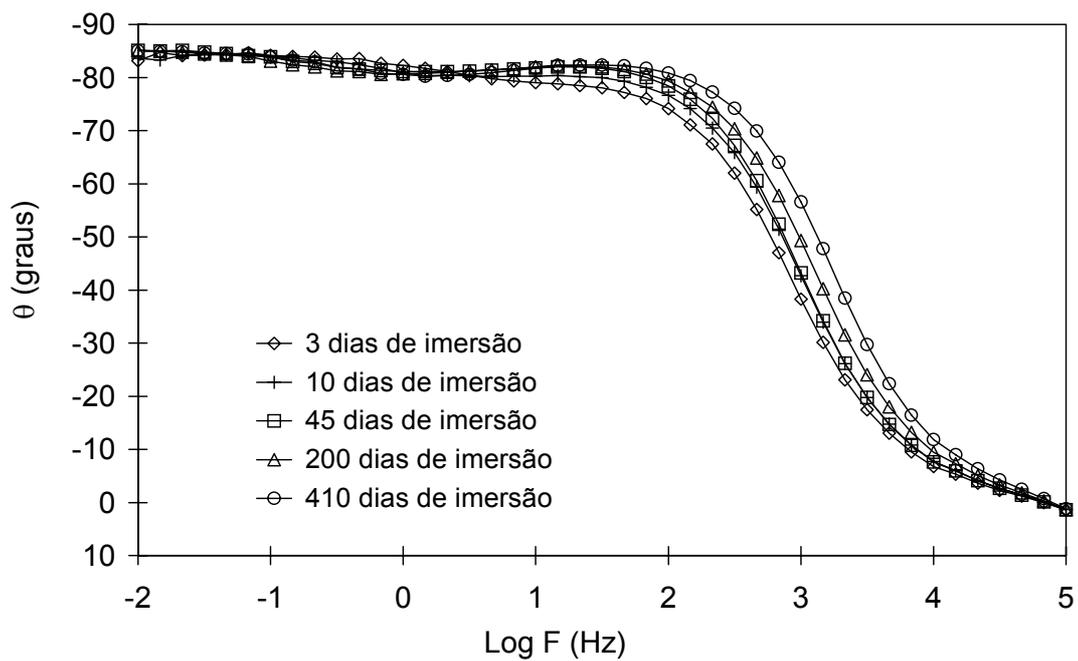


(b)

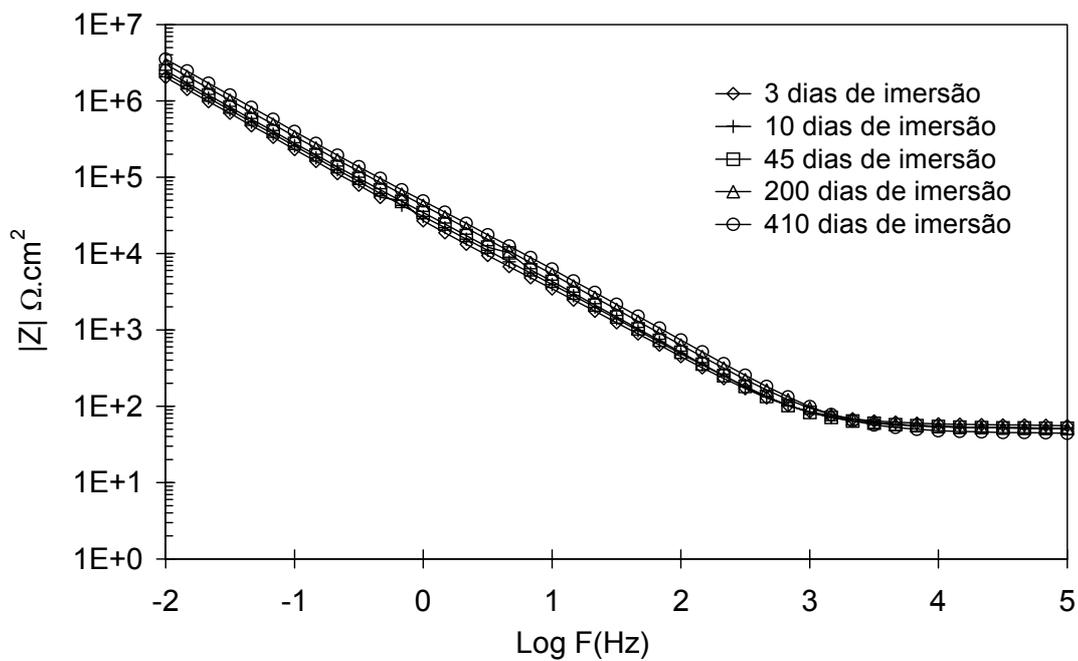


(c)

Figura 5.4.3 – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-6Al-4V com o tempo de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada, a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.



(a)



(b)

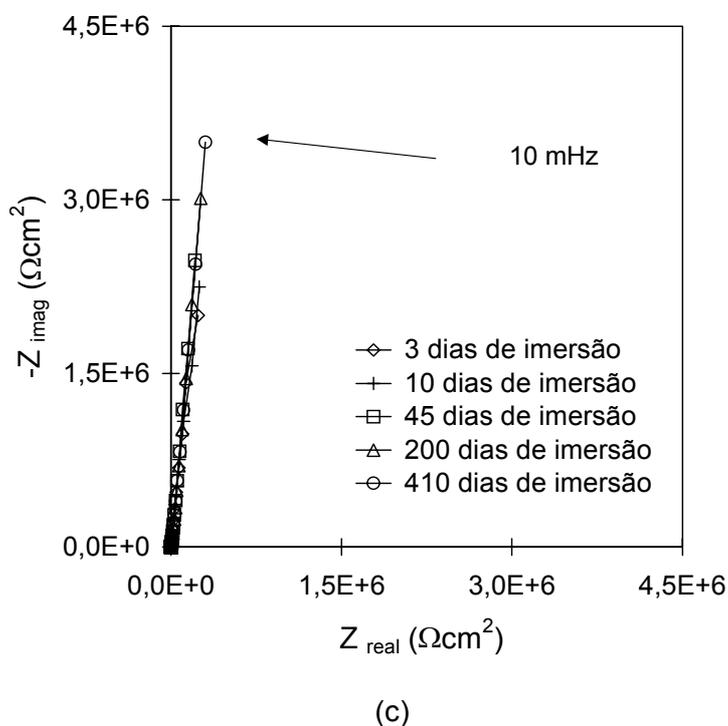


Figura 5.4.4 – Evolução dos diagramas de impedância da liga Ti-6Al-7Nb com o tempo de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Na Fig. 5.4.5 são apresentados os diagramas de impedância experimental e resultantes de simulação obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr com diferentes períodos de imersão em solução de Hanks a 25 °C, e a Tab. 5.4.1 mostra os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados de impedância. Observa-se uma pequena alteração na região de média frequência ocorrida de 3 para 7 dias imersão, ocorrendo uma maior separação entre as duas constantes de tempo.

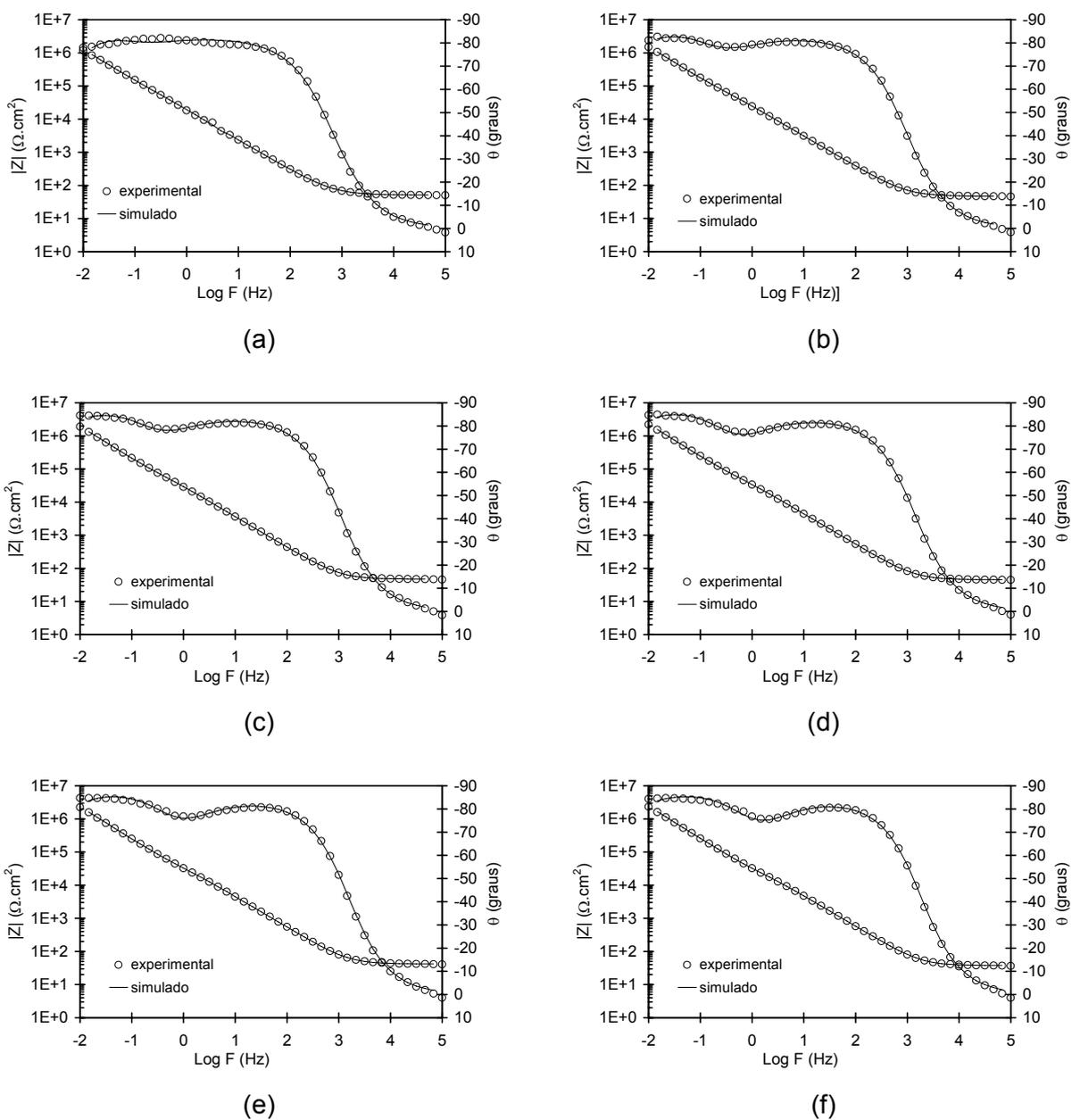


Figura 5.4.5 – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-13Nb-13Z após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C.

Tabela 5.4.1 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C

Elemento do circuito (erro)	Período de exposição em solução de Hanks a 25 °C (dias)													
	3	10	21	28	45	56	87	118	160	196	241	291	360	410
R_s ($\Omega.cm^2$)	46,64	50,96	45,69	43,58	47,24	46,85	48,60	48,99	49,17	45,25	41,66	39,35	44,90	37,47
(Erro %)	0,31	0,87	0,33	0,43	0,33	0,40	0,42	0,54	0,40	0,46	0,51	0,47	0,51	0,40
R_p ($K\Omega.cm^2$)	23,02	25,71	22,95	33,82	22,40	27,12	28,33	33,82	29,15	26,64	18,26	14,52	20,32	10,06
(Erro %)	4,17	15,93	3,71	4,35	3,79	4,05	4,12	4,86	3,85	3,86	3,96	4,91	5,72	3,10
CPE_p ($\mu F.cm^{-2}$)	27,04	46,40	21,67	17,53	20,61	18,07	16,78	14,78	15,05	13,66	13,01	13,04	13,05	13,42
(Erro %)	1,47	5,02	1,42	1,56	1,53	1,61	1,68	1,98	1,63	1,73	1,99	2,71	1,18	1,92
α_p	0,8378	0,7970	0,8393	0,8413	0,8571	0,8561	0,8643	0,8687	0,8618	0,8602	0,8643	0,8616	0,8705	0,8772
(Erro %)	0,2555	0,9067	0,2459	0,2692	0,2639	0,2773	0,2910	0,3476	0,2808	0,3014	0,3406	0,4538	#	0,3123
CPE_b ($\mu F.cm^{-2}$)	9,37	11,25	8,12	8,09	7,67	7,50	7,28	7,29	6,83	6,75	6,49	6,41	4,28	6,11
(Erro %)	0,41	1,42	0,39	0,53	0,39	0,47	0,50	0,66	0,49	0,53	0,57	0,67	0,55	0,37
α_b	0,9665	0,9698	0,9758	0,9989	0,9785	0,9881	0,9901	0,9995	0,9845	0,9945	0,9995	0,9891	0,9825	0,9725
(Erro %)	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
R_b ($M\Omega.cm^2$)	14,99	6,35	18,38	13,98	22,57	18,90	19,45	17,30	22,23	17,86	11,10	14,51	28,39	25,62
(Erro %)	9,97	12,13	10,50	9,85	12,48	11,89	12,20	13,74	13,04	11,35	10,68	11,81	13,07	12,72
χ^2	4,5E-4	3,8E-3	4,9E-4	8,2E-4	5,7E-4	7,8E-4	9,0E-4	1,5E-3	8,8E-4	1,1E-3	1,3E-3	2,3E-3	1,5E-3	7,6E-4

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Na Fig. 5.4.6 são apresentados os diagramas de impedância experimental e resultantes de simulação obtidos para a liga Ti-6Al-4V com diferentes períodos de imersão em solução de Hanks a 25 °C, e a Tab.5.4.2 mostra os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados experimentais de impedância.

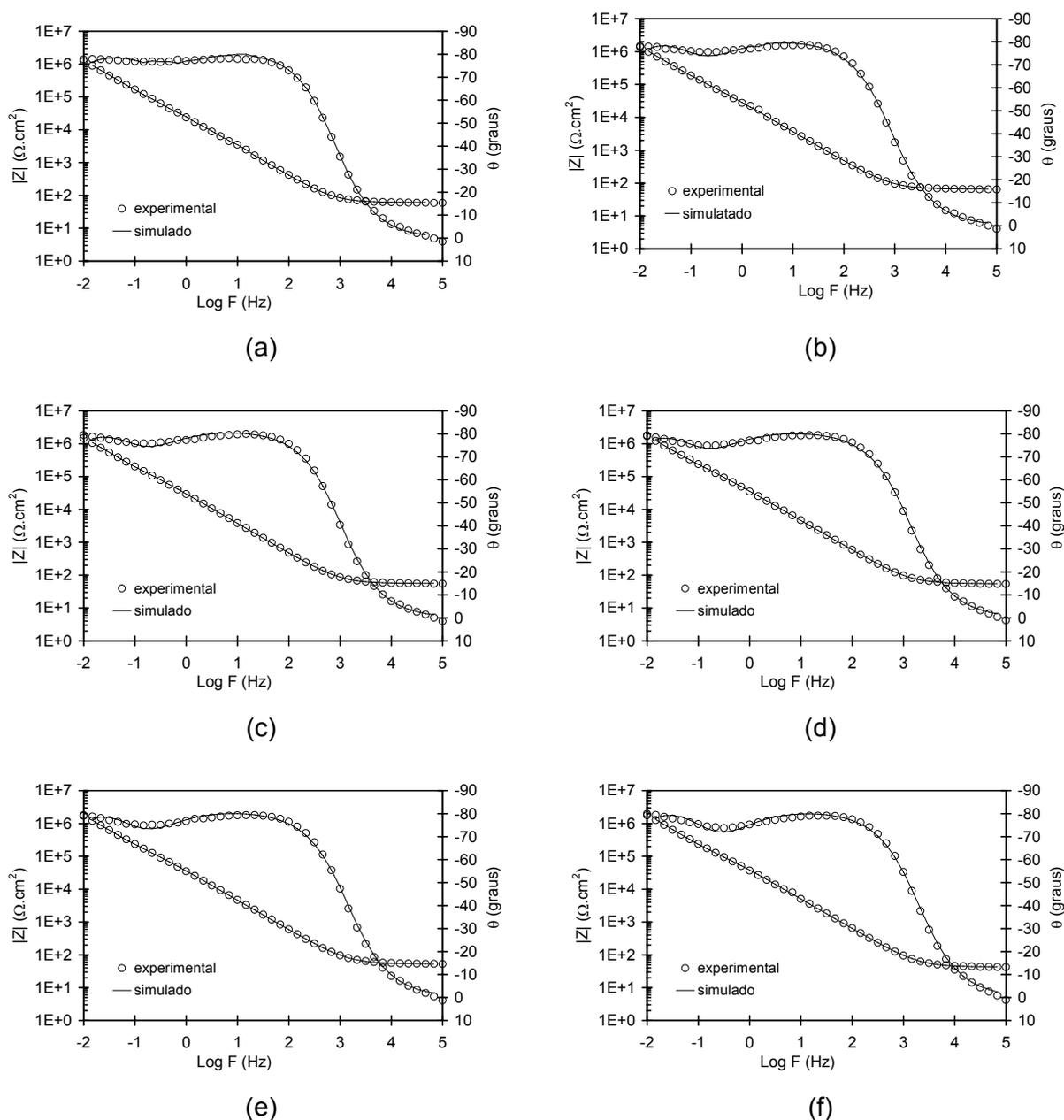


Figura 5.4.6 – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-6Al-4V após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C.

Tabela 5.4.2 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C

Elemento do circuito (erro)	Período de exposição em solução de Hanks a 25 °C (dias)													
	3	10	21	28	45	56	87	118	160	196	241	291	360	410
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	60,78	65,55	53,32	51,91	55,92	56,32	56,79	72,98	56,68	54,64	53,02	47,02	41,81	42,77
(Erro %)	0,56	0,65	0,55	0,53	0,50	0,53	0,54	0,64	0,46	0,49	0,55	0,93	0,64	0,75
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	14,81	44,96	50,20	52,39	47,37	67,11	63,67	65,91	67,12	68,76	68,25	66,16	53,75	52,80
(Erro %)	8,93	7,50	6,26	6,04	6,41	6,09	6,23	8,19	5,64	5,55	5,50	7,16	4,97	5,82
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	27,91	18,22	17,05	16,78	18,61	15,63	15,75	14,90	15,13	14,11	13,12	11,60	11,76	11,19
(Erro %)	2,32	2,54	2,03	1,93	2,14	1,86	1,94	2,42	1,76	1,75	1,79	2,56	1,88	1,15
α_p	0,8759	0,8406	0,8379	0,8371	0,8537	0,8483	0,8499	0,8446	0,8460	0,8463	0,8460	0,8482	0,8502	0,8535
(Erro %)	#	0,4632	0,3509	0,3298	0,3625	0,3174	0,3307	0,4166	0,2890	0,2908	0,3061	0,4604	0,3223	#
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	9,69	9,53	8,95	8,73	8,84	8,99	8,86	8,46	7,83	7,73	7,88	7,86	7,70	7,46
(Erro %)	0,85	1,10	0,91	0,87	0,86	0,97	0,97	1,39	0,82	0,85	0,91	1,38	0,87	1,06
α_b	0,9205	0,9555	0,9565	0,9565	0,9495	0,9695	0,9675	0,9756	0,9514	0,9545	0,9645	0,9764	0,9654	0,9645
(Erro %)	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	9,31	8,59	9,48	10,29	11,74	10,31	10,10	7,76	14,09	13,28	11,59	10,22	11,09	11,14
(Erro %)	16,53	13,36	11,68	11,80	13,67	12,64	12,55	16,45	13,19	12,83	12,13	14,71	11,65	13,64
χ^2	1,6E-3	2,1E-3	1,4E-3	1,2E-3	1,3E-4	1,4E-3	1,4E-3	2,2E-3	9,5E-4	1,0E-3	1,3E-3	3,4E-3	1,5E-3	2,2E-3

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Na Fig. 5.4.7 são apresentados os diagramas de impedância experimental e resultantes de simulação obtidos para a liga Ti-6Al-7Nb com diferentes períodos de imersão em solução de Hanks a 25 °C, e a Tab. 5.4.3 mostra os valores dos parâmetros elétricos, obtidos por meio do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 aos resultados de impedância.

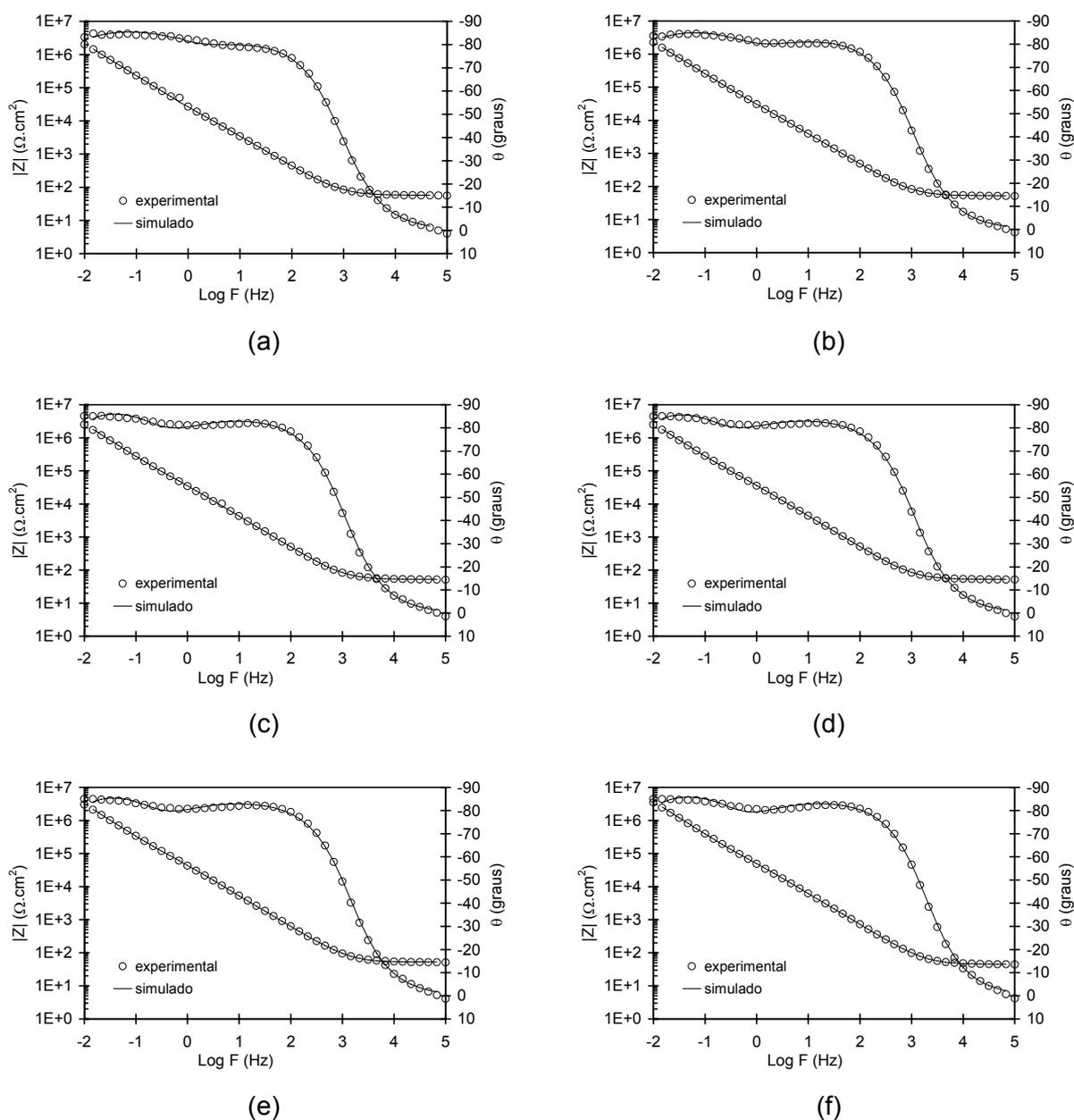


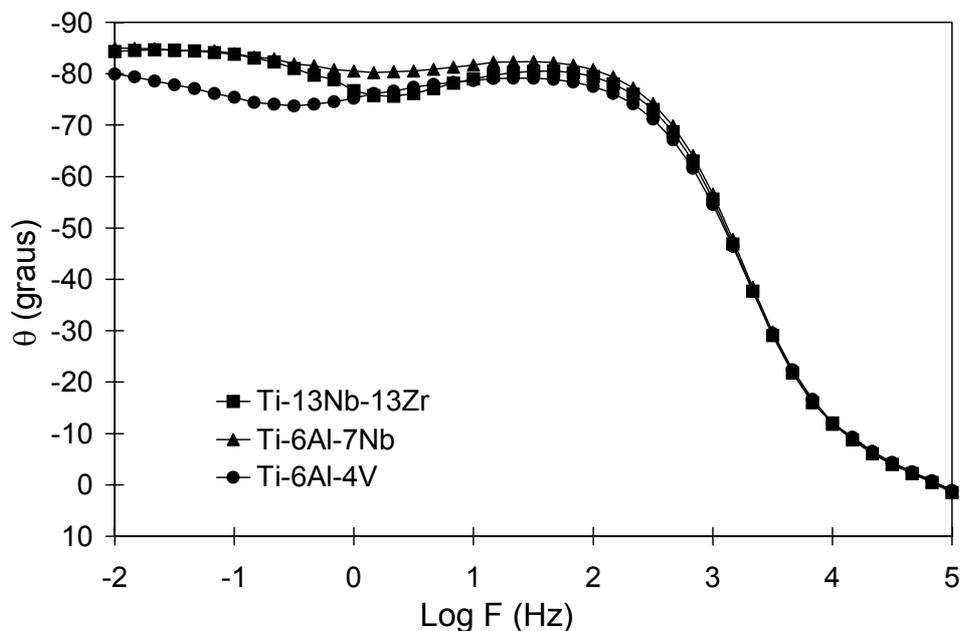
Figura 5.4.7 – Diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) resultantes dos dados experimentais e de simulação com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 obtidos para a liga Ti-6Al-7Nb após: (a) 3 dias, (b) 10 dias, (c) 45 dias, (d) 200 dias, (e) 250 dias e (f) 410 dias de imersão em solução de Hanks naturalmente aerada e a 25 °C.

Tabela 5.4.3 – Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga Ti-6Al-7Nb em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C

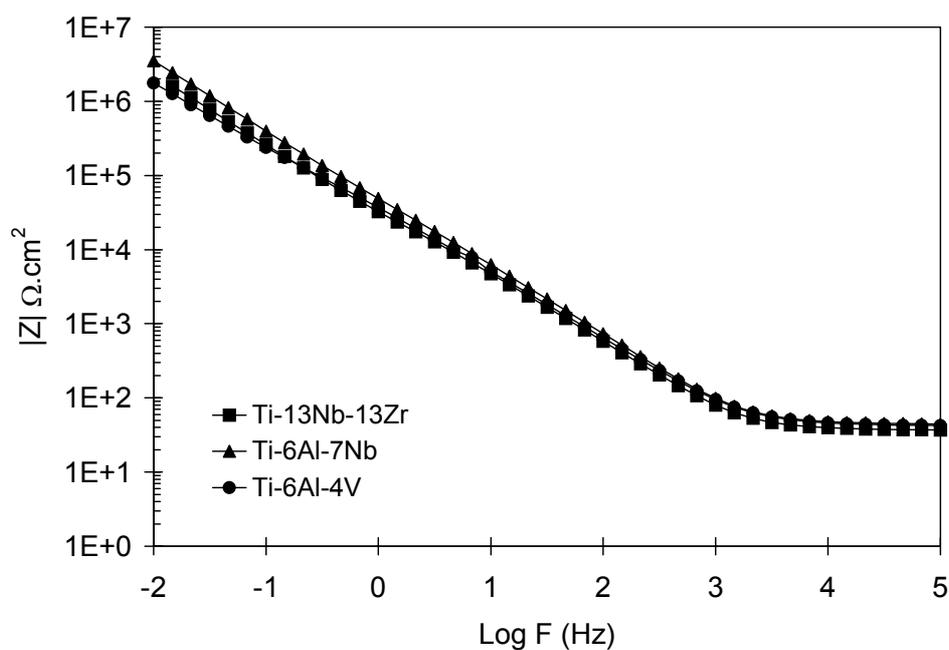
Elemento do circuito elétrico	Período de exposição em solução de Hanks a 25 °C (dias)												
	3	10	21	28	45	56	87	118	160	196	241	291	410
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	56,85	52,28	51,35	52,13	52,46	52,69	54,73	54,30	55,91	52,06	48,42	47,02	45,17
(Erro %)	0,39	0,36	0,35	0,41	0,82	0,51	0,45	0,44	0,43	0,49	0,49	0,52	0,55
R_p ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4,35	7,09	10,34	16,50	25,41	28,68	24,75	29,63	33,29	34,45	31,36	27,41	23,88
(Erro %)	7,30	6,09	6,17	6,52	9,33	6,66	6,59	6,12	5,86	5,96	6,11	5,92	6,05
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	41,97	31,65	27,36	23,30	17,37	17,83	18,38	16,67	15,34	14,38	13,07	13,13	12,51
(Erro %)	1,20	2,81	2,60	2,48	3,65	2,45	2,50	2,19	2,05	2,21	1,03	1,13	2,64
α_p	0,7896	0,8225	0,8282	0,8266	0,8535	0,8501	0,8585	0,8555	0,8587	0,8515	0,8607	0,8645	0,8623
(Erro %)	#	0,4829	0,4368	0,4170	0,6548	0,4159	0,4111	0,3617	0,3380	0,3646	#	0,5977	0,4236
CPE_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	6,84	6,17	5,49	5,47	5,97	5,89	5,39	5,43	5,12	4,89	4,73	4,55	4,10
(Erro %)	0,40	0,36	0,37	0,45	0,98	0,64	0,57	0,60	0,59	0,59	0,64	0,60	0,57
α_b	0,9661	0,9651	0,9661	0,9755	1	0,9960	0,9895	0,9989	0,9959	0,9945	0,9995	0,9895	0,9895
(Erro %)	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	22,90	24,06	28,50	27,78	19,53	21,60	25,30	16,56	18,18	25,62	17,44	26,71	28,82
(Erro %)	14,25	11,27	12,04	13,23	18,41	13,77	13,47	12,90	12,9	12,56	12,80	13,31	12,76
χ^2	9,1E-4	7,1E-4	6,8E-4	9,1E-4	4,3E-3	1,6E-3	1,3E-3	1,2E-3	1,1E-3	1,3E-3	1,4E-3	1,6E-3	1,6E-3

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

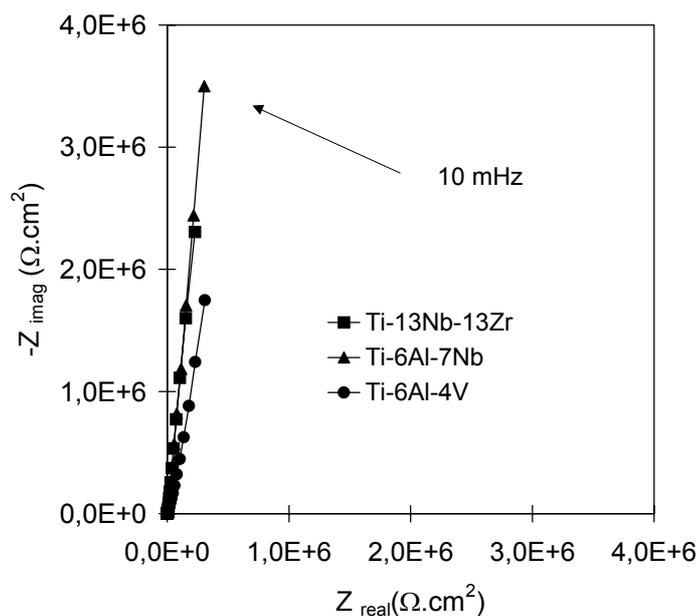
Na Fig. 5.4.8 são apresentados os diagramas de impedância obtidos para as três ligas de titânio (Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb), após 410 dias de imersão em solução de Hanks a 25 °C. Observa-se que na região de baixa frequência a liga Ti-6Al-4V apresentou menores ângulos de fase, do que as outras duas ligas.



(a)



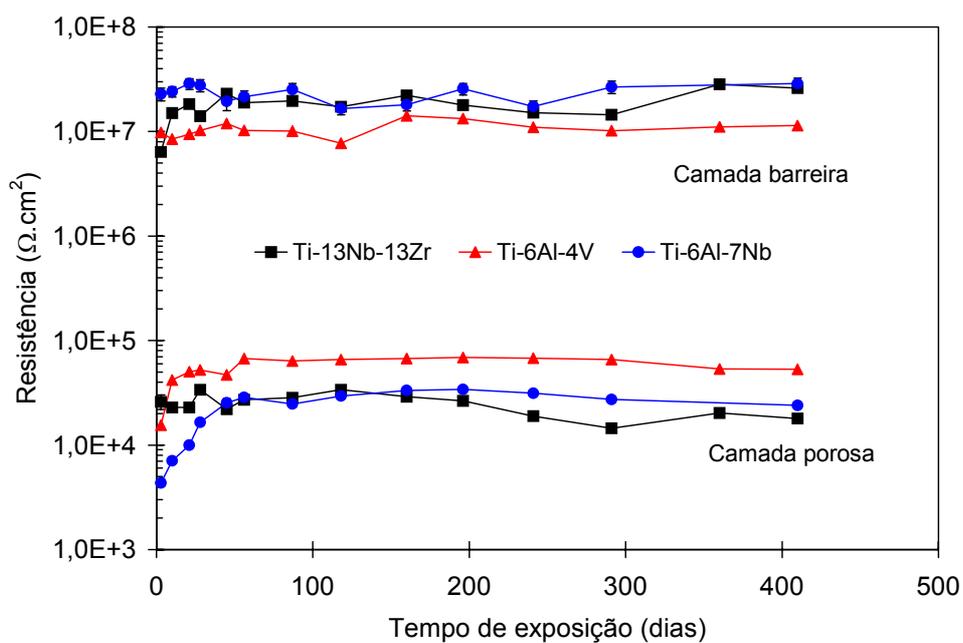
(b)



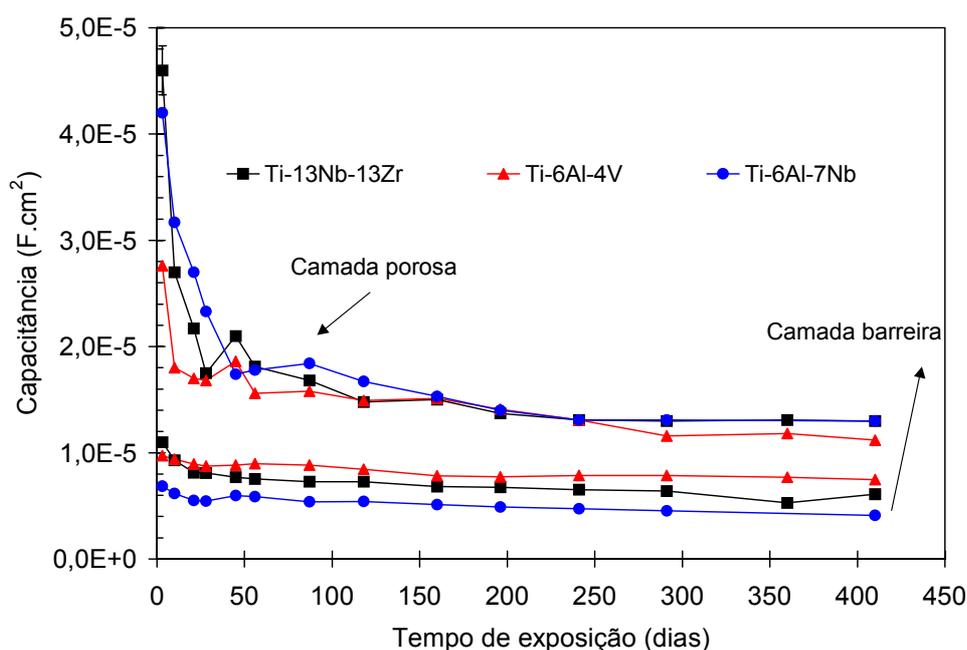
(c)

Figura 5.4.8 – Diagramas de impedância obtidos para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb após 410 dias de imersão em solução de Hanks, a 25 °C: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z) e (c) Diagramas de Nyquist.

Nas Fig. 5.4.9 (a) e (b) são apresentadas as variações dos parâmetros elétricos (resistência e capacitância) obtidas para as três ligas em função do tempo de imersão em solução de Hanks a 25 °C.



(a)



(b)

Figura 5.4.9 – Variação dos parâmetros elétricos em função do tempo de imersão para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks a 25 °C: (a) valores de resistência e (b) valores de capacitância. Os valores foram obtidos com a simulação dos diagramas experimentais com o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4.

Nota-se que as maiores variações nos valores de resistência e capacitância ocorreram para a camada porosa e nos primeiros 50 dias de exposição. Após esse período, observa-se razoável estabilização dos valores destes parâmetros.

A espessura da camada barreira do filme de óxido que se formou na superfície das ligas Ti-13Nb-13-Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb que permaneceram imersas em solução de Hanks durante 410 dias foi estimada utilizando os valores de capacitância obtidos com os ajustes de EIE com a simulação e a equação $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, onde C é a capacitância, ϵ é a constante dielétrica do óxido, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m), A e d são área e a espessura do óxido, respectivamente. Adotou-se um valor de 65 para a constante dielétrica do óxido. Na Fig. 5.4.10 são apresentados os valores espessura obtidos em função do tempo de imersão. Observa-se, para as três ligas, um ligeiro espessamento do filme de óxido da camada barreira com o tempo de imersão.

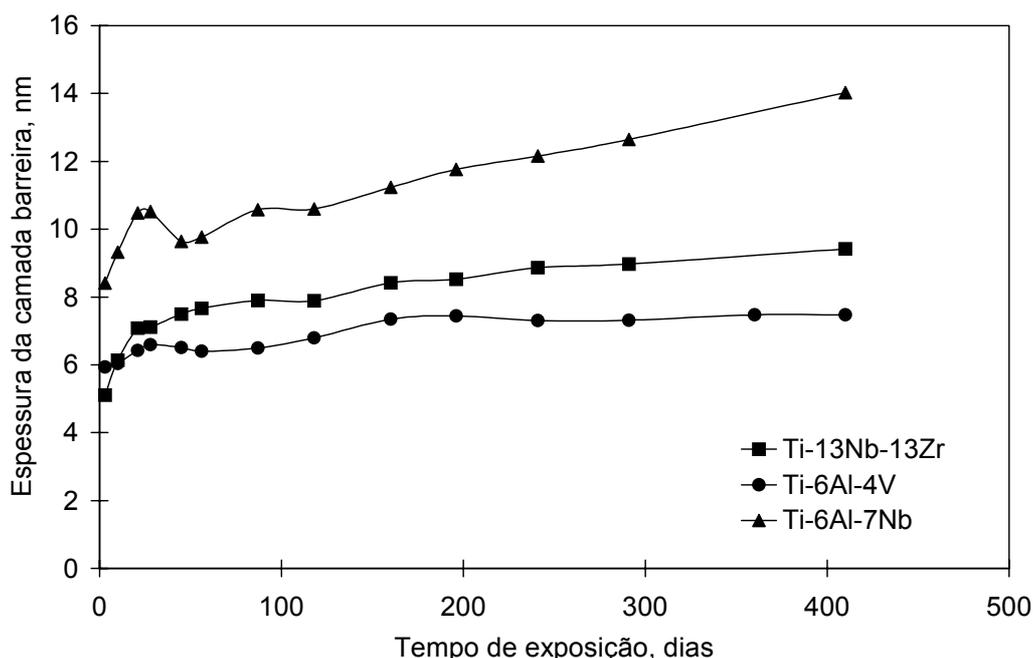


Figura 5.4.10 – Variação da espessura da camada barreira do filme de óxido em função do tempo de imersão para as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks a 25 °C.

Na Fig. 5.4.11 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para as três ligas de titânio após 410 dias de imersão em solução de Hanks a 25 °C. Os potenciais de corrosão (E_{corr}) e as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) estimadas dessas curvas foram -355 mV, -351 mV, -360 mV e 4,5 nA/cm², 8,3 nA/cm², 6,1 nA/cm² para Ti 13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente. Observam-se, portanto, valores próximos de E_{corr} para as três ligas após períodos longos de imersão. Do potencial de corrosão até aproximadamente 900 mV observa-se que para a liga Ti-6Al-7Nb, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) aumenta continuamente com a sobretensão. Entretanto, para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V nota-se um trecho típico de passivação, de E_{corr} até aproximadamente 50 mV, com densidade de corrente passiva, em torno de 7 nA/cm² e 22 nA/cm², respectivamente. A partir do potencial de 900 mV e até 3000 mV, as curvas para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb apresentam comportamento tipicamente passivo, com densidade de corrente (i_{pp}) em torno de 8 μ A/cm². Em potenciais próximos a 1500 mV, a liga Ti-6Al-4V apresentou comportamento ligeiramente diferente, com tendência de aumento da densidade de corrente, entretanto, esta diminuiu novamente assumindo valores de densidade de

corrente da mesma ordem de grandeza apresentada pelas outras duas ligas. Próximo de 2800 mV ocorre novamente um aumento de densidade de corrente para essa liga (Ti-6Al-4V), que alcança $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no potencial de 3000 mV.

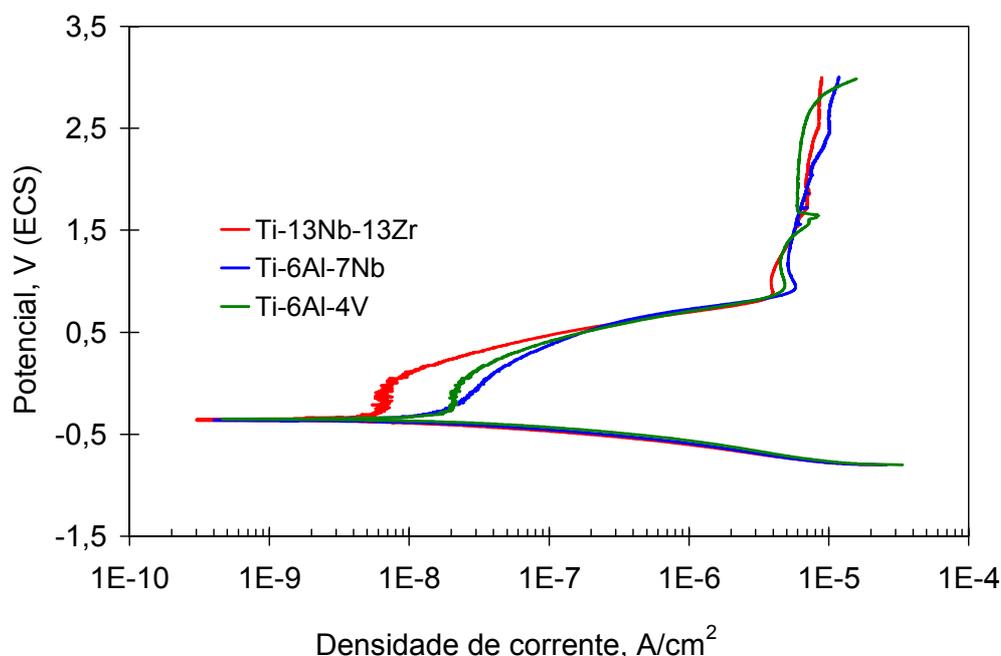


Figura 5.4.11 – Curvas de polarização potenciodinâmica para Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V após 410 dias em solução de Hanks naturalmente aerada a 25 °C. Taxa de varredura: 1mV/s.

A avaliação do comportamento eletroquímico das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks com ensaio de longa duração mostrou que essas três ligas apresentam comportamentos similares e elevada resistência à corrosão nesse meio de ensaio. Observa-se, pela evolução dos diagramas de impedância (Fig. 5.4.5, 5.4.6 e 5.4.7), que a principal alteração ocorreu entre 3 dias e 10 dias de imersão, com a melhor separação das duas constantes de tempo, associadas às camadas barreira e porosa. A partir do décimo dia e até o final do ensaio, após 410 dias de imersão, pouca alteração foi observada no formato dos diagramas de impedância, mostrando, dessa forma, a alta estabilidade eletroquímica das três ligas. Os resultados dos parâmetros elétricos obtidos com a simulação dos diagramas experimentais (Tab. 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3) mostraram valores de resistência das camadas barreira e porosa da ordem de dezenas de $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e $\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente, o que atestam a elevada resistência dos filmes de óxido que se

formaram na superfície dessas ligas. Os resultados de simulação forneceram valores de resistência do eletrólito (R_s) praticamente estáveis, durante todo o ensaio, devido à estabilidade da configuração adotada para os ensaios de impedância, em que se procurou manter constante as distâncias entre os três eletrodos [76].

A comparação dos diagramas de impedância (Fig. 5.4.8) para as três ligas de titânio, após longos períodos de imersão (410 dias) mostrou que as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb apresentaram maiores ângulos de fase na região de baixas frequências, ou seja, comportamento mais capacitivo e maior resistência à corrosão. Os parâmetros elétricos fornecidos com a simulação (Fig. 5.4.9 (a)) mostraram maiores valores de resistência da camada barreira para essas ligas do que os valores obtidos para a liga Ti-6Al-4V, apesar dos valores de i_{corr} , fornecidos pelas curvas de polarização, (Fig. 5.4.11), para as três ligas serem bastante próximos. A camada barreira sofreu poucas mudanças após imersão no meio de ensaio, (Fig. 5.4.9 (a) e (b)), pois os valores de resistência e capacitância pouco se alteraram com o tempo de imersão. Os valores estimados da espessura da camada barreira revelaram um ligeiro espessamento dessa camada. Para a camada porosa o valor de capacitância diminuiu com o tempo de imersão e alcança um valor estável após aproximadamente 50 dias, coincidindo com a estabilidade alcançada pela resistência dessa camada. A diminuição da capacitância foi associada ao espessamento da camada porosa.

5.5 – Efeito do tempo de imersão no comportamento eletroquímico das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr

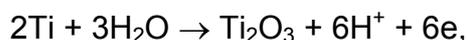
O efeito do tempo de imersão no comportamento eletroquímico de ligas de titânio foi avaliado utilizando a liga Ti-6Al-7Nb em solução 0,9 % (massa) de NaCl a 25 °C, e a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks a 37 °C. Esse estudo foi realizado pela obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em tempos de imersão previamente selecionados: (a) após 30 minutos de imersão no eletrólito, (b) após 3 dias de imersão e, por último, (d) após 25 dias de imersão

- **Liga Ti-6Al-7Nb imersa em solução 0,9 % (massa) de NaCl**

Na Fig. 5.5.1 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-6Al-7Nb após 30 minutos, 3 dias e 25 dias de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl a 25 °C. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos dessas curvas foram: -396 mV, -292 mV e -416 mV, respectivamente. Para a curva correspondente a 30 minutos de imersão, observa-se aumento rápido da corrente com a sobretensão, do potencial de corrosão (E_{corr}) até aproximadamente 50 mV, todavia, os baixos valores de corrente mostram que nessa faixa de potenciais não se tem um comportamento ativo da liga. Esse aumento de densidade de corrente pode ter sido causado pela aumento da espessura do óxido ter sido insuficiente para compensar o aumento na sobretensão. Uma outra causa provável seria o aumento na densidade de corrente com a sobretensão devido à seguinte reação:



indicando a mudança do material do estado inerte para o estado passivo [50]. À medida que o óxido TiO_2 vai se formando, a reação anterior vai se tornando mais difícil até o momento em que a corrente mantém-se estável com o aumento da sobretensão. É também possível que a reação:



ocorra paralelamente com a reação anterior, ambas contribuindo para o aumento da densidade de corrente na transição da região inerte para passiva. Para potenciais maiores que 50 mV e até cerca de 1300 mV a curva indica um comportamento típico de material passivo, com uma densidade de corrente passiva (i_{pp}) de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em potenciais maiores que 1300 mV observa-se um ligeiro aumento na densidade de corrente. No final do ensaio a densidade de corrente ficou em torno de $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Na curva obtida para 3 dias de imersão, a densidade de corrente varia linearmente com a sobretensão, do potencial de corrosão (E_{corr}) até 400 mV, todavia, nessa faixa de potencial tem-se para um mesmo valor de potencial, densidade de corrente bem inferiores às obtidas com 30 minutos de imersão. Para potenciais maiores e até aproximadamente 1300 mV, a curva indica um comportamento tipicamente passivo, com densidade de corrente passiva (i_{pp}) em aproximadamente $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A

partir desse potencial e até 1700 mV nota-se um aumento na densidade de corrente, que alcança $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ em 1700 mV, seguido por uma nova estabilização de corrente.

A curva de polarização correspondente ao ensaio realizado com maior tempo de imersão apresentou comportamento bastante diferente. Observa-se que do E_{corr} até aproximadamente 700 mV a variação da densidade de corrente com a sobretensão é menor do que a apresentada nos outros dois ensaios. Isso, provavelmente, está associado ao fato de haver uma camada de óxido mais bem estabelecida na superfície desse eletrodo. Vale lembrar, que ao iniciar a polarização, o potencial catódico (-800 mV) aplicado promove a redução parcial do óxido. Todavia, nos eletrodos com maior tempo de imersão, essa camada de óxido é mais espessa, portanto, mesmo após a redução catódica, é provável que uma parcela de óxido permaneça na superfície do eletrodo. Para o ensaio com maior tempo de imersão, obteve-se densidade de corrente de corrosão cerca de 10 vezes menor do que no ensaio após 30 minutos de imersão.

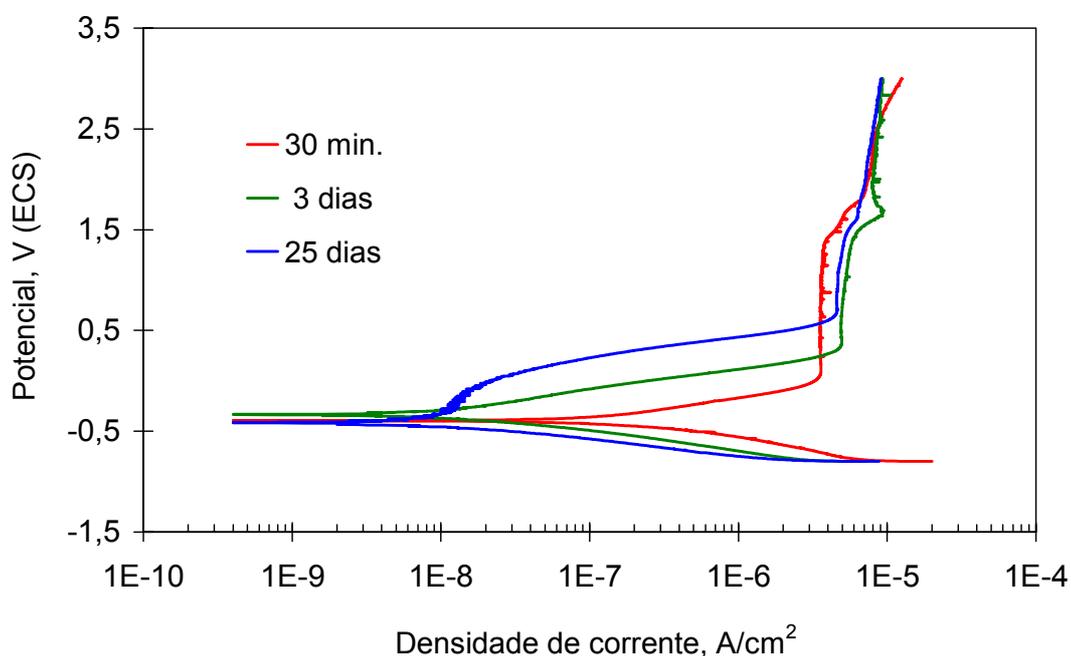


Figura 5.5.1 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-7Nb após diferentes tempos de imersão em solução 0,9% (massa) de NaCl, naturalmente aerada, a 25 °C.

- **Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks a 37 °C**

As curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-13Nb-13Zr, obtidas após 30 minutos, 3 e 25 dias de imersão em solução de Hanks a 37 °C são apresentadas na Fig. 5.5.2. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), obtidos das curvas foram: -434 mV, -381 mV e -433 mV, respectivamente. No ensaio com menor tempo de imersão, do potencial de corrosão (E_{corr}) até aproximadamente -40 mV a curva mostra um rápido aumento da corrente com a sobretensão. A partir do potencial de corrosão (E_{corr}), as curvas obtidas para 3 e 25 dias de imersão apresentam um comportamento bem diferente quando comparadas com a curva obtida após 30 minutos de imersão. Nota-se correntes bem menores para uma mesma sobretensão à medida que o tempo de imersão aumenta, por exemplo, para uma sobretensão anódica (η_a) de 150 mV tem-se densidades de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $92 \text{ nA}/\text{cm}^2$ e $28 \text{ nA}/\text{cm}^2$ para 30 minutos, 3 e 25 dias de imersão, respectivamente. Esses valores demonstram a influência do tempo de imersão no crescimento do óxido e, conseqüentemente, na densidade de corrente. A parte catódica das curvas é aparentemente menos influenciada pelo tempo de imersão, embora a corrente catódica diminua ligeiramente com o tempo de imersão.

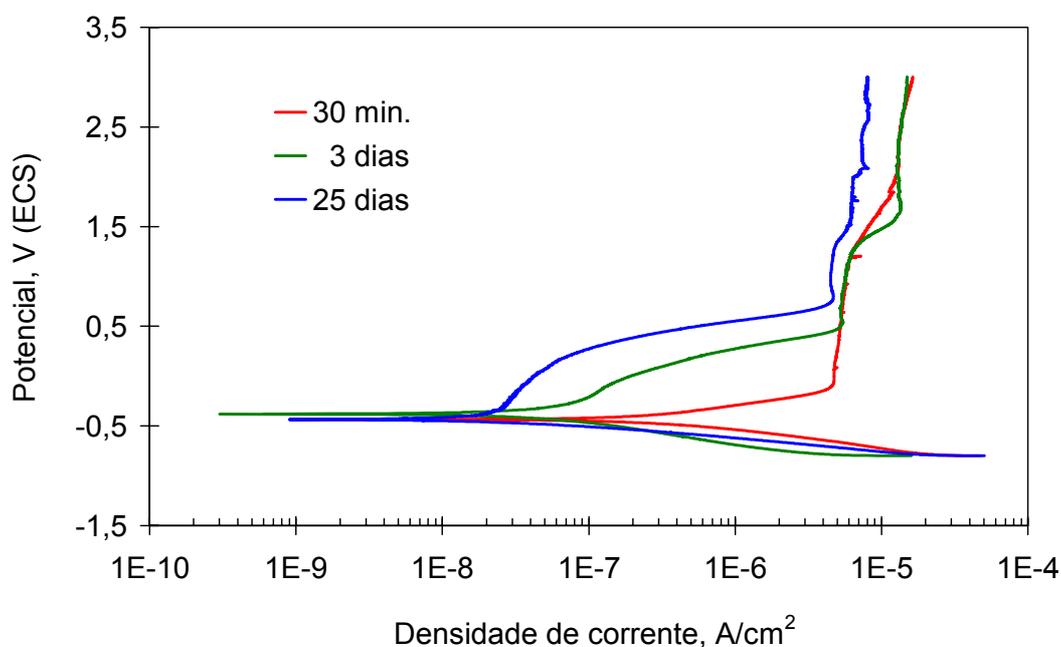


Figura 5.5.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-13Nb-13Zr após diferentes tempos de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada, a 37 °C.

5.6 – Influência do peróxido de hidrogênio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks

Segundo a literatura [93,94], após procedimentos cirúrgicos de inserção de implantes ocorrem processos inflamatórios que provocam a geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas vizinhanças do implante. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante, e dessa maneira desempenha importante função no comportamento de corrosão e de passividade dos materiais metálicos usados em dispositivos implantáveis. Em razão disso, neste trabalho foi investigado o comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, sem e com adição de 100 mM de H_2O_2 , utilizando medidas de potencial a circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios foram realizados a 37 °C e tiveram duração de até 60 dias.

Na Fig. 5.6.1 são apresentadas as curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de Hanks para as duas condições de ensaio, com e sem peróxido de hidrogênio. Vale ressaltar que essas medições foram feitas momentos antes da realização dos ensaios de impedância, e que os diagramas de impedância foram obtidos após a estabilidade do potencial ter se estabelecido.

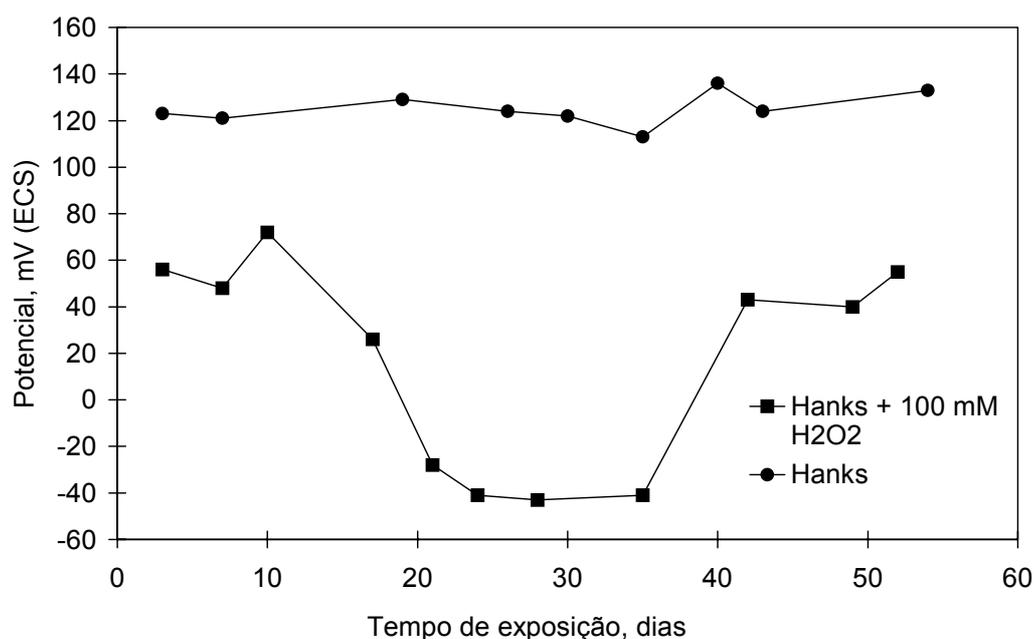
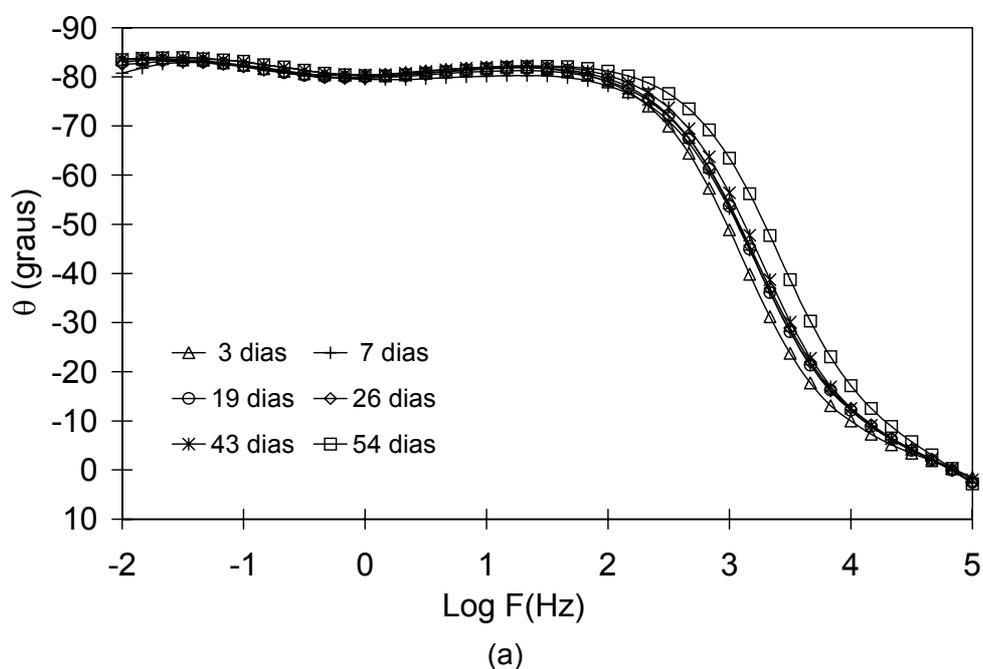


Figura 5.6.1 – Curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks a 37 °C, sem ou com 100 mM de H_2O_2 .

Nessa figura (Fig. 5.6.1) observa-se pouca variação no potencial para o ensaio realizado sem a presença de peróxido, com valores em torno de 120 mV durante todo o ensaio. Entretanto, no ensaio realizado em presença de peróxido ocorreram grandes variações do potencial com o tempo. Inicialmente o potencial estava em torno de 60 mV. Após 10 dias notou-se uma diminuição de cerca de 70 mV para -40 mV, mantendo-se estável, em torno desse valor até 35 dias de ensaio, quando então aumentou novamente e após 54 dias de ensaio o potencial era de aproximadamente 55 mV. A recuperação do potencial, para valor próximo ao valor inicial, ocorreu em razão da diminuição da concentração de peróxido no meio de ensaio.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode e de Nyquist para a liga Ti-13Nb-13Zr obtidos sem e com adição de H_2O_2 são mostrados nas Fig. 5.6.2 e 5.6.3, respectivamente. Nota-se grande estabilidade eletroquímica para a liga em solução de Hanks sem adição de H_2O_2 (Fig. 5.6.2(a) e 5.6.2(b)), principalmente com relação à resposta a baixas frequências.



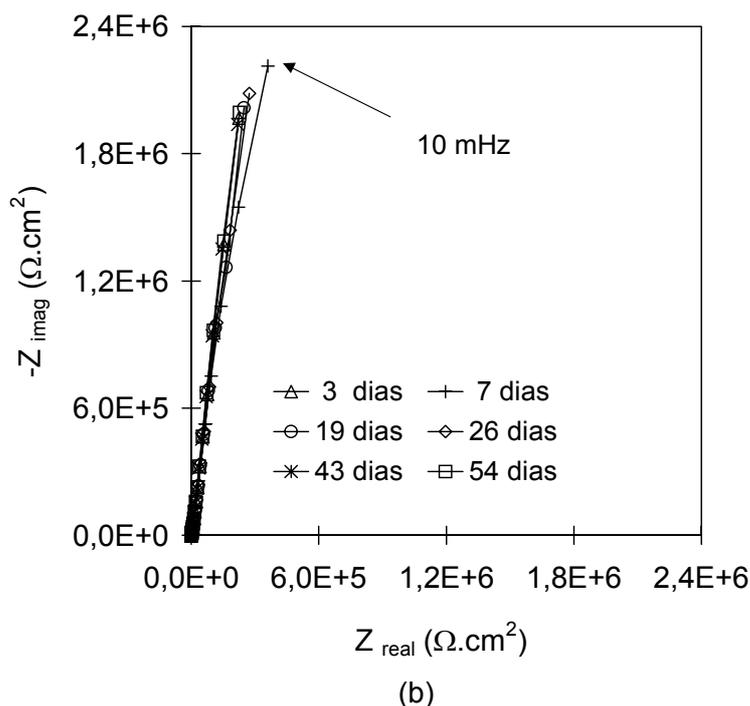
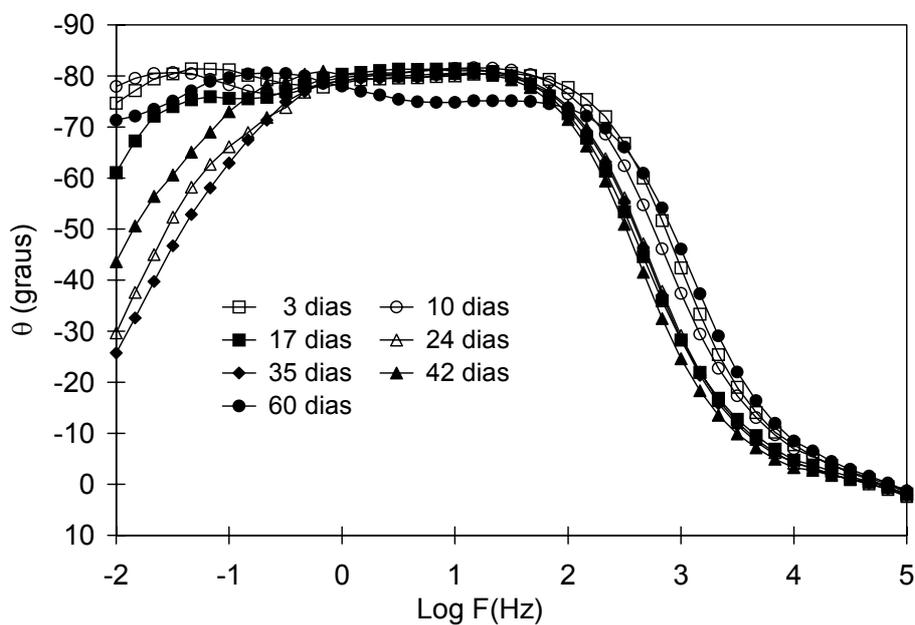


Figura 5.6.2 – Diagramas de impedância obtidos no E_{ca} para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks sem H_2O_2 . (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase) e (b) Diagramas de Nyquist.

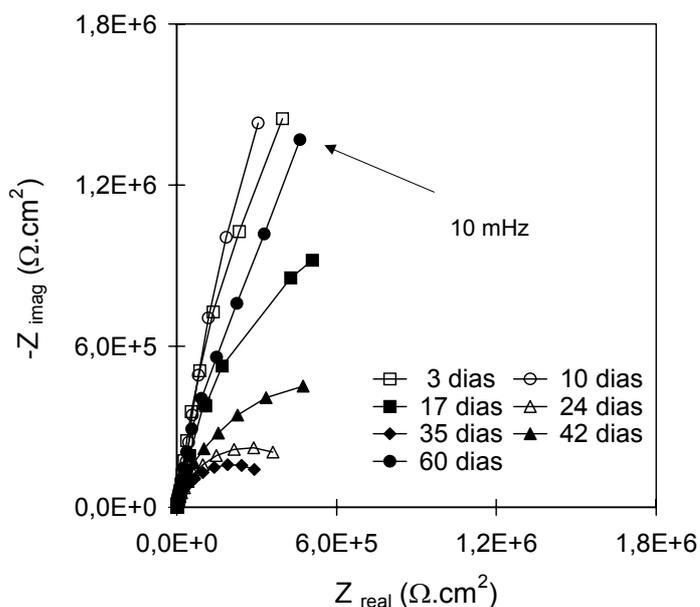
Os diagramas de ângulo de fase no meio de ensaio sem H_2O_2 apresentam duas constantes de tempo, provavelmente relacionadas à natureza de camada dupla do óxido superficial. A impedância apresenta pequeno aumento entre 7 e 54 dias de imersão, e, segundo os diagramas de ângulo de fase de Bode, a principal mudança ocorre na região de altas a médias frequências (10 kHz a 0,1 kHz) provavelmente devido a mudanças, como o espessamento do filme de óxido, principalmente da camada porosa. O efeito do tempo de imersão na camada porosa pode também resultar da incorporação de compostos do eletrólito nos poros, tais como fosfato de cálcio e magnésio [78], provocando selagem parcial dessa camada. Isso também afeta a resposta eletroquímica da camada barreira, o que é indicado pelo aumento da impedância entre 7 e 54 dias.

A liga exposta à solução com 100 mM de H_2O_2 mostra um comportamento bastante distinto quando comparado com a solução isenta de H_2O_2 . Os diagramas de Nyquist da Fig. 5.6.3 mostram variações cíclicas na impedância. Inicialmente, entre 3 e 10 dias, a impedância aumenta, provavelmente em razão do espessamento do filme, e diminui entre 10 e 35 dias, pela deterioração de suas características protetoras,

aumentando novamente entre 35 e 60 dias, o que pode ter ocorrido pelo consumo do agente oxidante, diminuindo seu teor no meio de ensaio.



(a)



(b)

Figura 5.6.3 – Diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo de imersão em solução de Hanks com 100 mM de H_2O_2 (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase) e (b) Diagramas de Nyquist.

Os diagramas de Bode mostraram que as principais mudanças ocorreram em baixas frequências, indicando que a camada barreira foi a camada mais afetada pela ação oxidante do H_2O_2 . Inicialmente, até 10 dias de imersão, não se observou

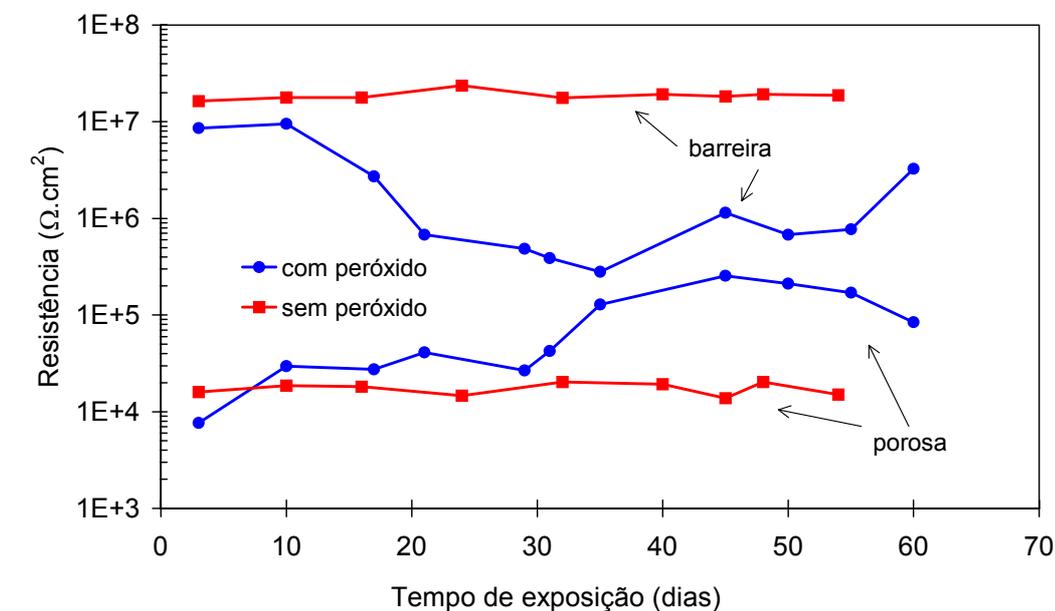
variação significativa na resposta de impedância, provavelmente devido à ação lenta do peróxido. Para períodos entre 10 e 35 dias, o efeito do peróxido já é percebido, ocorrendo o início do ataque da camada barreira e, conseqüentemente observando-se uma diminuição da impedância. Essa proposição é apoiada pela curva de variação do potencial a circuito aberto apresentado na Fig. 5.6.1. Para tempos maiores de imersão, a concentração de H_2O_2 no meio deve diminuir, fazendo com que o filme recupere suas características protetoras, o que causa um aumento na impedância, em virtude também da incorporação de precipitados ou íons no filme.

Nas Fig. 5.6.4(a) e 5.6.4(b) são apresentadas as variações dos parâmetros elétricos em função do tempo de imersão, obtidos com o ajuste dos resultados experimentais utilizando o circuito elétrico equivalente da Fig. 5.1.4, para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks, sem e com H_2O_2 . Em ausência do peróxido, os valores dos parâmetros elétricos, tanto da camada barreira como da porosa, mantiveram-se praticamente constantes durante todo o ensaio. Todavia, em presença do peróxido, os resultados mostram que o tempo de imersão tem maior efeito na camada barreira do que na camada porosa e que, até o décimo dia de imersão, a camada barreira é a principal responsável pela resistência à corrosão, esta porém diminui grandemente dos primeiros dias até 35 dias de ensaio, enquanto a capacitância aumenta, apoiando a hipótese de deterioração das características da camada barreira. Para 35 dias de imersão a resistência e capacitância das duas camadas, barreira e porosa, se aproximam e se mantêm próximos entre 35 e 50 dias, e após esse período, a resistência da camada barreira aumenta e a capacitância desta diminui, no meio com H_2O_2 . A variação que ocorre para períodos maiores que 35 dias pode ser causada pela diminuição da concentração de H_2O_2 no meio de ensaio.

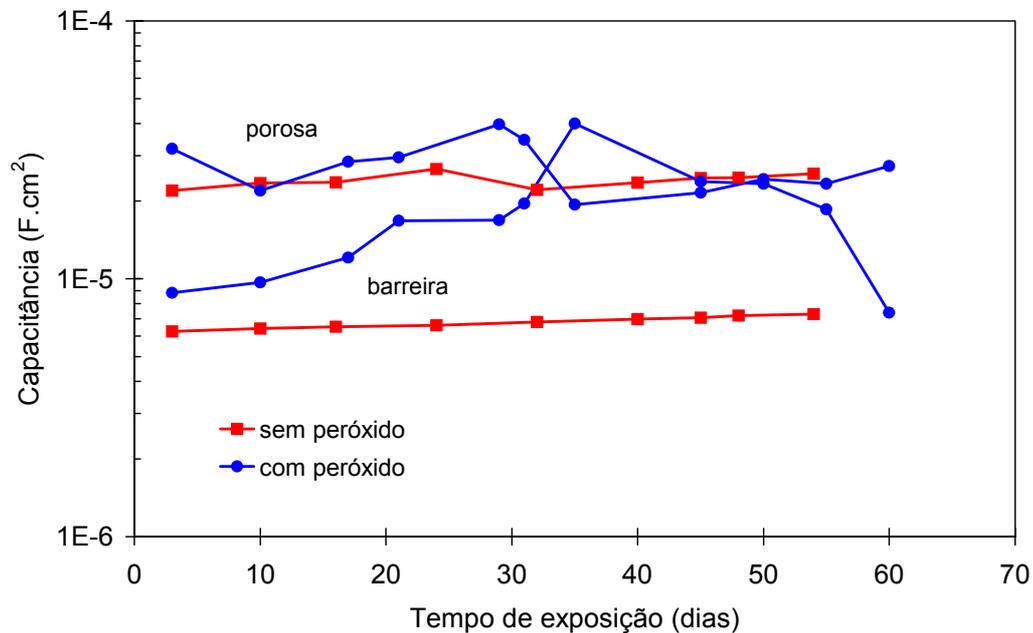
É possível observar na Fig. 5.6.4 que as alterações nos valores de resistência e capacitância foram sempre em direções opostas. A diminuição na resistência da camada barreira, acompanhada por aumento na capacitância pode ser causada pela introdução de defeitos nesta camada de óxido.

A hipótese da camada de óxido iniciar processo de recuperação após 35 dias é apoiada pelos valores de resistência e capacitância obtidos após 60 dias serem próximos dos valores obtidos para os tempos iniciais. O decréscimo na capacitância para períodos maiores do que 35 dias, por outro lado favorece a hipótese de espessamento do filme e a incorporação de íons minerais na camada, o que segundo

alguns autores [45,78], contribui para o processo de osseointegração. O ajuste dos dados experimentais permite observar que a camada barreira foi mais sensível do que a camada porosa à presença do oxidante.



(a)



(b)

Figura 5.6.4 – Variação dos parâmetros elétricos associados às camadas barreira e porosa em função do tempo de imersão em solução de Hanks, sem e com 100 mM de H₂O₂: (a) resistência (b) capacitância.

5.7 – Efeito da desaeração do meio de ensaio no comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr

O comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr foi investigado em solução de Hanks naturalmente aerada e em solução de Hanks desaerada, a 25 °C. A desaeração foi realizada com nitrogênio gasoso por 30 minutos antes da imersão do eletrodo de trabalho na solução, e após a imersão, manteve-se a desaeração com nitrogênio, aguardando-se mais 30 minutos para iniciar a polarização. No meio naturalmente aerado, a polarização também foi realizada 30 minutos após a imersão do eletrodo de trabalho no meio de ensaio.

Na Fig. 5.7.1 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica que foram

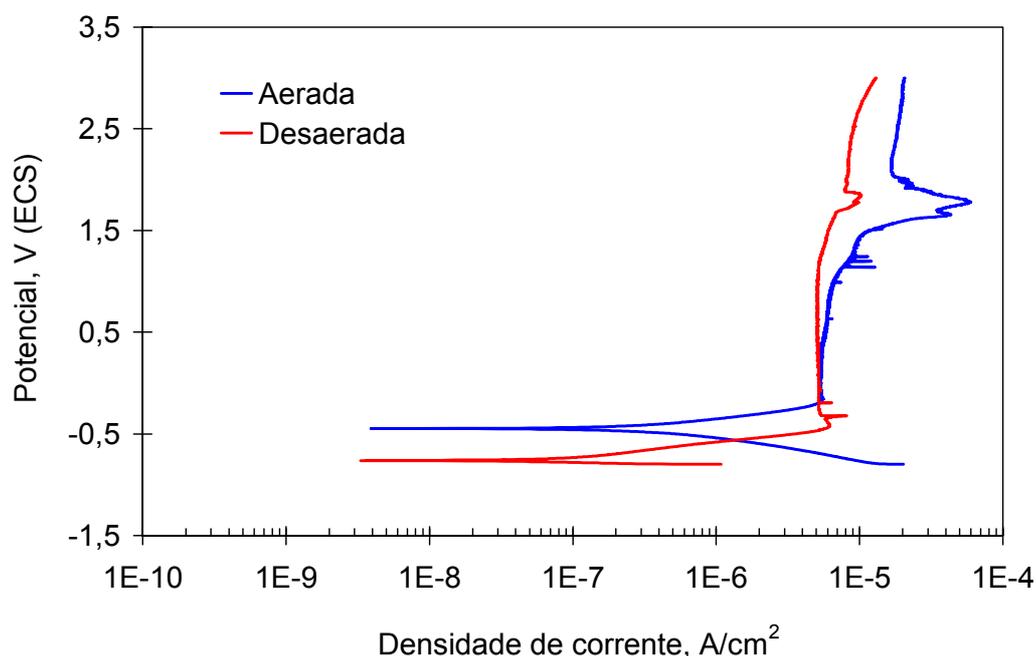


Figura 5.7.1 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr obtidas em solução de Hanks naturalmente aerada ou desaerada com nitrogênio, a 25 °C. Taxa de varredura: 1mV/s.

Observa-se aumento rápido da densidade de corrente, a partir do potencial de corrosão e até potenciais em torno de -100 mV para a condição aerada e -350 mV para a condição desaerada. A partir desses valores de potencial, as curvas de polarização apresentam uma região típica de passivação, ou seja, estabilidade da densidade de corrente com a sobretensão. Na região passiva, o valor médio de densidade de corrente (i_{pass}) é cerca de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A corrente apresenta uma pequena tendência de aumento em potenciais de cerca de 1100 mV. É importante salientar que estas curvas foram obtidas após 30 minutos de imersão, enquanto a maioria das outras curvas de polarização apresentadas neste trabalho foram obtidas após 72 horas. Para estas últimas, o aumento de corrente ocorria a aproximadamente 1300 mV, por motivos já explicados anteriormente. As diferenças de potencial associadas a este primeiro aumento, podem ser relacionadas com as diferenças de espessuras dos óxidos formados. Nas curvas mostradas na Fig. 5.7.1, um segundo aumento de corrente é observado em aproximadamente 1500 mV, no meio aerado e a 1700 mV no meio desaerado. Para os dois meios, aerado e desaerado, observa-se um pico de corrente em potenciais de 1800 mV, seguido por uma diminuição e nova estabilização de corrente em valores de cerca de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no meio desaerado e $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no meio aerado. Os diagramas de Pourbaix [37] (Fig. 3.3.1) especulam sobre a existência de óxidos hidratados de maior valência que o TiO_2 , especificamente o TiO_3 . O potencial de equilíbrio correspondente à reação de oxidação do TiO_2 para TiO_3 é da ordem de 1500 mV, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Este potencial aumenta com a diminuição do pH. Considerando que as reações de oxidação do Ti e de seus óxidos sempre produzem H^+ tem-se deste modo uma variação do pH e, portanto, conseqüentemente ocorre variação dos valores de potencial de equilíbrio desta reação. A diminuição da corrente e sua estabilização após o pico, estaria associada às características de condutividade do novo óxido.

Na Tab. 5.7.1 são apresentados os valores médios de E_{corr} e i_{corr} obtidos das curvas de polarização. O potencial de corrosão em solução de Hanks desaerada foi bem mais catódico do que o E_{corr} obtido na solução aerada e a densidade de corrente foi cerca de sete vezes menor.

Tabela 5.7.1 – Média dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks desaerada e naturalmente aerada. Entre parênteses estão os respectivos desvios padrão (N=3)

Solução de Hanks	E_{corr}	i_{corr}
	mV	nA/cm ²
Naturalmente aerada	-487 (63)	518 (150)
Desaerada com nitrogênio	-743 (31)	73 (8)

Observa-se na Tab. 5.7.1. que o óxido passivo em solução desaerada é significativamente mais protetor que o formado no meio aerado. Isto poderia ser relacionado com um óxido mais fino e mais amorfo formado no meio desaerado. Segundo Wranglen [119], filmes passivos mais espessos são mais cristalinos e têm maior condutividade iônica sendo, portanto, menos protetores. Isto também explicaria as menores densidades de corrente em potenciais acima de 1300 mV para o eletrodo em meio desaerado.

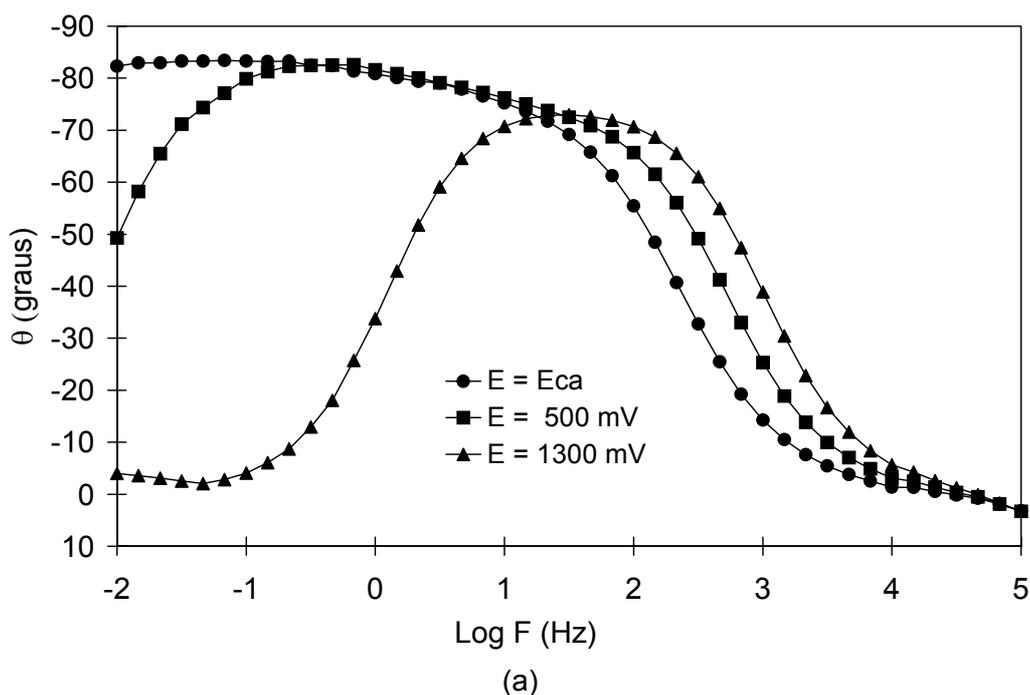
5.8 – Efeito da polarização no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr

O efeito da polarização potencioestática no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr foi investigado com ensaios de impedância em solução de Hanks naturalmente aerada e a 37 °C. Diagramas de impedância foram obtidos seqüencialmente com um mesmo eletrodo de trabalho nos seguintes potenciais: (a) E_{ca} = -236 mV, (b) 500 mV e (c) 1300 mV. O ensaio foi iniciado após 72 horas de imersão, com a obtenção do diagrama no E_{ca} . Em seguida, o eletrodo foi polarizado durante 20 minutos no potencial de 500 mV e, em seqüência, o ensaio de EIE foi realizado nesse potencial. Esse mesmo procedimento foi adotado para o potencial de 1300 mV.

A escolha dos valores de potencial de polarização adotados nos ensaios de impedância foi realizada com base na curva de polarização apresentada na Fig. 5.1.2. Nessa curva, observa-se que a partir do potencial de 500 mV e até 1300 mV a liga

Ti-13Nb-13Zr apresenta uma região de estabilidade da densidade de corrente e em potenciais de aproximadamente 1300 mV a densidade de corrente começa a aumentar.

Na Fig. 5.8.1 são apresentados os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de Z) para os valores de potencial adotados. Os diagramas de impedância foram interpretados utilizando os circuitos elétricos equivalentes mostrados nas Fig. 5.1.4, 5.8.2(a) e 5.8.2(b) e o *software Zview*. O ensaio de EIE realizado no E_{ca} forneceu um bom ajuste com o circuito elétrico equivalente mostrado na Fig. 5.1.4, entretanto, para os ensaios realizados sob condição de polarização anódica, houve a necessidade de utilizar outros circuitos, os quais estão representados na Fig. 5.8.2(a) e 5.8.2(b). Os resultados dos parâmetros elétricos fornecidos com os ajustes estão apresentados na Tab. 5.8.1.



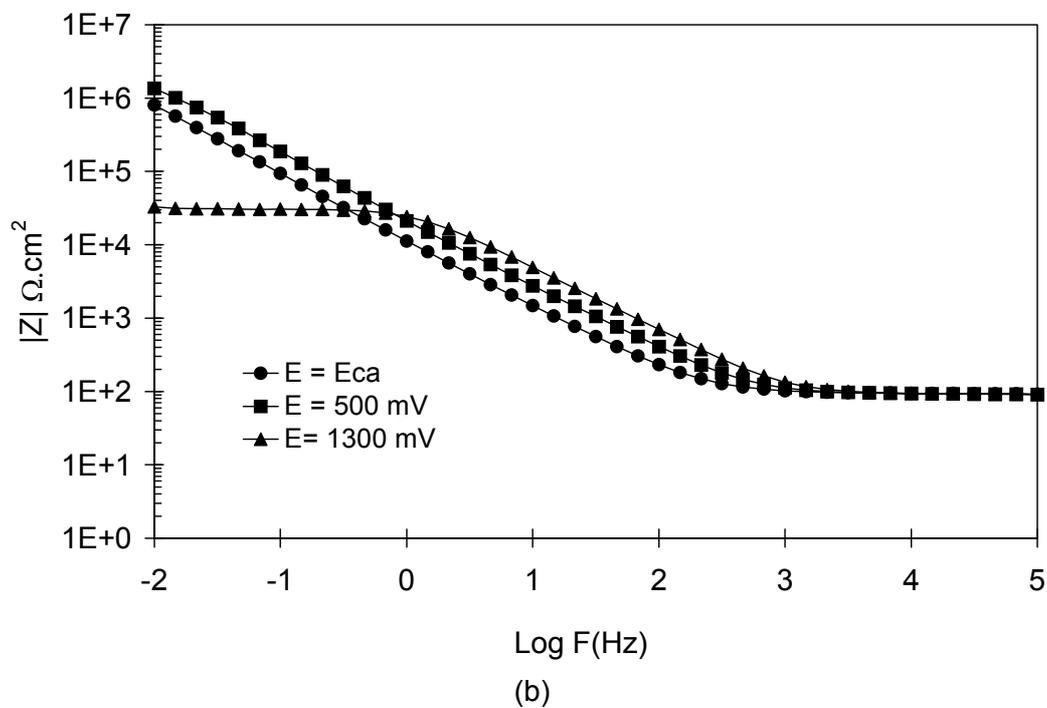


Figura 5.8.1 – Diagramas de impedância para a liga Ti-13Nb-13Zr obtidos em solução de Hanks naturalmente aerada a 37 °C em diferentes valores de potencial: (a) Diagramas de Bode (ângulo de fase), (b) Diagramas de Bode (módulo de Z).

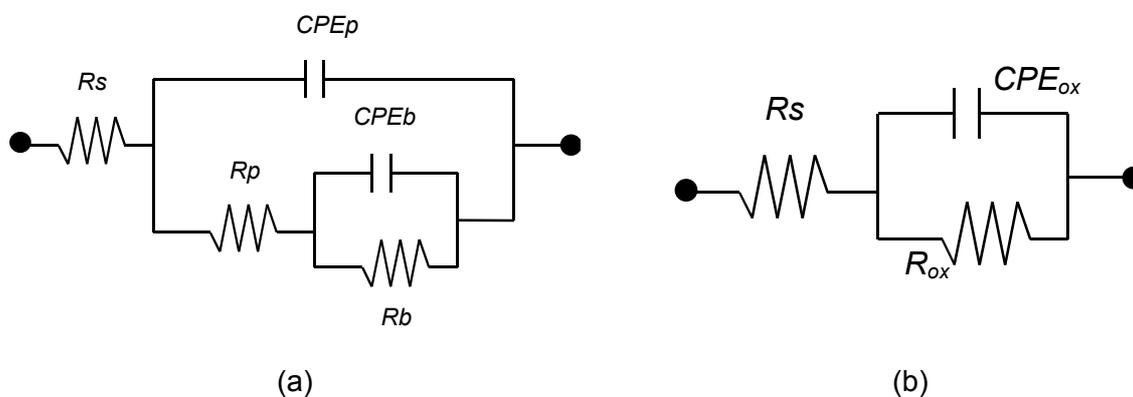


Figura 5.8.2 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos sob condições de polarização anódica (a) $E = 500$ mV e (b) $E = 1300$ mV .

Tabela 5.8.1 – Valores dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste dos circuitos das Fig. 5.1.4 e 5.8.2 aos diagramas experimentais de impedância de Ti-13Nb-13Zr obtidos após 72 horas de imersão em solução de Hanks a 37 °C em três potenciais

Elemento do circuito	Ti-13Nb-13Zr					
	E = E_{ca}		E = 500 mV		E = 1300 mV	
	Circuito da Fig.5.1.4		Circuito da Fig.5.8.2(a)		Circuito da Fig.5.8.2(b)	
	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)	Valor	Erro (%)
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	92,96	0,26	94,31	0,56	91,52	0,67
R_p ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	22,72	6,45	52,03	7,98	-	-
CPE_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	126,77	1,02	6,23	1,90	-	-
α_p	0,7337	#	0,9313	0,2690	-	-
$CPE_{b/ox}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	16,78	0,30	2,00	5,50	4,70	1,20
$\alpha_{b/ox}$	0,9545	#	0,9441	#	0,8967	0,2249
$R_{b/ox}$ ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	898,93	9,58	234,18	3,25	31,71	0,70
χ^2	4,5E-4		1,7E-3		1,6E-3	

Legenda: # - O software Zview não forneceu erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Nos circuitos elétricos das Fig. 5.1.4 e 5.8.2(a) o componente resistivo R_s está associado à resistência do eletrólito e os blocos R_p - CPE_p e R_b - CPE_b estão associados, respectivamente, às camadas porosa e barreira do óxido que se formam na superfície de ligas de titânio. Esses dois circuitos são baseados no modelo duplo de óxido em que, fisicamente a camada porosa é bastante defeituosa com poros microscópicos onde ocorre incorporação de espécies do meio, o que provoca um aumento de capacitância com o tempo de imersão. Já a camada barreira é mais compacta e apresenta elevada resistência.

Com o aumento do potencial de E_{ca} para 500 mV, os valores dos parâmetros elétricos fornecidos para R_p e CPE_p pela simulação indicaram espessamento da camada porosa. Isso é evidenciado pelo aumento de resistência e diminuição da capacitância da camada porosa. Os maiores ângulos de fase encontrados na faixa de frequências de 10 mHz a 10 KHz, para os ensaios realizados a 500 mV, em comparação a E_{ca} , são evidências do espessamento da camada porosa. Em

contrapartida, nota-se que a camada barreira também foi afetada onde o valor de resistência é inferior ao valor obtido no E_{ca} .

O circuito elétrico da Fig. 5.8.2(b), com apenas uma constante de tempo se mostrou mais apropriado para ajustar o diagrama obtido no potencial de 1300 mV. O diagrama de ângulo de fase de Bode, na região de baixa frequência, para esse potencial (1300 mV), mostra um comportamento resistivo, em contraposição ao comportamento capacitivo obtido no E_{ca} . Estes resultados indicaram perda das características de barreira de parte do óxido de titânio e também a deterioração da camada porosa. Segundo a literatura [76], o deslocamento do pico de ângulo de fase da região de média frequência para frequência maiores e a diminuição do comportamento capacitivo na região de médias frequências estão associados à perda da capacidade de proteção do filme de óxido.

Propõe-se que a polarização a 500 mV promove o espessamento da camada porosa, e a camada barreira, inicialmente presente na liga no E_{ca} , torna-se bastante defeituosa, expondo o substrato metálico na base dos defeitos. Isso é evidenciado pela diminuição da resistência e capacitância desta camada em potencial de polarização de 500 mV. Os resultados mostram que a resistência da camada de óxido diminui ainda mais para potencial de 1300 mV, assumindo valores da mesma ordem de grandeza da camada porosa no E_{ca} . Estes resultados indicam que não existe mais uma camada barreira, a qual tornou-se altamente defeituosa, ocorrendo apenas uma camada de óxido e o substrato metálico exposto na base dos defeitos desta camada. É possível que o pico relativamente largo, obtido neste potencial, envolva a contribuição das constantes de tempo referentes tanto aos fenômenos de transferência de carga, como do óxido poroso remanescente.

O aumento da densidade de corrente para Ti-13Nb-13Zr (Fig. 5.1.2) em potenciais próximos a 1300 mV pode, portanto, estar relacionado à deterioração da camada barreira, e exposição do substrato na base dos defeitos desta, conforme indicado pelos resultados de EIE.

5.9 – Avaliação da citotoxicidade das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V

Os resultados do teste *in vitro* de citotoxicidade são mostrados na Fig. 5.9.1. Os valores indicaram a porcentagem da viabilidade celular em relação ao controle, em função da concentração de extrato. O potencial citotóxico pode ser estimado quantitativamente utilizando o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) que representa a concentração do extrato que provoca a morte de 50 % da população de células. Como esperado, o titânio (controle negativo) apresentou uma resposta não citotóxica, enquanto que a solução de fenol (controle positivo) apresentou uma resposta citotóxica com $IC_{50\%}$ de aproximadamente 15. Esse índice indica que a concentração de 15 % de solução de fenol elimina 50 % da população de células. Os extratos preparados com as duas ligas de titânio revelaram $IC_{50\%} > 100$, indicando dessa forma a não citotoxicidade dessas ligas. O ensaio *in vitro* de citotoxicidade é uma das primeiras avaliações necessárias para que um material possa ser utilizado como biomaterial. Materiais a serem utilizados como biomateriais implantáveis devem atender também critérios de biocompatibilidade, biofuncionalidade e propriedades mecânicas [49].

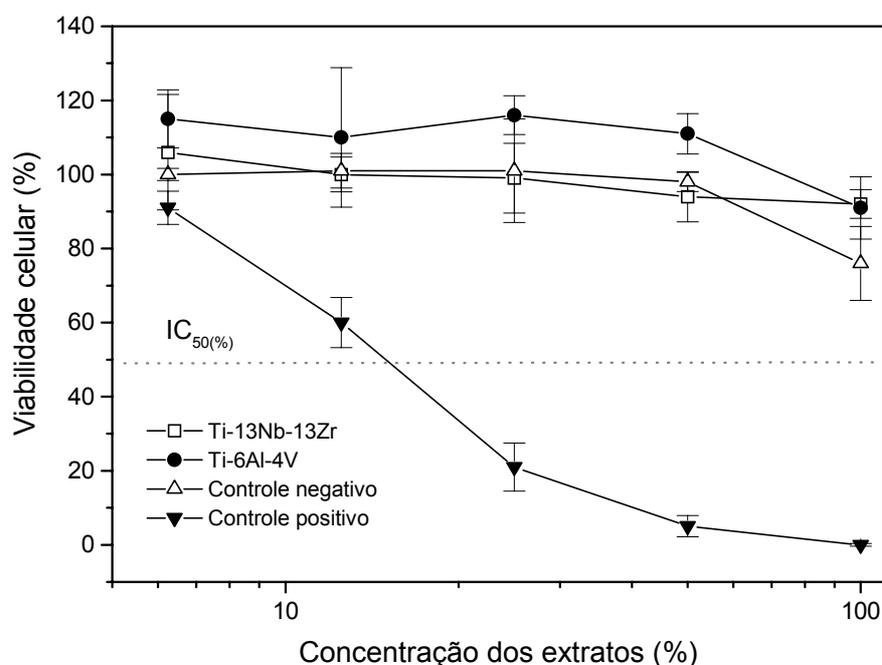


Figura 5.9.1 – Curvas de supressão de colônias no ensaio de citotoxicidade para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V.

5.10 – Caracterização do óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

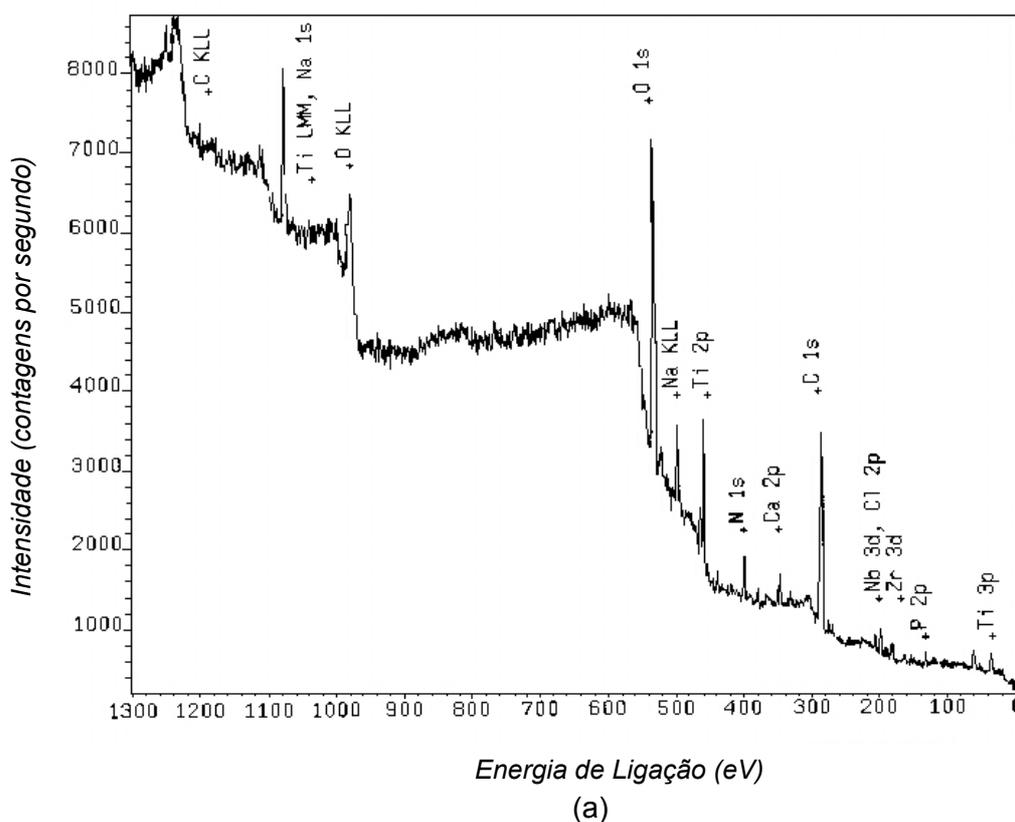
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada para estudar o filme de óxido formado naturalmente na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr e, também, em amostras que foram submetidas à pré-tratamento em meio de cultura (MEM) e em solução de Hanks. Algumas das análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos e outras, no Departamento de Metalurgia e Materiais da *University of Surrey - UniS – UK*.

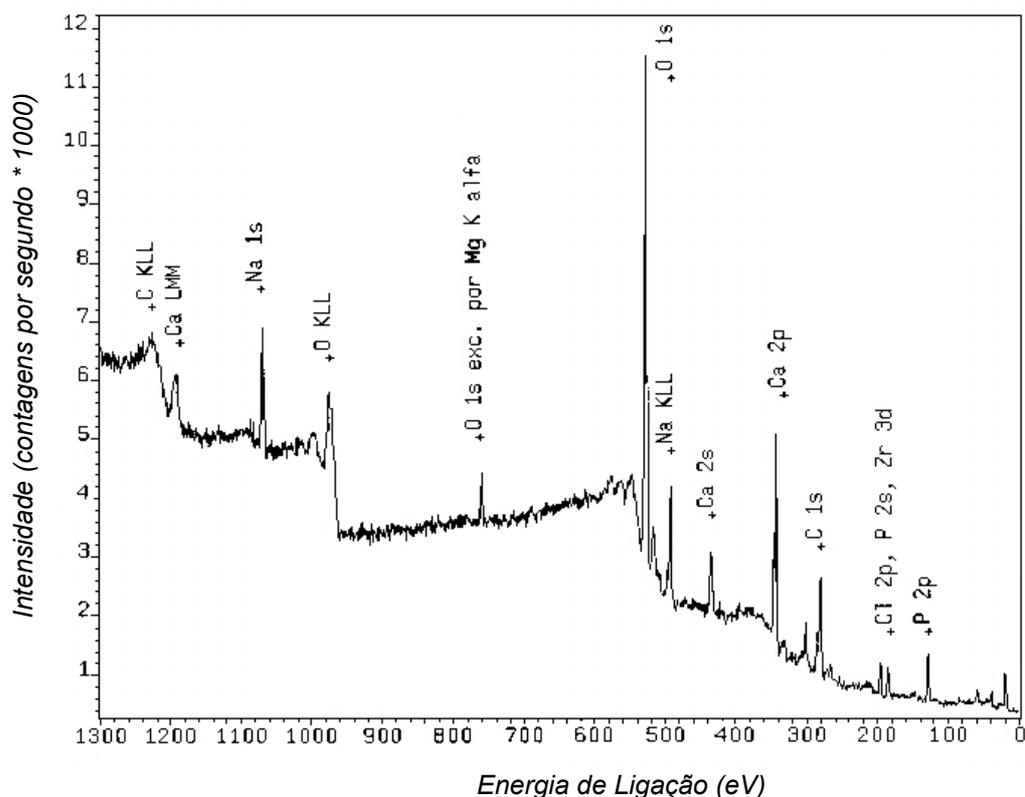
Na Tab. 5.10.1 estão esquematizados os pré-tratamentos e a Universidade onde os ensaios foram executados.

Tabela 5.10.1 – Relação das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr e pré-tratamentos a que foram submetidas antes dos ensaios de XPS

Amostra	Pré-tratamento	Laboratório
6-1	Polarização a 4 V em MEM por 30 minutos seguida por imersão durante 50 dias em MEM+100 mM de H ₂ O ₂	UFSCar
15-1	Polarização a 4 V em MEM por 30 minutos seguida por imersão durante 50 dias em MEM	UFSCar
7-1	Imersão em MEM+100 mM de H ₂ O ₂ durante 50 dias	UFSCar
14-1	Imersão em MEM durante 50 dias	UFSCar
15-2	Nenhum	<i>UniS</i>
7-2	Imersão em solução Hanks durante 18 dias	<i>UniS</i>
6-2	Imersão em solução de Hanks+100 mM H ₂ O ₂ durante 18 dias	<i>UniS</i>
8-2	Imersão em MEM durante 125 dias	<i>UniS</i>
2-2	Imersão em MEM+100 mM de H ₂ O ₂ durante 125 dias	<i>UniS</i>
12-2	Polarização a 4 V em MEM por 30 minutos seguida por imersão durante 125 dias em MEM+100 mM de H ₂ O ₂	<i>UniS</i>
16-2	Polarização a 4 V em MEM por 30 minutos seguida por imersão durante 125 dias em MEM	<i>UniS</i>

Na Fig. 5.10.1(a) e 5.10.1(b) são apresentados os espectros representativos de XPS obtidos com as amostras 14-1 e 7-1 que permaneceram imersas, por um período de 50 dias, em meio de cultura (MEM), sem e com H_2O_2 , respectivamente. Em uma primeira análise pode-se notar que os espectros exibem picos dos elementos formadores da liga, assim como picos de alguns compostos dos elementos do meio de cultura (MEM), indicando que ocorreu incorporação desses elementos na camada de óxido. O pico de carbono, que também esteve presente em todos os outros espectros, é típico de moléculas orgânicas adsorvidas, e pode ser originário tanto da solução, como de contaminação da amostra devido ao manuseio.





(b)

Figura 5.10.1 – Espectro exploratório de XPS obtido após 50 dias de imersão da liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM): (a) sem H_2O_2 e (b) com 100 mM de H_2O_2 .

Na Tab. 5.10.2 são mostradas as energias de ligação (eV) e as contribuições dos compostos presentes nas superfícies das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento em meio de cultura (MEM). Essas amostras foram analisadas no laboratório do CCDM da UFSCar.

O espectro $\text{Ti}2p$ foi decomposto em apenas um componente e revela que o titânio está presente na superfície das quatro amostras, na forma de Ti^{4+} , indicando a predominância do TiO_2 .

O pico $\text{C}1s$ apresenta três componentes para as amostras 7-1 e 14-1 e quatro componentes para as amostras de número 6-1 e 15-1. O pico $\text{C}1s$ com energia de 284,8 eV, presente no espectro com maior contribuição, corresponde a C-C ou C-H (hidrocarboneto). O hidrocarboneto pode ser originário de espécies presentes no meio de cultura, como aminoácidos, ou oriundo de contaminação [53]. O pico em torno de 286 eV é associado a C-O e o pico que ocorre em aproximadamente 288 eV refere-se

a O-C-O, podendo haver contribuição de C=O. Existe ainda uma contribuição em torno de 289,5 eV, para as amostras que foram polarizadas (amostras 6-1 e 15-1), que pode estar associado a carbonatos.

Tabela 5.10.2 – Valores das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos obtidos com análise por XPS de amostras da liga Ti-13Nb-13Zr submetidas a pré-tratamentos especificados na Tab. 5.10.1

Pico Foto-elétrico	Amostra								
	6-1 (4V+MEM+H ₂ O ₂)		7-1 (MEM+H ₂ O ₂)		14-1 (MEM)		15-1 (4V+MEM)		
	Energia de ligação (eV) e Contribuição (%)								
	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	(eV)	(%)	
Ti2p _{3/2}	459,0	100	459,2	100	458,0	100	458,1	100	
Nd3d _{5/2}	-	-	-	-	204,0	14	206,8	100	
					206,7	86			
Zr 3d _{5/2}					181,5	100	182	100	
		284,8	58	284,8	51	284,8	52	284,8	56
C1s		286,3	20	286,7	27	286,4	31	286,3	28
		288,1	10	289,1	21	288,2	17	288,0	11
		289,5	12					289,5	5
O1s		530,0	6	529,7	4	529,6	42	529,7	49
		531,0	78	530,9	79	531,2	29	531,1	34
		532,6	15	532,9	13	532,7	29	532,6	17
		-	-	535,5	4	-	-	-	-
N1s		398,7	66	-	-	397,7	14	398,1	17
		400,7	34	-	-	399,5	86	399,8	83
Ca2p _{3/2}	347,1	100	347,1	100	346,1	100	347,0	100	
P2p _{3/2}	132,7	100	133,0	100	132,3	100	133,0	100	
Cl2p _{3/2}	198,7	100	199,1	100	197,6	100	198,7	100	
Na1s	1071,5	100	1071,2	100	1070,5	100	1071,5	100	

Provavelmente, o carbono oxidado é originário dos íons carbonato, pois como o meio de cultura contém NaHCO₃, pode ocorrer a formação de CO₂, o qual contribui para a formação de carbonatos [53]. Entretanto, como grupos carboxílicos e

íons carbonato apresentam aproximadamente a mesma energia de ligação, e como vários tipos de aminoácidos e outras espécies orgânicas, contendo grupos carboxílicos, estão presentes no meio de cultura, a possibilidade de ocorrência desse grupo não pode ser excluída. A distinção entre grupos carboxílicos e íons carbonato é difícil em razão da proximidade de suas energias de ligação [53]. O pico O1s apresenta-se com quatro componentes para a amostra 7-1 e três componentes para as demais amostras. O pico com energia em torno de 529 eV é associado com o oxigênio de óxidos metálicos. O segundo pico com energia um pouco maior (531 eV) está associado a C=O e o pico, com energia em torno de 532 eV, está relacionado a C-O. O pico O1s pode ainda conter contribuições de oxigênio originárias dos íons carbonato, fosfato e dos grupos carboxílicos [53].

O pico N1s apresenta duas componentes, com a principal em torno de 400 eV, correspondente a C-N, e a de menor participação, ocorrendo em aproximadamente 398 eV, provavelmente associada a um nitreto metálico. Isso indica que o nitrogênio presente deve-se a algum composto orgânico do meio de cultura, provavelmente proveniente dos aminoácidos [53].

O pico $Zr3d_{5/2}$ que ocorre em 182 eV e 181,5 eV para as amostras 14-1 e 15-1, respectivamente, provavelmente está associado à presença do óxido ZrO_2 , na superfície dos eletrodos. Nas amostras 6-1 e 7-1, as quais foram submetidas ao tratamento adicional com peróxido de hidrogênio, não foi detectada a presença de zircônio no óxido superficial.

O pico $Nb3d_{5/2}$ aparece com uma componente para a amostra 15-1, a 206,8 eV, e duas componentes para a amostra 14-1, com energias de ligação de 204,0 eV e 206,7 eV. A componente com energia de 206,7 eV ou 206,8 eV está associada a Nb^{+5} , e a componente com energia de ligação de 204,0 eV está associada a Nb^{2+} . Esses picos indicam a presença de NbO e Nb_2O_5 na superfície da amostra 15-1 e Nb_2O_5 na superfície da amostra 14-1. Nas amostras 6-1 e 7-1 não foram detectadas as presenças de nióbio no óxido superficial.

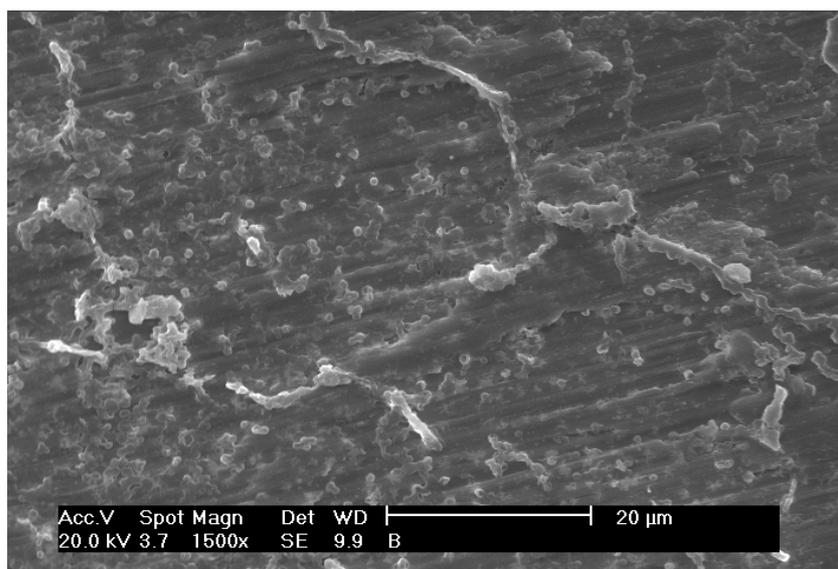
Na Tab. 5.10.3 são mostradas as concentrações (% atômica) dos elementos encontrados na superfície das amostras submetidas a análise de XPS.

Tabela 5.10.3 – Concentração (% atômica) dos elementos na superfície das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr, obtidas por análises de XPS realizadas na UFSCar

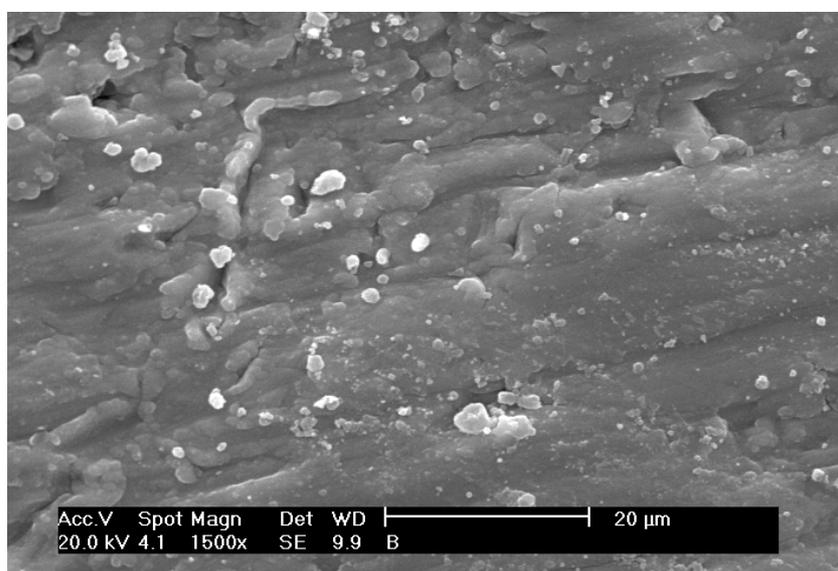
Elemento	Amostra			
	6-1 (4V+MEM+H ₂ O ₂)	7-1 (MEM+H ₂ O ₂)	14-1 (MEM)	15-1 (4V+MEM)
Ti	0,09	0,12	4,45	7,26
Nb	-	-	0,62	0,53
Zr	-	-	0,68	0,55
C	28,27	27,75	45,46	33,45
O	48,36	51,90	35,16	46,94
N	1,06		6,26	2,53
Ca	10,69	10,26	1,61	1,93
P	6,23	5,93	1,32	1,92
Cl	2,91	1,22	1,86	2,31
Na	2,41	2,83	2,56	2,59

Observa-se pela Tab. 5.10.3, que nas amostras tratadas em MEM sem H₂O₂ (14-1 e 15-1), a polarização favoreceu o crescimento de TiO₂ em detrimento aos óxidos de Nb e de Zr, além de promover uma maior incorporação de cálcio e fósforo. Esse resultado pode ser explicado pelo crescimento de óxido durante polarização, o que facilita a incorporação de íons do meio. Isso também é observado quando se compara o eletrodo polarizado com o eletrodo não polarizado, ambos imersos em meio de cultura (MEM) contendo H₂O₂. A concentração de Ca e P na superfície das amostras imersas em meio de cultura (MEM) com H₂O₂ é muito superior à obtida em MEM sem H₂O₂. A influência do peróxido foi tão marcante com relação à incorporação de Ca e P, que o efeito produzido pela polarização tornou-se menos significativo. A razão Ca/P obtida para a amostra imersa em meio de cultura (MEM) com H₂O₂ foi cerca de 1,7, a qual é muito próxima da razão exibida pela hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) [77]. Essa proximidade sugere que na solução contendo peróxido, em razão da ocorrência do crescimento do óxido poroso, a incorporação desses elementos nos poros microscópicos do filme de óxido é favorecida. Com a elevada incorporação dos íons de Ca e P, pode ocorrer a precipitação de compostos insolúveis na forma de hidroxiapatita, que é um material biocompatível, em virtude da similaridade com a composição química do osso [49,100]. Acredita-se dessa forma, que um pré-tratamento com peróxido de

hidrogênio possa melhorar a bioatividade entre osso e o metal, favorecendo a osseointegração. As micrografias mostradas nas Figuras 5.10.2(a) e 5.10.2(b) apóiam a hipótese do maior espessamento do filme de óxido na presença de peróxido de hidrogênio, notando-se um óxido mais espesso no eletrodo que foi submetido ao pré-tratamento no meio de cultura (MEM) com 100 mM de H_2O_2 .



(a)



(b)

Figura 5.10.2 – Micrografia da liga Ti-13Nb-13Zr após 50 dias de imersão em meio de cultura (MEM): (a) sem H_2O_2 , (b) com 100 mM de H_2O_2 .

Na Tab. 5.10.4 são mostradas as energias de ligação (eV) e as concentrações (% atômica) dos elementos presentes na superfície das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr analisadas na *University of Surrey (UniS)* e na Tab. 5.10.5 são apresentadas as concentrações (% massa) do Ti e óxidos de titânio encontrados na superfície dessas amostras. O filme na superfície das amostras é constituído por óxido de titânio com diferentes estados de oxidação (TiO_2 , Ti_2O_3 e TiO), que se apresentaram em concentrações que foram dependentes do pré-tratamento adotado. Todavia, o óxido predominante foi o de maior valência (TiO_2), exceto nas amostras 2-2 e 12-2, as quais foram tratadas em MEM e peróxido, em que prevaleceu o óxido Ti_2O_3 . Esses resultados identificaram também a presença de titânio metálico na superfície das amostras, com exceção da amostra 2-2.

Na amostra que foi tratada em solução de Hanks com 100 mM de H_2O_2 (6-2) as concentrações de óxidos de titânio, nióbio e zircônio são maiores do que as concentrações obtidas no filme óxido formado naturalmente (15-2), ou mesmo em solução de Hanks (7-2). Isso provavelmente é devido ação oxidante do peróxido, conforme já discutido anteriormente.

Nas amostras tratadas em MEM com peróxido (2-2 e 12-2) ocorreu uma predominância do óxido Ti_2O_3 frente ao TiO_2 . Adicionalmente na amostra que foi polarizada (12-2) tem-se a identificação do Ti. Isso poderia ser atribuído a formação de um óxido mais defeituoso, permitindo dessa forma que a técnica de XPS identificasse o substrato. Segundo a literatura [35] filme de óxido formado por polarização apresenta-se menos resistente, apesar de ser mais espesso. A menor resistência desse filme pode ser em razão de um filme mais defeituoso, o que permitiu que os ensaios de XPS identificasse o Ti. Nota-se ainda que em as todas amostras tratadas em MEM ocorreu uma maior formação de Ti_2O_3 , quando comparada com as amostras tratadas em solução de Hanks ou mesmo a amostra sem qualquer tratamento.

Tabela 5.10.4 – Concentração (% atômica) dos elementos na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, obtidas por análise de XPS realizadas na *UniS*

Elemento	Amostra													
	15-2 (sem tratamento)		7-2 (Hanks)		6-2 (Hanks+H ₂ O ₂)		8-2 (MEM)		2-2 (MEM+H ₂ O ₂)		16-2 (4V+MEM)		12-2 (4V+MEM+H ₂ O ₂)	
	eV	% atom.	eV	% atom.	eV	% atom.	eV	% atom.	eV	% atom.	eV	% atom.	eV	% atom.
Ti2p	458,6	7,55	458,4	10,63	458,6	11,11	458,4	9	461,6	0,35	458,4	6,85	459	0,28
Zr3d	182,6	0,71	182,4	1,09	182,4	1,74	182,2	0,99	180,4	0,08	182,2	0,57	181,4	0,06
Nb3d	207,2	0,56	207,2	0,92	207,2	1,21	207	0,88	202,6	0,04	207	0,55	207,4	0,06
O1s	530,2	30,35	530,2	48,2	530,2	49,21	530,2	40	531,2	38,47	530,2	29,26	531,4	35,59
C1s	285	58,7	285	34,24	285	32,27	285,2	39,85	285	41,25	285	53,79	285	46,19
N1s	400,4	2,13	399,8	3,1	400,6	2,4	400,4	3,9	399,8	6,63	400,2	4,74	399,6	5,79
Na1s	-	-	1072,4	1,82	1071,2	2,06	1071,6	1,23	1071,8	0,6	1070,8	0,96	1072	0,36
Ca2p	-	-	-	-	-	-	349,6	2,35	347,2	6,42	347,6	1,33	347,4	5,83
P2p	-	-	-	-	-	-	134,2	1,8	133,2	6,16	133,4	1,95	133,4	5,84

Tabela 5.10.5 – Concentração (% massa) de titânio e dos óxidos de titânio na liga Ti-13Nb-13Zr, identificados por análise de XPS realizadas na *UniS*

óxido	Amostra (% massa)						
	15-2 (sem tratamento)	7-2 (Hanks)	6-2 (Hanks+H ₂ O ₂)	8-2 (MEM)	2-2 (MEM+H ₂ O ₂)	16-2 (4V+MEM)	12-2 (4V+MEM+H ₂ O ₂)
Ti	7,0	3,6	4,0	3,3	-	2,9	15,6
TiO	-	7,1	5,6	5,3	33,8	4,3	18,8
Ti ₂ O ₃	15,5	-	10,4	25,2	43,2	20,9	40,0
TiO ₂	77,5	89,3	80,0	66,2	22,9	71,9	25,6

Nas amostras tratadas em meio de cultura (MEM) com H_2O_2 (2-2 e 12-2) observou-se maior incorporação de fósforo e cálcio em comparação com MEM sem H_2O_2 (8-2 e 16-2), ou mesmo em amostras polarizadas e posteriormente tratadas em MEM. A razão Ca/P obtida para a amostra tratada com H_2O_2 , e analisadas na *UniS*, com ângulo de incidência de 45° , foi de aproximadamente 1,2, enquanto que nos resultados obtidos no CCDM – UFSCar, em que se utilizou ângulo de incidência de 90° , a relação Ca/P foi de 1,7. É importante salientar que utilizando ângulo de incidência de 90° avalia-se a composição da região mais profunda do óxido, enquanto com o ângulo de 45° tem-se a composição mais superficial. Nota-se portanto, que a concentração de Ca e P varia ao longo do filme de óxido.

Na Fig. 5.10.3 é mostrado um espectro XPS de alta resolução, relativo ao pico Ti-2p, para o filme óxido formado naturalmente na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr que foi decomposto em diversas contribuições. Os picos dominantes apresentam energias de ligação de 458,7 eV (TiO_2 2p_{3/2}) e 464,48 eV (TiO_2 2p_{1/2}) e são atribuídos ao Ti^{4+} [33] que é o estado de valência do TiO_2 , caracterizando-se dessa forma como o principal constituinte do filme de óxido formado ao ar, conforme fica bem evidente na Tab. 5.10.5. Os picos com valores de energia iguais a 454,01 eV (Ti 2p_{3/2}) e 464,48 eV (Ti 2p_{1/2}) são associados ao Ti metálico. Os pequenos ombros observados em 456,77 eV (Ti_2O_3 2p_{3/2}) e 462,97 eV (Ti_2O_3 2p_{1/2}) são atribuídos, segundo a literatura [30], ao Ti^{3+} presente no Ti_2O_3 , que se apresenta em porcentagens de aproximadamente 15 % no filme de óxido.

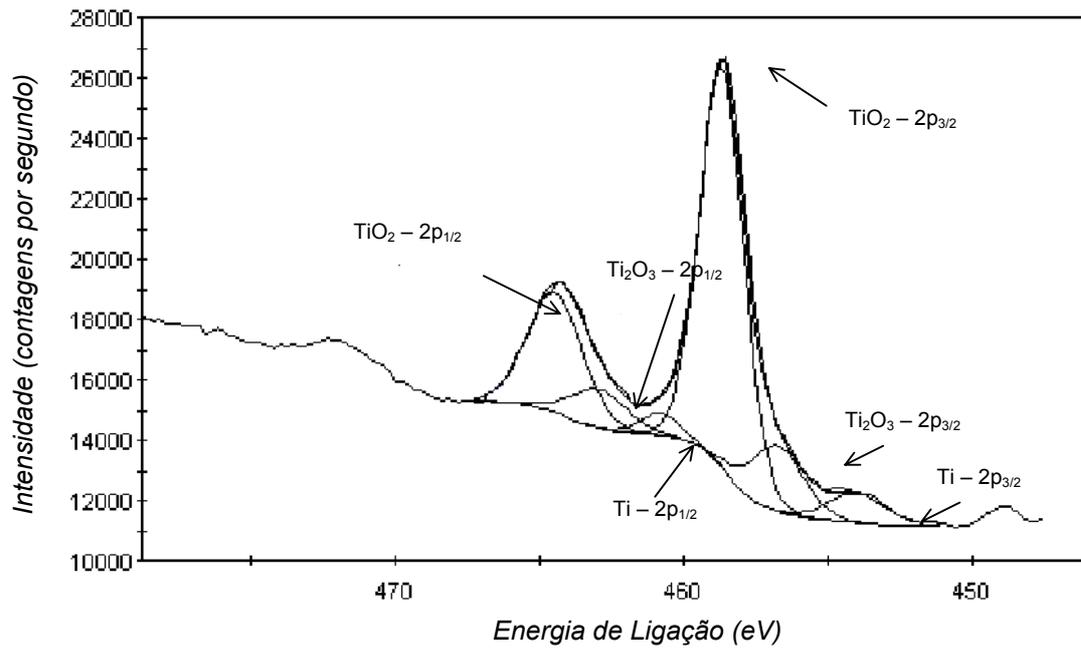


Figura 5.10.3 – Espectro de XPS de alta resolução do pico Ti-2p para a amostra 15-2 da liga Ti-13Nb-13Zr sem qualquer tratamento.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento apresentado pelas curvas de variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo (Fig. 5.1.1, 5.2.1, 5.2.6, 5.2.12 e 5.3.1) é típico de materiais passivos, em soluções aeradas, onde o potencial é definido pela interseção da curva anódica passiva com a curva catódica de redução do oxigênio. A elevação no potencial é devida, possivelmente, ao aumento na espessura do filme passivo, o que melhora a sua capacidade protetora, causando uma diminuição na densidade de corrente passiva. A interseção da curva catódica com a curva anódica passiva é, então, deslocada para maiores valores de potenciais com o aumento da espessura do filme. Esse aumento de potencial continua até que o filme passivo atinja o limite de sua capacidade protetora, quando então ocorre a estabilização do potencial [50]. Foi observado que o potencial aumenta com o tempo, alcançando valor bem mais nobre e bastante estável.

Comportamento similar, com relação à variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão, foi observado por Cai *et al.* [120] ao estudar as características eletroquímicas de titânio e ligas de titânio (Ti-13Nb-13Zr, Ti-7Al-4Nb, Ti-6Al-4V e Ti-cp) em saliva sintética artificial, com diferentes acabamentos superficiais. Apesar das curvas apresentarem comportamento análogo, os valores de potencial a circuito aberto (E_{ca}) obtidos por Cai *et al.*, para condição similar de acabamento superficial, foram menos nobres do que os valores obtidos pelo presente estudo.

Quando os valores de potenciais de corrosão determinados das curvas de polarização foram comparados com os valores obtidos das medidas de potencial a circuito aberto, notou-se que esses valores são significativamente diferentes. Os valores fornecidos pelas curvas de polarização são menores do que os obtidos por medidas de potencial a circuito aberto. Isso ocorreu, provavelmente, em razão da polarização ter sido realizada a partir de potenciais bem mais catódicos do que o potencial de corrosão, o que deve ter causado a redução, pelo menos parcial do óxido superficial e, conseqüentemente, a obtenção de valores menos nobres.

As curvas de polarização indicaram a presença de um filme passivo altamente protetor na superfície dos quatro materiais estudados, através do qual correntes muito baixas são obtidas. O potencial nessas curvas é definido pela interseção da curva de polarização anódica com a curva catódica de redução do oxigênio, esta última sob controle por ativação. Este potencial aumenta à medida que o filme passivo torna-se mais espesso. O aumento na densidade de corrente observado nas curvas de polarização a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até se atingir uma razoável estabilização da corrente, que ocorreu em potenciais em torno de 300 mV (ECS) a 500 mV (ECS), dependendo da liga e do meio de ensaio, pode ser atribuído a causas tais como aumento insuficiente da espessura do filme de óxido para compensar o aumento na sobretensão. Uma outra causa provável, baseada na literatura [32], seria o aumento de corrente em razão da oxidação de TiO para Ti_2O_3 e deste para TiO_2 . No diagrama potencial-pH (Fig. 3.3.1), as regiões de estabilidade das espécies, Ti metálico, TiO, Ti_2O_3 e TiO_2 , vão se sucedendo, nessa ordem, à medida que o potencial aumenta. Isso mostra que de fato deve ocorrer uma transição da região de imunidade para a região passiva. É possível também que ocorra oxidação dos elementos de liga nos óxidos para maiores estados de valência.

As curvas de polarização obtidas para liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl, solução de Hanks e meio de cultura (MEM), nos dois valores de temperaturas (Fig. 5.2.2, 5.2.7, 5.2.13, 5.3.2 e 5.4.10) mostraram, aumento de corrente anódica em aproximadamente 1300 mV. Esse aumento foi dependente do eletrólito e, também, ocasionalmente, do valor de temperatura adotado. Os maiores aumentos de corrente foram obtidos para os ensaios realizados em meio de cultura (MEM) e, por sua vez, os menores aumentos foram obtidos nos ensaios que realizados em solução 0,9 % (massa) de NaCl. Apoiado na literatura [83,85], é proposto que esse aumento de

corrente está relacionado à reação de evolução de oxigênio e a intensidade desse aumento está associada às propriedades semicondutoras do óxido que se formou na superfície da liga de titânio. Entretanto, uma outra justificativa para esse aumento de corrente seria a formação de óxido de titânio com valência mais elevada. O diagrama de Pourbaix (Fig. 3.3.1) especula sobre a existência de óxidos hidratados de maior valência que o TiO_2 , especificamente o TiO_3 . Evidentemente, o óxido que se formou em MEM apresenta mais imperfeições e em razão disso permite um maior transporte de cargas, produzindo desse modo um maior aumento de corrente. Outra hipótese a ser considerada é a formação de outros compostos de titânio com espécies da solução. Os maiores aumentos de corrente, que foram observados no meio de cultura (MEM), apóiam esta última indicação, uma vez que este é o eletrólito que contém uma maior diversidade de componentes.

As curvas de polarização obtidas por Choubey *et al.*[116] para várias ligas de titânio em solução de Hanks a 37 °C apresentaram comportamento similar às curvas obtidas neste estudo, inclusive ocorrendo aumento de corrente próximo a 1300 mV. Porém, como aqueles autores realizaram a polarização até 1300 mV, não tiveram a oportunidade de observar a diminuição da densidade de corrente que provavelmente ocorreria em potenciais ligeiramente superiores. Choubey *et al.* utilizaram a mesma metodologia adotada neste trabalho para o cálculo da densidade de corrente de corrosão, e os resultados obtidos nos dois estudos foram próximos.

O aumento de corrente anódica em aproximadamente 1300 mV também foi observado por Cai *et al.* [120,121] e Kolman e Scully [83,85] ao estudar o comportamento de ligas de titânio e titânio puro em fluidos fisiológicos simulados (saliva artificial) e em solução de NaCl. Cai *et al.* [120,121] observaram que o aumento de corrente era mais intenso nas amostras com acabamento superficial mais grosseiro ensaiadas em solução de NaCl e, menos pronunciado em amostras com acabamento superficial mais fino ensaiadas em saliva sintética. Esses autores propuseram que a rugosidade da superfície é o fator responsável pela diferença de comportamento. Ao estudar a passividade de ligas de titânio tipo β , em solução aquosa, Kolman e Scully [83,85] atribuíram o aumento de corrente, em potenciais da ordem de 1400 mV ao início da reação de evolução de oxigênio. Esses autores também observaram uma diminuição na densidade de corrente em potenciais em torno de 2000 mV, o que foi justificado por eles como uma diminuição da taxa de evolução de oxigênio. A

diminuição na reação de evolução de oxigênio seria provocada pela dificuldade de transferência de carga através do filme do óxido que se torna mais espesso em virtude do aumento de potencial.

Ao avaliar a influência da variação da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9% (massa) de NaCl utilizando ensaios de polarização potenciodinâmica (Fig. 5.2.2) notou-se, em uma primeira análise, que a alteração de temperatura 25 °C para 37 °C, pouco influenciou esse comportamento. Essa observação é apoiada pelos valores médios de E_{corr} e i_{corr} , os quais foram bem próximos nas duas temperaturas. Todavia, as curvas de variação do potencial a circuito aberto (Fig. 5.2.1) mostraram valores mais nobres para o ensaio realizado a 37 °C. A pequena curvatura observada nas curvas de polarização obtidas a 37 °C que ocorre do potencial de corrosão até aproximadamente 500 mV, poderia então ser explicada pela formação de óxido mais espesso na temperatura de 37 °C, em comparação a 25 °C.

Os diagramas experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica (Fig. 5.2.3) também indicaram que não existem diferenças significativas entre o comportamento eletroquímico nas duas temperaturas. Entretanto, a simulação dos resultados experimentais, mostrou que a média dos valores de resistência das camadas barreira e porosa (Tab. 5.2.4) é ligeiramente superior para o ensaio realizado a 37 °C. Os valores de capacitância da camada porosa foi menor para o ensaio realizado a 37 °C, sugerindo a formação de filme de óxido mais espesso nesta temperatura, embora a capacitância da camada barreira tenha sido muito próxima nas duas temperaturas. Vale lembrar que a camada barreira é a que apresenta maior resistência (ordem de $M\Omega.cm^2$) e principal responsável pela resistência à corrosão.

Em solução de Hanks, a variação da temperatura de 25 °C para 37 °C apresentou influência similar à obtida em solução de NaCl, para a liga Ti-13Nb-13Zr. Foram observados valores mais nobres de potencial a 37 °C do que a 25 °C. Os diagramas de ângulo de fase de Bode (Fig. 5.2.8) revelaram diferenças para as duas temperaturas nas altas frequências (0,1 kHz a 10 kHz) com maiores ângulos de fase associados à maior temperatura, o que poderia ser devido a formação de uma camada porosa mais espessa nesta temperatura. Maiores valores médios de resistência e menores valores de capacitância para as camadas barreira e porosa, foram obtidos para a temperatura de 37 °C, sugerindo espessuras maiores das camadas barreira e

porosa que se formaram nesta última temperatura e, conseqüentemente, com maior capacidade de proteção.

A evolução dos parâmetros elétricos com o tempo de imersão em solução de Hanks, nas duas temperaturas, também permite afirmar que a maior temperatura (37 °C) acelerou o crescimento do óxido, pois nos tempos iniciais de imersão (3 dias) a resistência da camada barreira formada a 37 °C foi maior do que a 25 °C. Os menores valores de capacitância obtidos a 37 °C apóiam essa suposição. Com o aumento no tempo de imersão, notou-se a aproximação dos valores de resistência e de capacitância da camada barreira nas duas temperaturas, sugerindo que o aumento na temperatura aumenta velocidade de crescimento do filme de óxido. Entretanto, para tempos maiores de imersão, a resistência e a capacitância do filme de óxido formado na duas temperaturas se aproximam, indicando que ambas atingem o limite da sua capacidade protetora.

A influência da temperatura no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em meio de cultura (MEM), foi mais intensa do que a observada nos outros dois eletrólitos (Hanks e NaCl), provavelmente em razão da sua maior complexidade de composição. Semelhantemente aos outros dois eletrólitos, em MEM valores mais nobres de potencial também foram obtidos para o ensaio realizado a 37 °C do que para o ensaio realizado a 25 °C. As curvas de polarização potenciodinâmica e os valores de densidade de corrente de corrosão não revelaram diferenças significativas entre as duas temperaturas, entretanto, os diagramas de Bode mostraram maiores valores de ângulo de fase nas altas freqüências, para o ensaio a 37 °C, e comportamento mais capacitivo na região de baixas freqüências, do que a 25 °C. O aumento da temperatura também afeta a reação catódica, controlada por ativação, fazendo com que o potencial de interseção com a curva anódica, passiva, ocorra em potenciais mais elevados, embora a corrente não seja praticamente afetada. Os valores dos parâmetros elétricos obtidos com simulação revelaram que o filme de óxido formado em MEM a 37 °C é mais espesso e mais resistente do que o filme que se formou a 25 °C.

Os resultados da investigação do efeito do meio de ensaio no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr mostraram que os valores médios de i_{corr} (Tab. 5.3.1) não apresentam diferenças significativas entre os vários meios, porém, valores mais nobres de E_{ca} foram obtidos nas soluções de NaCl e de Hanks do

que em meio de cultura (MEM). As curvas de polarização potenciodinâmica (Fig. 5.3.2) mostraram que o aumento de densidade de corrente que ocorre em potenciais de aproximadamente 1300 mV é mais intenso quando o eletrólito é o meio de cultura (MEM). Isso provavelmente ocorre em virtude da formação de um filme de óxido com mais defeito nesse meio, permitindo, desse modo, uma reação de evolução de oxigênio mais intensa, conforme já discutido anteriormente.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e a simulação dos diagramas experimentais indicaram que o filme de óxido formado na liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks e de NaCl apresentam maiores valores de resistência da camada barreira do que o filme formado em meio de cultura (MEM). Os menores ângulos de fase observados em baixa frequência para o ensaio realizado em MEM estão associados à formação de um óxido menos protetor do que o óxido formado nos outros dois meios de ensaio, provavelmente, em virtude da maior complexidade desse meio (MEM) o qual é constituído por vários sais inorgânicos. Com base nessas observações, propõe-se que o filme de óxido formado na superfície do eletrodo imerso em solução de NaCl e de Hanks apresenta camada barreira mais protetora, comparado com o óxido formado em meio de cultura (MEM), embora, a camada porosa formada em MEM seja mais espessa do que a camada formada nos outros dois meios. Isso é um aspecto importante, pois segundo a literatura [45,77,78] a camada porosa que se forma em ligas de titânio está relacionada com o processo de osseointegração.

Vários autores [41,87,122] utilizam valores de capacitância, fornecidos pela simulação dos diagramas de impedância, para calcular a espessura do filme de óxido. Isso é feito assumindo que o óxido se comporta como um capacitor de placas paralelas e aplicando a equação $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, como já citado anteriormente. Todavia, neste trabalho optou-se em utilizar essa metodologia para calcular apenas a espessura da camada barreira. Os valores de capacitância da camada porosa foram utilizados de uma forma qualitativa, explorando a relação inversa entre a capacitância e a espessura do óxido apenas como um método para avaliar a existência ou não de espessamento do filme do óxido. Decidiu-se por essa opção quando se constatou que os fatores utilizados para o cálculo da espessura continham incertezas que poderiam produzir valores não confiáveis para a espessura. Por exemplo, o valor da constante dielétrica

(ε) é influenciado por condições experimentais, como preparação superficial, eletrólito e taxa de formação do óxido, evidentemente isso provoca uma grande dispersão de valores, que acredita-se que seja mais intensa na camada porosa. Na literatura os valores adotados para ε variam de 50 [122] a 65 [87]. Um outro aspecto que induz erros no cálculo da espessura do filme é a suposição de que a área eletroquímica efetiva é igual à área de exposição, assumindo, dessa maneira, um fator de rugosidade igual a 1. Ao se fazer isso, desconsidera-se a rugosidade do óxido, que é uma característica dos filme de óxidos de titânio e que, segundo Pan *et al.* [87], aumenta com processos de anodização e também com a presença de H_2O_2 . Sob esses aspectos acredita-se que o uso da equação anterior de um modo qualitativo é mais apropriado para os objetivos desse estudo.

O efeito da desaeração do meio de ensaio foi investigado por ensaios de polarização. As curvas de polarização, para as duas condições de ensaio, aerada e desaerada apresentaram comportamento típico de materiais passivos com filme altamente protetor. Para o ensaio realizado na condição aerada, o potencial de corrosão é definido pela interseção da curva anódica de polarização por ativação, associada com a formação do filme passivo ($Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e$) com a curva catódica de redução do oxigênio ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). Com a remoção parcial desse componente a reação catódica predominante passa a ser a reação de redução do hidrogênio ($2H^+ + e \rightarrow H_2$), cujo potencial de equilíbrio é aproximadamente 1,3 V menor do que o potencial de equilíbrio da reação catódica de redução do oxigênio. Dessa forma, a interseção da curva anódica com a curva catódica passa a acontecer em potenciais mais baixos e, em consequência, obtém-se potencial de corrosão bem mais catódico do que o obtido na condição aerada [50].

O efeito do tempo de imersão no comportamento eletroquímico da ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr foi investigado e as duas ligas apresentaram comportamentos semelhantes com o aumento do tempo de imersão. O aumento na densidade de corrente ocorrido em aproximadamente 1300 mV o qual é mais intenso para 3 dias imersão, para as duas ligas, provavelmente está associado à reação de evolução de oxigênio, conforme já discutido anteriormente. A pequena diminuição na densidade de corrente, observada em seqüência, pode ser justificada pela dificuldade de se manter a transferência de carga através do filme de óxido mais espesso, cujo

crescimento é favorecido com o aumento da sobretensão [83]. Para as duas ligas, a curva de polarização para o eletrodo com 3 dias de imersão mostrou que no potencial de corrosão a densidade de corrente foi significativamente mais baixa do que à associada ao eletrodo com 30 minutos de imersão. Para os eletrodos com maior tempo de imersão, a densidade de corrente foi ainda menor. Na faixa, desde o potencial de corrosão até aproximadamente 800 mV (ECS) e 700 mV (ECS) para as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, respectivamente, as curvas têm a forma de um “S” e a partir desses valores de potencial observa-se estabilidade da densidade de corrente com a sobretensão. Esse comportamento, caracterizado pela estabilização parcial da densidade de corrente, poderia sugerir que algum processo de passivação estaria ocorrendo nessa região de potencial. Para tempos maiores de imersão tem-se uma camada de óxido parcialmente consolidada, o que não ocorre com o eletrodo após apenas 30 minutos de imersão. As curvas de variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão em solução de Hanks (Fig. 5.1.1) apóiam esta hipótese, indicando que para um menor tempo de imersão a camada de óxido ainda está sendo formada, enquanto para o eletrodo imerso por 3 dias, esta camada já teria atingido uma espessura tal que resultaria em maior potencial. Ao iniciar a polarização, o potencial catódico adotado (-800 mV) causa a redução parcial do óxido, todavia, nos eletrodos, com maior tempo de imersão, essa camada de óxido é mais espessa, portanto, mesmo após a redução catódica, é possível que parte do óxido ainda permaneça na superfície do eletrodo.

O efeito do peróxido de hidrogênio foi avaliado em solução de Hanks com o intuito de simular condições de infecção causada por procedimento cirúrgico. No meio sem peróxido de hidrogênio (H_2O_2) o filme de óxido exibiu elevada resistência e estabilidade e ligeiro espessamento da camada porosa com o tempo de imersão. Entretanto, a introdução do peróxido de hidrogênio na solução, diminuiu a resistência da camada barreira e, conseqüentemente, a resistência à corrosão. O efeito do peróxido de hidrogênio no comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Hanks resultou em espessamento da camada de óxido, promovendo dessa forma uma melhor incorporação de compostos do meio de ensaio. Essa proposição é apoiada nos resultados de XPS obtidos com amostras da liga Ti-13Nb-13Zr que foram submetidas a pré-tratamentos em meio de cultura (MEM) e solução de Hanks, com e sem peróxido de hidrogênio. Esses resultados mostraram uma maior incorporação de

compostos de cálcio e fósforo nas amostras que foram tratadas em peróxido, sendo que a causa provável para isso seria a formação de uma camada porosa mais espessa nas amostras tratadas em soluções que continham o peróxido.

Segundo a literatura [78], fosfato e cálcio originários do meio podem se depositar na superfície de ligas titânio e formar compostos de fosfato de cálcio, por exemplo, apatita¹, que têm uma composição próxima da apresentada pelo osso [59,80,100]. Essa propriedade pode ser uma das causas da biocompatibilidade do titânio. Portanto, pré-tratamento com peróxido de hidrogênio em meios ricos em fosfato e cálcio, se apresenta como uma boa opção para promover o crescimento da camada porosa e, com isso, obter maior deposição desses compostos. Pan *et al.* [77] utilizando esse tipo de pré-tratamento, relatou que ocorreu maior incorporação de compostos de fosfato de cálcio em amostras de titânio tratadas em meio de cultura com H₂O₂ do que em meio de cultura sem H₂O₂. Segundo esses autores [77] um modelo para a interface de implante de titânio e tecidos biológicos pode ser descrito como uma interface com uma gradual transição do titânio para um óxido de titânio e uma camada de fosfato de cálcio adsorvida.

Os resultados de XPS fornecidos por dois laboratórios independentes mostraram que o principal óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr foi TiO₂ com algumas contribuições de óxidos de nióbio e zircônio. A análise fornecida pela *UniS* identificou que o pico Ti2p contém contribuições de titânio metálico e dos óxidos TiO, Ti₂O₃ e TiO₂ e que a concentração desses compostos foi dependente do pré-tratamento. Entretanto, notou-se uma predominância do TiO₂ em todas as amostras, com exceção das amostras que foram submetidas ao pré-tratamento em meio de cultura com a adição de peróxido de hidrogênio. Essas últimas amostras apresentaram Ti₂O₃ como sendo o óxido mais abundante. Vários autores [33] têm mostrado que o óxido formado espontaneamente na superfície de ligas de titânio também é predominantemente constituído de TiO₂ e contém uma pequena quantidade de TiO e Ti₂O₃ próximo à interface interna metal/óxido, além de outros óxidos dos elementos de liga. Nos resultados obtidos pela UFSCar foram identificados apenas o TiO₂, como o óxido de titânio, além de ZrO₂, NbO e Nb₂O₅. Davidson *et al.* [18] observou, utilizando

1 - Apatita – Mineral do grupo dos fosfatos com as variantes hidroxiapatita, fluorapatita e cloroapatita, assim nomeados por causa das altas concentrações de íons hidróxido (OH⁻), fluoreto (F⁻) e cloreto (Cl⁻). Sua fórmula geral é Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl).

XPS que o filme de óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr é constituído de TiO_2 , TiO , Nb_2O_5 e ZrO_2 .

Os resultados obtidos nos dois laboratórios com as amostras tratadas em meio de cultura produziram resultados equivalentes com relação à incorporação de compostos de fosfato e cálcio. Nota-se, que tanto cálcio como fósforo estão presentes nos filmes formados nas amostras imersas em MEM, entretanto suas concentrações são maiores nas amostras que foram imersas em MEM + H_2O_2 . Segundo a literatura [78] a relação Ca/P no filme de óxido de amostras de titânio tratadas em meio de cultura com H_2O_2 varia ao longo do filme de óxido. Alguns autores [78] obtiveram, variando o ângulo de incidência de 90° para 45° e 30° relações Ca/P de 1,14; 1,67 e 4,20, respectivamente. Esses resultados sugerem que em determinada profundidade a relação Ca/P excede a relação apresentada pela hidroxiapatita.

7 – CONCLUSÕES

1 – As curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo e as baixas densidades de corrente i_{corr} (ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou inferiores) estimadas das curvas de polarização potenciodinâmica indicaram comportamento passivo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução 0,9 % (massa), de NaCl solução de Hanks e meio de cultura (MEM) nas duas temperatura adotadas, 25 °C e 37 °C.

2 – As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que o comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de NaCl 0,9%(massa), em solução de Hanks e meio de cultura (MEM) é pouco influenciado pela alteração na temperatura de 25 °C para 37 °C. Entretanto, os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e simulação mostraram que o filme de óxido formado a 37 °C é mais espesso e protetor que a 25 °C.

3 – O eletrólito tem influência no comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr, principalmente quando são comparados os meios de NaCl e de Hanks com o meio de cultura (MEM). Neste último meio, o filme de óxido apresenta menor resistência do que nos outros dois meios, provavelmente devido à maior complexidade do MEM. Isso sugere que componentes tais como aminoácidos, vitaminas e sais inorgânicos, presentes no MEM, podem contribuir para a formação de uma camada menos protetora. Os aumentos de corrente em potenciais de aproximadamente 1300 mV (ECS) foram também afetados pelo meio, sendo mais intensos no MEM em relação aos outros dois eletrólitos.

4 – Os resultados de EIE indicaram alta resistência à corrosão para os materiais testados em meio de cloreto de sódio, em solução de Hanks e meio de cultura (MEM), apoiando os resultados obtidos pelas outras técnicas usadas. Os altos valores de resistência da camada barreira em comparação à camada porosa, que foram obtidos por meio da simulação dos espectros de impedância, indicam que a proteção à corrosão é predominantemente fornecida pela camada barreira.

5 – Os ensaios de EIE em solução de Hanks contendo H_2O_2 mostraram que com o tempo ocorre diminuição significativa das características protetoras do óxido, embora a característica protetora possa ser recuperada em caso de consumo de H_2O_2 e ausência de reposição. Esses resultados justificam, pelo menos parcialmente, a diferença normalmente observada entre resultados de ensaios *in vitro* e *in vivo*, e explicam a ocorrência de íons metálicos nas vizinhas de implantes devido a processos de corrosão.

6 – Os resultados de XPS mostraram que o principal óxido formado na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr foi o TiO_2 , na maioria das condições de ensaio, embora óxidos de nióbio e zircônio em baixas quantidades tenham sido detectados. Contribuições de titânio metálico e dos óxidos TiO e Ti_2O_3 foram também observadas e a concentração desses compostos foi dependente do pré-tratamento. Em meio de MEM com H_2O_2 , excepcionalmente, ocorreu a predominância do Ti_2O_3 .

7 – Ensaios de XPS mostraram que o pré-tratamento em MEM com H_2O_2 e polarização potencioestática neste mesmo meio auxiliam na incorporação de íons minerais (Ca e P), em virtude de espessamento da camada de óxido porosa, entretanto, a imersão em MEM com peróxido é mais eficiente do que a polarização. A incorporação destes íons causa a formação de camada de hidroxiapatita a qual favorece a osseointegração.

8 – As ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V não são citotóxicas.

9 – Espectroscopia de impedância eletroquímica se apresentou como uma poderosa ferramenta para avaliar e acompanhar o comportamento eletroquímico das ligas de titânio estudadas, mostrando-se mais sensível do que as curvas de polarização para

este fim, e permitindo detectar pequenas variações no comportamento e na resistência à corrosão de materiais passivos, como ligas de titânio.

10 – A avaliação do comportamento eletroquímico da ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em solução de Hanks com ensaio de longa duração mostrou que essas três ligas apresentam comportamentos similares e elevada resistência à corrosão nesse meio de ensaio.

11 – A comparação do comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr obtida em laboratório nacional, com o das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V e do Ti-cp, estes últimos, materiais consagrados comercialmente para uso como biomateriais e o ensaio de citotoxicidade mostraram que a liga Ti-13Nb-13Zr, estudada, apresenta propriedades que permitem que seja utilizada para aplicações biomédicas.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Avaliar o efeito do acabamento superficial e de tratamentos químicos em soluções alcalinas, na incorporação de compostos de Ca e P em filmes de óxido crescidos em Ti-13Nb-13Zr e comparação com o tratamento em peróxido de hidrogênio.

2 – Investigar o efeito da adição de proteínas ao meio de cultura na resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, aumentando ainda mais a complexidade do meio. Proteínas podem interagir com a superfície da liga afetando o comportamento eletroquímico da mesma.

3 – Otimizar tratamentos de superfície para crescimento de filmes de óxido e incorporação de compostos de Ca e P na liga Ti-13Nb-13Zr. Avaliar a influência desses tratamentos na resistência à corrosão, utilizando técnicas eletroquímicas, e na biocompatibilidade e osseointegração usando ensaios de citotoxicidade e ensaios *in vivo*, respectivamente.

4 – Estudar o filme de óxido superficial na liga Ti-13Nb-13Zr por PIXE (*Proton induced X-ray emission*).

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Oliveira V.M., Aguiar M.R., Nunes C.A., Caram R. Obtenção da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em próteses ortopédicas. In: 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM, v. 6, p.173-188, 01-04 agosto, 1995, São Paulo. **Anais ...São Paulo, 1995.**
- [2] – Boschi A. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? In: 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM, v.6, p.43-53, 01-04 agosto, 1995, São Paulo. **Anais ...São Paulo, 1995.**
- [3] – Tritschler B., Forest B., Rieu J. Fretting corrosion of materials for orthopaedic implants: a study of a metal/polymer contact in an artificial physiological medium. **Tribology International**, v. 32, p.587-596, 1999.
- [4] – Oliveira V.M., Bertazzoli R., Caram R. Análise microestrutural e resistência à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb empregada em implantes ortopédicos. In: 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM. v.6, p.189-204, 01-04 agosto, 1995, São Paulo. **Anais ...São Paulo, 1995.**
- [5] – Van Noort R. Review - Titanium: the implant material of today. **Journal Materials Science**, v.22, p.3801-3811, 1987.
- [6] – Long M., Rack H.J. Review Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, p.1621-1639, 1998.
- [7] – Akahori T., Niinomi M. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. **Materials Science and Engineering A**, v.243, n.1/2, p.237-243, 1998.
- [8] – Rupp F., Geis-Gerstorfer J., Geckeler K.E. Dental Implant Materials: Surface modification and Interface phenomena. **Advanced Materials**, v.8 n.3, p.254-257, 1996.
- [9] – Valente M.C. **Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial.** 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [10] – Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v.213, p.134-137, 1996.

- [11] – Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science an introduction to materials in medicine, San Diego, Academic Press, 1992.
- [12] – Schutz R.W., Thomas D.E. Corrosion of titanium and titanium alloys, Metal Handbook, 9th Metals Park, Ohio: ASM International. **Corrosion**, v.13, p.669-706. 1978.
- [13] – Semlitsch M.F., Weber H., Streicher R.M., Schön R. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. **Biomaterials**, v.13, n.11, 1992.
- [14] – Okazaki Y., Rao S., Tateishi T., Ito Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science Engineering A**, v.243, p.250-256, 1998.
- [15] – Okazaki Y., Ito Y., Kyo K., Tateishi T. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. **Materials Science and Engineering A**, v.213, p.138-147, 1996.
- [16] – Rao S., Okazaki Y., Tateishi T., Ushida T., Ito Y. Cytocompatibility of new alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3-E1 cells. **Materials Science Engineering C**, v.4, p.311-314, 1997.
- [17] – Geetha M., Singh A.K., Muraleedhran K., Gogia A.K., Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr. **Journal of Alloys and Compounds**, v.329, p.264-271, 2001.
- [18] – Davidson J.A., Mishra A.K., Kovacs P., Poggie R.A. New surface-hardened low-modulus corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloys for total hip arthroplasty. **Bio-medical Materials and Engineering**, v. 4, n.3, p.231-243, 1994.
- [19] – Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.231-236, 1998.
- [20] – ASTM F1295-97a, Standard specification for wrought Titanium-6 Aluminium-7 Niobium alloy for surgical implant applications [UNS R56700].
- [21] – Ho W.F., Ju C.P., Chern-Lin J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v.20, p.2115-2122, 1999.
- [22] – ASTM F 1713-96, Standard specification for wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium alloy for surgical implant applications.
- [23] – Song Y., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T., Guo Z.X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science e Engineering A260**, p.269-274, 1999.
- [24] – Khan M.A. Williams R.L., Williams D.F. The corrosion behaviour of T-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v.20, p.631-637, 1999.
- [25] – Bundy K.J. *In Vivo*, In: Baboian, R. **Corrosion Tests and Standards: Application**, Philadelphia, PA: ASTM, p. 411-418, c 1995.

- [26] - http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/Balanco_Mineral2001/balancomineral2001.htm >. Acesso em: 10 out/2005.
- [27] – Flower H.M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. **Materials Science Technology**, v.6, p.1082-1092, 1990.
- [28] – Weiss I., Semiatin S.L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – An overview. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.46-65, 1998.
- [29] – Birch J.R., Burleigh T.D. Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodising, or thermal oxidizing. **Corrosion**, v. 56, n.12, p.1233-1241, 2000.
- [30] – Sittig C., Textor M., Spencer N.D., Wieland M., Vallotton P-H. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.10, p.35-46, 1999.
- [31] – Schutz R.W. Titanium In: Baboian, R. **Corrosion Tests and Standards: Application**, Philadelphia, PA: ASTM, p. 493-506, 1995.
- [32] – Yu S.Y., Scully, J.R. Corrosion and passivity of Ti-13%Nb-13%Zr in comparison to other biomedical implant alloys. **Corrosion**, v. 53 n.12, p. 965-976, 1997.
- [33] – Milosev I., Metikos-Hukovic M., Strehblow H–H. Passive film on orthopaedic TiAlV formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. **Biomaterials**, v. 21 p. 2103-2113, 2000.
- [34] – Ohtsuka T., Otsuki T. The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic films. **Corrosion Science**, v.40, n.6, p.951-958, 1998.
- [35] – Schmitd A.M., Azambuja D.S., Martini E.M.A. Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution. **Corrosion Science**, artigo in press, 2005.
- [36] – Azumi K., Seo M., Changes in electrochemical properties of the anodic oxide film formed on titanium during potential sweep. **Corrosion Science**, v.43, p.533-546, 2001.
- [37] – Pourbaix M., Atlas Electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE Pub. Houston, TX, p. 213-222, 1974.
- [38] – Bloyce A., Qi P.Y., Dong H., Bell T. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v.107, p.125-132, 1998.
- [39] – Shibata T., Zhu Y-C. The effect of film formation conditions temperature on the growth of anodic oxide film on titanium. **Corrosion Science**, v.37. n.2, p.253-270, 1995.

- [40] – Contu F., Elsener B., Böhni H. Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulphate by electrochemical impedance spectroscopy II Coarsely sandblasted samples. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.67, p.246-254, 2003.
- [41] – Mustafa K., Pan J., Wroblewski J., Leygraf C., Arvidson K. Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of titanium surfaces cultured with osteoblast-like cells derived from human mandibular bone. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.59, p.655-664, 2002.
- [42] – Aziz-Kerrzo M., Conroy G.K., Fenelon A.M., Farrell S.T., Breslin C.B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. **Biomaterials**, v.22, p.1531-1539, 2001.
- [43] – Schmidt A.M, Azambuja D.S., Effect of fluoride on Ti-6Al-4V alloy passivation in lactated ringer's serum. **Materials Research**, v.6, n.2, p.227-231, 2003.
- [44] – González J.E.G., Mirza-Rosca J.C. Study of the corrosion behaviour of titanium of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.471, p.109-115, 1999.
- [45] – Lavos-Valereto I.C, Woly nec S, Ramires I, Guastaldi A.C, Costa I. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant on implant Ti-6Al-7Nb Alloy in Hanks' solution. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.15, p.55-59, 2004.
- [46] – Khan M.A., Williams, R.L., Williams, D.F. Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. **Biomaterials**, v.20, p.765-772, 1999.
- [47] – Cabrini M., Cigada A., Rondelli G., Vicentini B. Effect of different surface finishing and hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti-6Al-4V alloy in simulated physiological solution. **Biomaterials**, v.18, p.783-787, 1997.
- [48] – Hukovic M.M., Tkalcec E., Kwokal A., Piljac J. An in vitro study Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.165, p.40-50, 2003.
- [49] – Sepulveda P., Binner J.G.P., Rogero, S.O., Higa O.Z., Bressiani J.C. Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting of foams and cytotoxic evaluation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.50, p. 27-34, 2000.
- [50] – Lavos-Valereto I.C., Costa I., Woly nec S. The electrochemical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in Hanks' solution. **Journal of Biomedical Material Research**, v.63, n.5, p.664-670, 2002.
- [51] – Souto M.R, Laz M.M, Reis R.L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Biomaterials**, v.24, p.4213-4221, 2003.

- [52] – Baltat-Bazia A., Celati N., Keddami M., Takenouti H., Wiart R. Electrochemical impedance spectroscopy and electron microscopies applied to the structure of anodic oxide layers on pure aluminum, **Materials Science Forum**, v.111-112, p.359-368, 1992.
- [53] – Pan J., Thierry D., Leygraf C. 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.
- [54] – Lavos-Valereto I.C., Wolyneć S., Deboni M.C.Z, König, B.Jr. *In vitro* and *in vivo* biocompatibility testing of Ti-6Al-7Nb alloys with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.58, p.727-733, 2001.
- [55] – Aragon P.J., Hulbert S.F. Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.6, p.155-164, 1972.
- [56] – Hiromoto S., Noda K., Hanawa T. Development of electrolytic cell with cell-culture for metallic biomaterials. **Corrosion Science**, v.44, p.955-965, 2002.
- [57] – Hiromoto S., Noda K., Hanawa T. Electrochemical properties of an interface titanium and fibroblasts L929. **Electrochimica Acta**, v.48, p.387-396, 2002.
- [58] – Serro A.P., Fernandes A.C., Saramago B., Lima J., Barbosa M.A. Apatite deposition on titanium surfaces – the role of albumin adsorption. **Biomaterials**, v.18, p.963-968, 1999.
- [59] – Serro A.P.V.A., Fernandes A.C., Saramago B.J.V. The influence of proteins on calcium phosphate deposition over titanium implants studied by dynamic contact angle analyses and XPS. **Colloids and Surface B**, v.10, p.95-104, 1997.
- [60] – Assis S.L., Rogero. S.O., Padilha A.F., Costa I. In vitro corrosion resistance of a superferritic stainless steel in Hanks' solution, In: 17th International Congress of Mechanical Engineering, São Paulo. Proceedings of COBEM 2003, p.1-7, 2003.
- [61] – Assis S.L., Rogero. S.O., Antunes R.A., Padilha A.F., Costa I., A comparative study of the *In vitro* corrosion behavior and cytotoxicity of a superferritic stainless steel, a Ti-13Nb-13Zr alloy, and an austenitic stainless steel in Hanks' solution. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.73B, p.109-116, 2005.
- [62] – Assis S.L., Wolyneć S., Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v.51, 8/9, p.1815-1819, 2006.
- [63] – Rogero S.O., Higa O.Z., Saiki M., Correa O.V., Costa I., Cytotoxicity due to corrosion of ear piercing studs. **Toxicology in vitro**, v.14, p.497-504, 1999.
- [64] – Saiki M., Rogero S.O., Costa I., Correa O.V., Higa O.Z., Neutron activation analysis of corrosion products from gold coated ear piercing studs. **Radiation Physics and Chemistry**, v.55, p.753-756, 1999.

- [65] – Guedes e Silva C.C., Higa O.Z., Bressiani J.C., Cytotoxic evaluation of silicon nitrided-bases ceramics. **Materials Science and Engineering C**, v.24, p.643-646, 2004.
- [66] – Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F., In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, v.17, p.2117-2126, 1996.
- [67] – López M.F., Gutiérrez A., Jiménez J.A. Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials. **Surface Science**, 482-485, p. 301-305, 2001.
- [68] – López M.F., Gutiérrez A., Jiménez J.A. In vitro behaviour of titanium alloys without vanadium. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1359-1364, 2002.
- [69] – Hanawa T. *In vivo* metallic biomaterials and surface modification. **Material Science and Engineering A**, v.267, p.260-266, 1999.
- [70] – Koike M., Fujii H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. **Biomaterials**, v.22, p.2931-2936, 2001.
- [71] – Hsu R. W-W, Yang C-C, Huang C-A, Chen Y-S. Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques. **Materials Chemistry and Physics**, v.86, p.269-278, 2004.
- [72] – Hanawa T. Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. **Science and Technology Advanced Materials**, v.3: p.289-295, 2002.
- [73] – Hodgson A.W.E., Mueller Y., Forster D., Virtanen S. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. **Electrochimica Acta**, v.47, p.1943-1923, 2002.
- [74] – Campestrini P., Westing Van E.P.M., Wit de J.H.W., Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v.46, p.2631-2647, 2001.
- [75] – Bonora P.L., Deflorian F., Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v.41, p.1073-1082, 1996.
- [76] – Palomino L.E.M. **Caracterização microestrutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, utilizada na indústria aeronáutica, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável.** 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [77] – Pan J., Thierry D., Leygraf C. Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.30, p.393-402, 1996.
- [78] – Pan J., Liao H., Leygraf C., Thierry D., Li J. Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.40, p.244-256, 1998.

[79] – García-Alonso M.C., Saldaña L., Vallés G., González-Carrasco González-Cabrero J.L., Martínez M.E., Gil-Garay E., Munera L. *In vitro* corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy. ***Biomaterials***, v.24, p.19-26, 2003.

[80] – Wang. C.X., Wang M., Zhou X., Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study. ***Biomaterials***, v.24, p.3069-3077, 2003.

[81] – Contu F., Elsener B., Böhni H. Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulphate by electrochemical impedance spectroscopy. I. Mechanically polished samples. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v.62, p.412-421, 2002.

[82] – Wang C.X., Wang M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the nucleation and growth of apatite on chemically treated pure titanium. ***Materials Letters***, v.54, p.30-36, 2002.

[83] – Kolman D.G., Scully J.R. Electrochemistry and passivity of Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn β -titanium alloy in ambient temperature aqueous chloride solutions. ***Journal of the Electrochemical Society***, v.141, n.10, p.2633-2641, 1994.

[84] – Yu S.Y., Brodrick C.W., Ryan M.P. Scully J.R. 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.

[85] – Kolman D.G., Scully J.R. Electrochemistry and Passivity of a Ti-15Mo-3Nb-3Al beta-titanium alloy in ambient temperature aqueous chloride solutions. ***Journal of the Electrochemical Society***, v.140, v.10, p 2771-2779, 1993.

[86] – Fonseca C., Barbosa M.A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy. ***Corrosion Science***, v.43, p.547-559, 2001.

[87] – Pan J., Thierry D., Leygraf. C, Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial applications with respect to the effect of hydrogen peroxide. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v.28, p.113-122, 1994.

[88] – Montague A., Merrit K., Brown S., Payer J. Effect of Ca and H₂O₂ added to RPMI on fretting corrosion of Ti6Al4. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v.32, p.519-526, 1996.

[89] – Beringer J.P., Orme C.A., Gilbert J.L. Effect of hydrogen peroxide on titanium surfaces: In situ imaging and step-polarization impedance spectroscopy of commercially pure titanium and titanium, 6-aluminium, 4-vanadium. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v.67A, p.702-712, 2003.

- [90] – Ektessabi AM, Otsuka T, Tsuboi Y, Horino Y, Mokuno Y, Fujji K, Albrektsson T., Sennerby L, Johansson C. Preliminary experimental results on mapping of the elemental distribution of the organic tissues surrounding titanium-alloy implants. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.109/110, p.278-283, 1996
- [91] – Oudadesse H, Guibert G, Chassot E, Irigaray J.L, Terver S, Vanneuville G, Tessier Y, Sauvage T, Blondiaux G. Study by PIXE method of trace elements transferred from prostheses to soft tissues and organs. **Nuclear Instruments and Method in Physics Research B**, v.190, p.445-448, 2002.
- [92] – Tsuboi Y, Ektessabi A M, Sennerby L, Albrektsson T, Otsuka T, Izuka T, Johansson C, Wennerberg A. *In vivo* measurement of titanium release by PIXE. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.109/110, p.345-349, 1996.
- [93] – Tengvall P., Elwing H., Sjöqvist L. Lundström I., Bjursten, L.M. Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium. **Biomaterials**, v.10, p.118-120, 1989.
- [94] – Tengvall P., Lundström I., Sjöqvist L., Elwing H., Bjursten, L.M. Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants. **Biomaterials**, v.10, p.166-175, 1989.
- [95] – Assis S.L., Costa I., The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy in Hanks' solution, 3rd International Symposium on Advanced Biomaterials/Biomechanics – ISAB²-2005, April 3-6, Montreal, Qc, Canada, 2005.
- [96] – Been J., Tromans D. Titanium corrosion in alkaline hydrogen peroxide, **Corrosion**, v 56, n.8, p.809-818, 2000.
- [97] – Ducheyne P., Willems G. Martens M., Helsen J. In vivo metal-ion release from porous titanium-fiber material. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.18, p.293-308, 1984.
- [98] – Oh H-J, Lee J-H, Jeong Y., Kim Y-J., Chi C-S. Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method. **Surface and Coatings Technology**, v.198, p.247-252, 2005.
- [99] – Takadama H., Kim H-M., Kokubo T., Nakamura T. XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.2, p.389-396, 2001.
- [100] – Ng B.S., Annergren I., Soutar A.M., Khor K.A. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. **Biomaterials**; v.26, p.1087-95, 2005.
- [101] – Ramires I., Guastaldi A.C. Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. **Química Nova**, v.25, n.1, p.10-14, 2002.

- [102] – Huang Y.Z., Blackwood D.J. Characterisation of titanium oxide film grown in 0,9% NaCl at different sweep rates. *Electrochimica Acta*, v.51, n.6, p.1099-1107, 2005.
- [103] – Pouilleau J., Devilliers D., Garrido F., Durand-Vidal S. Mahé E. Structure and composition of passive titanium oxide films. *Materials Science and Engineering B*, v.47, p.235-243, 1997.
- [104] – Marino C.E.B., Nascente P.A.P., Biaggio S.R., Rocha-Filho R. C., Bocchi N. XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. *Thin Solids Films*, v.468, p.109-112, 2004.
- [105] – Hanawa T., Ota M. Characterisation of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS. *Applied Surfaces Science*, v.55, p.269-276, 1992.
- [106] – Niinomi M., Kuroda D., Fukunaga K., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T., Suzuki A., Corrosion wear fracture of new α -type biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.263, p193-199, 1999.
- [107] – Zitter H., Plenk Jr H. The electrochemical behaviour of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.21, p.881-896, 1987.
- [108] – Rogero S.O., Lugão A.B., Ikeda T.I., Cruz A.S. Teste in vitro de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials Research*, v.6, n.3, p.317-320, 2003.
- [109] – Yamamoto A., Honma R., Sumita M. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. *Journal of Biomedical Material Research*, v.39, p.331-340, 1998.
- [110] – Yamamoto A., Honma R., Tanaka A., Sumita M. Generic tendency of metal salt cytotoxicity for six cell lines. *Journal of Biomedical Materials Research* v. v.47, n.3, p.396-403, 1999.
- [111] – Schneider S.G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial.** 2001, Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [112] – ASTM F136-98, Standard specification for wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) alloy (UNS R56401) for surgical implant applications.
- [113] – ASTM F67-00 Standard specification for unalloyed, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS 50550, UNS R50700).
- [114] – GiCo BRL Products e Reference Guide, 2000-2001.
- [115] – Wolyneć, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo, EDUSP, 2003.

- [116] – Choubey A., Balasubramaniam B., Basau 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, p.288-294, 2004.
- [117] – Barltrop J.A., Owen T.C., 5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4,5-dimethylthiazolyl)-3-(4-sulfophenyl) tetrazolium, inner salt (MTS) and related analogs of 3-(4,5-dimethylthiazolyl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) reducing to purple water-soluble formazans as cell-viability indicators. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v.1, p.611-614, 1991.
- [118] - Nascente P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.228 p.145-150 2005.
- [119] – Wranglen G. Na introduction to corrosion and protection of metals, New York, Lonson, 1985.
- [120] – Cai Z., Nakajima H., Woldu M., Berglund A., Bergman M, Okabe T. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods. **Biomaterials**, v.20, p.183-190, 1999.
- [121] – Cai Z. Shafer T., Watanabe I. Nunn M. E, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. **Biomaterials**, v.24, p.213-218, 2003.
- [122] – Pan J., Leygraf C., Thierry D. Ektessabi A.M. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.35, p.309-318, 1997.