

Hariane de Almeida Risso Borges

***Efeito de enxaguatórios com e sem flúor
sobre a resistência à corrosão de liga
experimental Ti-10Mo***

Araçatuba – SP

2010



Hariane de Almeida Risso Borges

***Efeito de enxaguatórios com e sem flúor sobre a resistência à corrosão
de liga experimental Ti-10Mo***

Trabalho de Conclusão de Curso como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Bacharel em Odontologia da
Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Orientadora:

Profª Adj. Maria Cristina Rosifini Alves-Rezende

Araçatuba – SP

2010

Dedicatória

Dedicatória

Aos meus pais Antônio Marcos e Cláudia, meus irmãos Marcos, Haline e Stéfane, minha sobrinha Bianca, meus avós Maria do Céu e José Nelson, com amor, admiração e gratidão pela compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo da faculdade.

Agradecimentos

Agradecimentos

Agradeço primeiro a Deus, que me guiou nessa longa caminhada, aos meus amigos e familiares que sempre me encorajaram e a vocês meus pais, pois de vocês recebi o dom mais precioso do universo: a vida. Já por isso seria infinitamente grata. Mas vocês não se contentaram em presentear-me apenas com ela. Revestiram-me de amor, carinho e dedicação. Cultivaram na criança todos os valores que me transformou em adulta responsável, consciente. Abriram a porta do meu futuro com o estudo. Trabalharam, sacrificaram seus sonhos em favor dos meus, não foram apenas pais, mas amigos e companheiros, mesmo nas horas mais difíceis. Tantas foram às vezes que tomaram para vocês meus problemas, incentivando-me a prosseguir e a vocês meus irmãos sempre presentes. Agora é seguir em frente, buscar meus objetivos, o desconhecido chamado futuro. Seguirei com a certeza de que obstáculos virão, mas tenho Deus sempre comigo. Valeu a pena os dias de angústia, de cansaço, de tédio e exaustão, cada momento vívido nessa louca correria em busca de um sonho. Levarei comigo a certeza de que se quero sou capaz.

À minha orientadora Profa. Adjunto Maria Cristina Rosífini Alves Rezende, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação deste trabalho. Sempre com seu sorriso exuberante e bem disposta a me ajudar... assim confiei que no final dessa jornada tudo daria certo. Obrigada.

À universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Araçatuba - UNESP, Faculdade de Odontologia, pela oportunidade de formação e crescimento profissional. Incluindo todos os funcionários desta instituição e professores que me deram base para amar a Odontologia.

"O verdadeiro valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem. Por isto existem
momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis, pessoas
incomparáveis"

Fernando Pessoa.

Resumo

BORGES HAR, ALVES-REZENDE MCR. Efeito de enxaguatórios com e sem flúor sobre a resistência à corrosão de liga experimental Ti-10Mo. 2010. 63f.

(Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação). Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba.

RESUMO

Graças as suas excelentes propriedades, o titânio e suas ligas são largamente empregados na construção de próteses e implantes. Biocompatibilidade, alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão garantem sua popularidade na Odontologia. No entanto, ligas de titânio sofrem destruição e repassivação do filme de óxido formado após contato com o meio ou substâncias de trânsito bucal tornando-se susceptíveis à corrosão, reduzindo suas propriedades mecânicas ou comprometendo sua biocompatibilidade, potencial alergênico e desempenho clínico. Durante os últimos anos, colutórios bucais têm sido introduzidos como adjuntos na higiene bucal, particularmente em pacientes portadores de implantes dentários. A composição desses produtos exerce influência direta sobre o comportamento eletroquímico de ligas utilizadas em trabalhos clínicos odontológicos. O propósito deste trabalho foi avaliar o efeito de colutórios bucais com e sem flúor sobre a resistência à corrosão da liga experimental Ti-10Mo. Para tanto, cilindros com 30mm de superfície lateral e 5 mm de diâmetro foram montados em resina acrílica ativada quimicamente incolor acoplada a fio de cobre, de tal modo a se obter eletrodo de trabalho (n=30), os quais foram divididos em três grupos : GI (Controle) – solução fisiológica; GII –0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio e GIII – 0.12% diclonato de clorexidina .Medidas potenciodinâmicas foram realizadas em potenciostato PAR283 e célula de vidro convencional de parede dupla para termostatização.

Utilizou-se eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl sat e auxiliar espiral de platina. Quando comparados os grupos tratados, os resultados apontaram formação de camada de óxido mais espessa e menos porosa quando a liga foi submetida à ação de 0.12% diclonato de clorexidina. Concluiu-se que nos ensaios realizados em meio contendo 0.12% diclonato de clorexidina a liga apresentou maior resistência à corrosão.

Unitermos : ligas, titânio, higiene bucal

Abstract

BORGES HAR, ALVES-REZENDE MCR. **Effect of mouthrinses with and without fluoride on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy.** 2010. 63f. (Academic Paper). Araçatuba: Faculty of Dentistry – São Paulo State University.

ABSTRACT

Thanks to its excellent properties, titanium and its alloys are widely used in construction of prostheses and implants. Biocompatibility, high mechanical strength, low modulus of elasticity and corrosion resistance ensures its popularity in dentistry. However, titanium alloys suffer destruction and repassivation of the oxide film formed after contact with substances or transit through oral becoming susceptible to corrosion, reducing its mechanical properties or compromising its biocompatibility, allergenic potential and clinical performance. During recent years, oral mouthwashes have been introduced as adjuncts in oral hygiene, particularly in patients with dental implants. The composition of these products has a direct influence on the electrochemical behavior of alloys used in clinical dentistry. The purpose of this study was to evaluate the effect of oral mouthwashes with and without fluoride on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. Thus, cylinders with 30mm lateral and 5 mm in diameter were mounted on chemically activated resin colorless coupled to copper wire, so as to obtain the working electrode (n = 30) were divided into three groups : GI (Control) - saline solution, GII -0.5 g / l chloride cetilpiridíneo +0.05% sodium fluoride and GIII - 0.12% chlorhexidine diclonato. The potentiodynamic measurements were performed in cell and potentiostat PAR283 conventional glass double wall to thermostatization. We used the reference electrode Ag / AgCl, auxiliary spiral KCl sat and platinum. When comparing the treated groups, the results indicated the formation of oxide layer

thicker and less porous when the alloy was subjected to the action of 0.12% chlorhexidine diclonato. It was concluded that the studies performed in medium containing 0.12% chlorhexidine diclonato alloy showed greater corrosion resistance.

Descriptors: alloys, titanium, oral hygiene

Lista de Tabelas

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Propriedades e características do titânio</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 2 – Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3 – Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β quando comparadas às ligas $\alpha + \beta$.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4 – Curvas de polarização anódica para a liga Ti-10Mo nos grupos I, II e III.....</i>	<i>52</i>

Lista de Figuras

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Forno a arco voltaico utilizado para obtenção das ligas.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2 - Detalhe do cadinho de cobre refrigerado a água.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3 - Forno tubular empregado para tratamento térmico.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4 - Eletrodo de trabalho (corte transversal).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5 - Eletrodo de trabalho em vista lateral.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 6 - Célula convencional de vidro</i>	<i>46</i>
<i>Figura 7 - Potenciostato EG&G PAR 283.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 8: Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo para a liga Ti-10Mo.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 9: Curvas de polarização anódica para a liga Ti-10Mo nos grupos I, II e III.....</i>	<i>54</i>

Sumário

SUMÁRIO

<i>Introdução.....</i>	<i>21</i>
<i>Revisão da Literatura</i>	<i>27</i>
<i>Proposição.....</i>	<i>40</i>
<i>Material e Método</i>	<i>42</i>
<i>Resultados e Discussão.....</i>	<i>49</i>
<i>Conclusão.....</i>	<i>57</i>
<i>Referências.....</i>	<i>59</i>

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Graças as suas excelentes propriedades, o titânio e suas ligas são largamente empregados na construção de próteses e implantes. Biocompatibilidade, alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão garantem sua popularidade na Odontologia⁴.

As aplicações mais importantes do titânio em dispositivos médicos, cirúrgicos e dentários ocorreram como consequência de avanços tecnológicos alcançados em decorrência da Segunda Grande Guerra em setores associados a novos materiais e a processos de manufatura como consequência das rígidas exigências envolvidas pela indústria militar ^{2,4}.

Altamente reativo, o titânio é um metal que, em contato com parte por milhão de oxigênio ou água, forma óxido nas formas TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo esta última a forma mais comum. Esses óxidos formam uma película contínua e aderente, conferindo ao titânio grande resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade⁴.

Em razão de suas propriedades mecânicas, o uso de titânio comercialmente puro, antes restrito aos implantes dentários em áreas de baixos esforços mastigatórios, cedeu espaço às ligas de titânio, com excelente desempenho em áreas de elevados níveis de solicitação mecânica³.

O titânio é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, após o alumínio, ferro e magnésio, quase sempre encontrado em rochas ígneas e em sedimentos dela derivados. Algumas fontes minerais do titânio são a ilmenita (titanato ferroso, TiFeO_3), o rutilo (óxido de titânio) e o esfênio (também chamado titanita, silicato de titânio e cálcio). Trata-se de um metal de transição com camada de elétrons incompleta, o que permite a formação de solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20%. Alguns elementos que possuem raio atômico dentro da faixa de 0,85 a 1,15 do raio atômico de titânio formam solução sólida substitucional com elevada solubilidade na rede cristalina do mesmo. Elementos com valores inferiores em 0,59 ao raio atômico do titânio ocupam os interstícios da rede e possuem também considerável solubilidade nesse

metal. O elemento puro Ti e suas ligas reagem com diversos elementos intersticiais, como o oxigênio, o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, bem abaixo de sua temperatura de fusão. Em reações com outros elementos, o titânio pode formar solução sólida ou compostos intermetálicos com ligações metálicas, covalentes e iônicas. O titânio puro possui alta resistência mecânica (em temperatura ambiente, tem limite de resistência à tração de aproximadamente 400 MPa) e excelente resistência à corrosão em baixas temperaturas, sendo praticamente imune ao ar, meios marinhos e uma variedade de ambientes industriais⁷. A produção de titânio envolve níveis de complexidade elevados pela alta reatividade desse elemento com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o carbono. Como a presença de pequenas quantidades desses elementos intersticiais provoca quedas acentuadas na ductilidade e na tenacidade do titânio, a fusão do titânio sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos é inviável. Em geral, tal processamento é executado em atmosfera de argônio e em cadinhos de cobre submetidos à refrigeração por circulação de água²⁻⁴.

Uma liga de titânio comumente utilizada na fabricação de implantes é a liga Ti-6Al-4V, classificada como liga do tipo $\alpha+\beta$ e desenvolvida pela indústria aeronáutica e aeroespacial. Essa opção ocorreu principalmente em função da elevada disponibilidade dessa liga e também, em razão de sua alta resistência à corrosão e comportamento mecânico otimizado. Essa liga foi e ainda é o material baseado em titânio mais empregado como biomaterial. Porém, esse quadro está em franca mudança, à medida que diversos estudos sugerem que o vanádio e o alumínio podem ser tóxicos ao corpo humano. Enquanto o vanádio apresenta alta toxicidade e pode ser prejudicial ao sistema respiratório em decorrência da

formação de óxidos pouco estáveis, ao alumínio é atribuído distúrbios neurológicos, tais como distúrbios da fala e memória, mudanças na personalidade, problemas motores e a ocorrência do Mal de Alzheimer¹⁵. Outro agravante é que a liga Ti-6Al-4V exibe módulo de elasticidade ainda elevado em comparação com valores relativos a ossos corticais,. Atualmente, tais ligas estão sendo substituídas pelas ligas de titânio do tipo β , que além de serem concebidas a partir de elementos altamente biocompatíveis, exibem propriedades elásticas mais compatíveis com os ossos humanos. Alguns desses elementos usados na obtenção de ligas tipo β são o nióbio e molibdênio, que além de serem altamente biocompatíveis são produzidos no Brasil em alta escala^{3,4}.

No meio fisiológico altamente agressivo, existe uma constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas não a ponto de permitir que o material seja atacado. Os implantes dentários confeccionados em titânio podem sofrer destruição e repassivação do filme de óxido formado após sua implantação pela adsorção de proteínas contidas na saliva, substâncias presentes nos enxaguatórios bucais, cremes dentários e demais substâncias de trânsito bucal tornando-os susceptíveis à corrosão, reduzindo suas propriedades mecânicas^{4,33} ou comprometendo sua biocompatibilidade, potencial alergênico e desempenho clínico⁴.

A corrosão é um processo natural resultante da inerente tendência dos metais de reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos ou sais. A maior parte dos metais encontrados na natureza encontra-se combinada a outros elementos formando minérios, compostos estáveis tais como óxidos, sulfetos e silicatos. Durante o processo de extração e refino é adicionada uma quantidade de

energia ao minério para se extrair dele o metal contido, na forma, portanto, de um processo não-espontâneo sob o ponto de vista termodinâmico. O processo inverso (*corrosão*) é a transformação que leva o metal ao estado inicial combinado^{3,4}.

A passivação é o fenômeno de formação e aderência de uma camada de óxido na superfície do material metálico, na forma de filme estável, impedindo a continuidade do processo de oxidação (corrosão). O filme passivante confere à liga metálica resistência à corrosão, podendo ser mais ou menos resistente em diferentes ligas ou composições e, em diferentes meios. O rompimento desse filme permite a corrosão do metal ou da liga. Implantes dentários de titânio podem sofrer destruição do filme de óxido formado após sua implantação pela adsorção de proteínas contidas na saliva, enxaguatórios, cremes dentários e demais substâncias de trânsito bucal. Propriedades mecânicas, biocompatibilidade, potencial alergênico e desempenho clínico são severamente comprometidos^{3,4}.

A elevada resistência à corrosão do titânio e suas ligas em várias soluções, tais como saliva artificial e outros meios fisiológicos, se deve à formação de camada protetora de óxido sobre a superfície do implante^{2-4, 29}.

Nas últimas décadas houve um aumento significativo na utilização de géis dentais e enxaguatórios contendo flúor para prevenção da cárie dentária¹⁴.

Fluoretos são hostis a todos os metais reativos como o titânio e suas ligas, especialmente em meio ácido, causando a corrosão devido à destruição de sua passividade e perda de propriedades mecânicas^{4, 26}.

Alves³ estudaram a resistência à corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo em soro fisiológico fluoretado. Semelhante resposta eletroquímica foi obtida. Em soro

fisiológico naturalmente gaseificado, a taxa de corrosão foi controlada, principalmente, por processo de dissolução do complexo filme passivo formado.

Marassi²⁷ estudou a resistência à corrosão de ligas à base de titânio e tântalo em saliva artificial com diferentes pH e conteúdos de flúor e ácido láctico. Seus resultados apontaram os piores resultados em saliva ácida fluoretada.

Por outro lado, relativamente poucos estudos têm sido realizados para analisar a influência de colutórios fluoretados na resistência à corrosão de ligas à base de titânio contendo molibdênio em sua composição.

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DE LITERATURA

Em 1791, o reverendo, mineralogista e químico britânico William Gregor foi o primeiro a descobrir a existência do titânio. Quatro anos mais tarde, Martin Klaproth, um químico de Berlim, isolou o óxido desse metal. A história dos filhos de Urano e Gaia, os Titans da mitologia grega, inspirou Klaproth a nomear o novo elemento de titânio. Os Titans, odiados por seu pai, foram presos na crosta da terra

de maneira semelhante ao minério que é de difícil extração. Foram necessários mais de 100 anos para que Mathew Albert Hunter isolasse o metal em 1910, com teor de 99% pela redução de cloreto de titânio com sódio em um recipiente de aço^{22, 28}.

Em 1932, Wilhelm Justin Kroll ficou conhecido como pai do titânio ao produzir quantidades significativas desse elemento combinando TiCl_4 com cálcio. Após o início da Segunda Grande Guerra, já nos Estados Unidos e no Departamento de Minas demonstrou que o titânio poderia ser extraído comercialmente pela redução do TiCl_4 com magnésio. Este método ainda hoje é utilizado e é conhecido como processo Kroll de refino do titânio²⁴.

Após a Segunda Guerra, as ligas de titânio foram consideradas materiais importantes no desenvolvimento da engenharia aeronáutica. Em 1948, a Companhia DuPont foi a primeira a produzir comercialmente o material. Hoje a indústria aeroespacial é ainda a principal consumidora do titânio e de suas ligas, mas esse metal também é utilizado em outras áreas, tais como arquitetura, indústria química e medicina. As primeiras ligas, incluindo a clássica Ti-6Al-4V, foram desenvolvidas a partir dos anos 1940 nos Estados Unidos²⁴.

A produção de titânio envolve níveis de complexidade elevados pela alta reatividade desse elemento com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o carbono. Como a presença de pequenas quantidades desses elementos intersticiais provoca quedas acentuadas na ductilidade e na tenacidade do titânio, a fusão do titânio sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos é inviável. Em geral, tal processamento é executado em atmosfera de argônio e em cadinhos de cobre

submetidos à refrigeração por circulação de água. A Tabela 1 mostra as propriedades e características do titânio segundo Leyens, Peters²⁴.

Tabela 1 - Propriedades e características do titânio.

Propriedades e Características do Titânio	
Número Atômico	22
Peso Atômico	47.90
Parâmetros de rede	$a = 2,9504 \pm 0,0004 \text{ (Å)}$
Ti- α	$C = 4,6832 \pm 0,0004 \text{ (Å)}$
Ti- β	$a = 3,28 \pm 0,003 \text{ (Å)}$
Coefficiente de expansão térmica α (20°C)	$8,36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	14,99 W/mK
Calor específico	523 J/kgK
Resistência elétrica	$564,9 \cdot 10^{-9} \text{ } \Omega\text{m}$
Módulo de elasticidade α	115 Gpa
Módulo de cisalhamento α	44 Gpa
Razão de Poisson α	0,33
Densidade	4.45 g/cm^3
Ponto de Fusão	1.668°C

O titânio pode cristalizar-se de acordo com dois tipos de estruturas cristalinas e cada modificação é estável em uma faixa particular de temperatura. A completa transformação de uma estrutura cristalina para outra é chamada transformação alotrópica e a respectiva temperatura é chamada temperatura transus^{3,22,24}.

O titânio puro cristaliza-se em baixas temperaturas de acordo com a estrutura hexagonal compacta, denominada de fase α . Acima de $882,5^\circ\text{C}$ (temperatura β -transus), a estrutura cristalina estável é a cúbica de corpo centrado, chamada de fase β ²⁸.

A existência dessas duas diferentes estruturas cristalinas e da temperatura de transformação é de fundamental importância na metalurgia do titânio, uma vez

que formam as bases para a compreensão e modificação da variedade de propriedades das ligas de titânio ¹.

Em sistemas metálicos, a deformação elástica e plástica, bem como a difusão atômica estão intimamente relacionadas com a estrutura cristalina do material. No caso do titânio, a estrutura hexagonal compacta pode produzir anisotropia elástica. O módulo de Young dessa fase (fase α) varia de 145 GPa para um carregamento normal ao plano basal, para 100 GPa para o carregamento paralelo a este plano. De todos os arranjos atômicos possíveis existem três tipos mais comuns, que referem-se às estruturas HC, CCC e CFC. Geralmente, a facilidade de deformação plástica de materiais metálicos aumenta da estrutura hexagonal compacta (HC) para a cúbica de corpo centrado (CCC) e depois para a cúbica de face centrada (CFC) ^{3,30-32}.

Esse fenômeno explica o reduzido nível de deformação plástica do titânio tipo α em relação ao titânio tipo β . O número de sistemas de planos de escorregamento, que é equivalente à capacidade de movimentação de discordâncias na rede cristalina, é de apenas três para a estrutura hexagonal compacta e de doze para a estrutura cúbica de corpo centrado. O número de sistemas de planos de escorregamento é determinado pelo número de planos de escorregamento multiplicado pelas direções compactas nesses planos. Esses planos e direções com alta densidade atômica são energeticamente favoráveis à deformação plástica. Quanto mais denso o plano de escorregamento, mais fácil será a movimentação das discordâncias nele. Por essa razão, o plano de escorregamento da estrutura hexagonal compacta com densidade de átomos de 91% deveria ser superior ao plano de escorregamento da estrutura cúbica de corpo

centrado com densidade de 83%. Entretanto, a energia necessária para a deformação plástica é também diretamente dependente do comprimento da distância entre os planos de escorregamento. Para a estrutura HC, a distância mínima do plano de escorregamento corresponde a $b_{\min}=1$ a, enquanto para a estrutura CCC esta distância corresponde a $b_{\min}=0,87$ a, onde a é o parâmetro de rede correspondente a cada célula unitária. Isto favorece a estrutura CCC quanto à deformação plástica em relação à estrutura hexagonal. Para o titânio do tipo α , os parâmetros de rede são $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, com a razão $c/a = 1,587$. O parâmetro de rede para o titânio do tipo β à temperatura de 900°C é para alfa com valor de $0,332$ nm.

A adição de elementos intersticiais, como o carbono, o oxigênio ou o nitrogênio, na rede hexagonal ou a incorporação de átomos substitucionais de raio atômico menor do que o do titânio como o alumínio, causa um pequeno aumento na razão c/a do titânio do tipo α . De acordo com o critério von-Mises, pelo menos 5 sistemas independentes de planos de escorregamento são necessários para a deformação plástica homogênea de metais. De fato, o titânio α dificilmente sofre deformação plástica. A baixa ductilidade que é observada é resultado da deformação adicional dos sistemas de escorregamento secundários, assim como a possível maclação. Em relação à difusividade, o alto nível de empacotamento da estrutura HC resulta em baixa movimentação atômica por difusão quando comparada à estrutura CCC ^{3, 22}.

As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura. A temperatura de transformação em ligas de titânio é função do teor de elementos de liga, bem como

é fortemente influenciada pela presença de elementos intersticiais. Dependendo da influência sobre a temperatura β -transus o elemento de liga pode ser classificado como neutro, α -estabilizador ou β -estabilizador. Elementos que reduzem tal temperatura são definidos como β -estabilizadores, caso elevem a mesma são chamados de α -estabilizadores e finalmente, caso não alterem essa temperatura são classificados como neutros. Em adição, elementos β -estabilizadores podem ser classificados como β -isomorfos ou β -eutetóides, de acordo com a natureza do diagrama formado ^{3,25,34,35}.

Em equilíbrio, a composição química das ligas de titânio é a principal variável na determinação das propriedades das ligas e das frações volumétricas das fases α e β . A fase α é menos dúctil que a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β devido à capacidade limitada de deformação da estrutura cristalina hexagonal compacta, fase α . Por outro lado, a estrutura mais compacta da fase α resulta em difusividade atômica muito inferior ao da fase β ³.

Em termos de elementos de liga, os metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo Al e Ga) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são classificados como elementos α -estabilizadores. Metais como o Nb, V, Ta e Fe são classificados como elementos β -estabilizadores. Finalmente, os metais Zr e Sn são classificados como elementos neutros ³.

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (M_i) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Assim, as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção de fases à

temperatura ambiente, que são: ligas α , ligas near- α , ligas $\alpha+\beta$, ligas β -metaestável, ligas β ^{12,16,22}.

O grupo de ligas denominadas ligas α consiste em titânio de vários graus de pureza comercial e ligas α sob recozimento bem abaixo da temperatura β -transus contendo somente pequenas quantidades de fase β (2-5 % em volume) resultantes da adição de elementos β estabilizadores. (Lütjering, 1998). A fase β é útil não só no controle do tamanho de grão da fase α recristalizada como também na tolerância dessa liga ao hidrogênio. Essas ligas contêm também quantidades bem definidas de elementos que apresentam solubilidade limitada tal como o Fe, o V e o Mo ^{12,16,22}.

A tabela 2 descreve algumas ligas do tipo α , onde os graus de pureza apresentados foram definidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM). Para quatro diferentes graus de pureza do titânio comercialmente puro encontram-se diferentes teores de oxigênio presente. Essas quantidades variam de 0,18% em peso para o titânio de grau 1 até 0,40% em peso para o de grau 4. As duas ligas Ti-0,2Pd e Ti-0,3Mo-0,8Ni oferecem resistência à corrosão mais alta do que o Ti-CP. Suas designações mais comuns são Ti-CP grau 7 e Ti-CP grau 12, respectivamente e seus limites de quantidade de Fe e O são idênticos à liga Ti-CP grau 2. O mais importante e extensamente estudado diagrama de fase do titânio é o do sistema Ti-Al. Além das fases α e β existem algumas fases intermetálicas presentes como a α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ e TiAl₃. Dessas, apenas os compostos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl são relevantes atualmente, uma vez que os compostos TiAl₂ e TiAl₃ são extremamente frágeis ^{12,16,22}.

A resistência à fluência e à oxidação aumenta com o aumento da quantidade de alumínio nessas ligas, enquanto simultaneamente a ductilidade, a capacidade de deformação e a resistência à corrosão se deterioram. Conseqüentemente, deve haver um cuidado especial no desenvolvimento de ligas com altos teores de alumínio ¹¹⁻¹³.

Em geral, a literatura indica ^{2,3,4,11-13,16,22}, que esse teor não deve ultrapassar 9% em peso para que não haja precipitação da fase intermetálica Ti_3Al , responsável pela fragilização da liga. Em alguns casos, esse teor máximo de Al pode ser ultrapassado, principalmente quando se deseja obter algumas propriedades típicas dos compostos intermetálicos α_2-Ti_3Al e $\gamma-TiAl$.

Tabela 2 - Ligas de titânio do tipo α comercialmente utilizadas.

Designação	Composição (% peso)	T_β (°C)
Grau 1	Ti-CP (0,2Fe; 0,18O)	890
Grau 2	Ti-CP (0,3; 0,25°)	915
Grau 3	Ti-CP (0,3Fe; 0,35O)	920
Grau4	Ti-CP (0,5Fe; 0,40O)	950
Grau 7	Ti-0,2Pd	915
Grau 12	Ti-0,3Mo-0,8Ni	880
Ti-5-2,5	Ti-5Al-2,5Sn	1040
Ti-3-2,5	Ti-3Al-2,5V	935

Em alguns casos, esse teor máximo de Al pode ser ultrapassado, principalmente quando se deseja obter algumas propriedades típicas dos compostos intermetálicos α_2-Ti_3Al e $\gamma-TiAl$. A presença de elementos estabilizadores da fase α como soluto na matriz de titânio eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que mesmo que a liga seja resfriada no

campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha Mi/Mf à temperatura ambiente, sendo então, termodinamicamente instável, transformando-se em α ^{13, 16}.

A presença de elementos estabilizadores da fase α como soluto na matriz de titânio eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha Mi/Mf à temperatura ambiente, sendo então, termodinamicamente instável, transformando-se em α ¹³.

Por sua vez, as ligas de titânio do tipo near- α são ligas α que possuem pequenos teores elementos β estabilizadores. A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente, permitindo dessa maneira que transformação martensítica da fase β ocorra dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$ ¹³.

Esta classe de ligas é ideal para aplicações em altas temperaturas devido à combinação do excelente comportamento à fluência, próprio de ligas α , com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga desenvolvida para o uso em altas temperaturas. Outro exemplo é a liga Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, desenvolvida pela Titanium Metals Corporation (Timet). Na década de 70, adições da ordem de 0,1% em peso de Si melhoraram substancialmente o comportamento à fluência dessa última liga. As pesquisas indicaram que o Si poderia precipitar-se em altas temperaturas junto às discordâncias, impedindo o

deslocamento cruzado das mesmas e conseqüentemente, dificultando a deformação plástica. Desde então, todas as novas ligas de titânio para altas temperaturas possuem teores próximos a 0,5 % em peso de Si ^{13,16}.

As ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores⁸. Estas ligas são formuladas de tal forma que a fase α (hexagonal compacta) e a fase β (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidades de fase β entre 10 e 50% em volume¹².

Dentre todas as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada atualmente. Essa liga foi desenvolvida na década de 50 pelo Instituto de Tecnologia de Illinois, EUA. Devido à combinação de ótimas propriedades mecânicas essa liga foi largamente testada e estudada, inicialmente para uso na indústria aeroespacial. Outras ligas do tipo $\alpha+\beta$ foram desenvolvidas para terem alta resistência, como por exemplo a liga Ti-6Al-6V-2Sn e a Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si. Outras ligas como a Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si e a Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr foram desenvolvidas para aplicações em máquinas térmicas que operam em temperaturas acima dos 400°C ^{12,13}.

Quando o teor de elementos β -estabilizadores (β -isomorfos e β -eutetóides) é suficientemente elevado, a fase β não se transforma em martensita sob resfriamento rápido, o que resulta em uma liga constituída essencialmente pela fase β . Em condições de equilíbrio, as ligas β -metaestáveis podem apresentar fração volumétrica de fase α superior a 50%. Os elementos β -isomorfos mais freqüentemente utilizados em ligas de titânio são V, Mo, Nb, Ta. Concentrações suficientes desses elementos tornam possível a estabilização da fase β em

temperatura ambiente, de sorte que 35% em peso desse elemento de liga permite estabilizar completamente a fase β à temperatura ambiente, desde que um resfriamento rápido a partir do campo β seja imposto^{22,23}.

As ligas de titânio do tipo β correspondem à classe de ligas mais versáteis em relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Estas ligas incluem a β , β -metaestável e a $\alpha+\beta$ rica em fase β e são utilizadas na indústria aeroespacial, materiais esportivos, indústria automotiva e aplicações ortodônticas e ortopédicas, com grande sucesso graças ao desenvolvimento apropriado das condições de processamento. Otimizações sistemáticas entre o processamento termo-mecânico, a microestrutura e as propriedades resultantes aumentam significativamente a janela de processamento dessas ligas. Fora do equilíbrio, isto é, para altas taxas de resfriamento, a microestrutura final depende da composição química da liga e do processamento termomecânico^{25,35}. A tabela 3 mostra, segundo Leyens, Peters²⁴ algumas das vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β em relação às ligas $\alpha+\beta$. Para as ligas β , as fases metaestáveis possíveis são: a matriz β , a fase α e suas variantes e a fase ω atérmica ou isotérmica. Delvat et al.¹¹ estudaram as propriedades físicas e biológicas de ligas à base de Ti-Mo e Ti-Ta-Mo e concluíram que ambas apresentaram excelente ductilidade e citocompatibilidade.

Lee et al.²³ estudaram o comportamento mecânico da liga Ti-15 Mo-5 Zr-3 Al e observaram que a precipitação da fase alfa é responsável pela fratura por tensão.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens das ligas de titânio do tipo β quando comparadas às ligas $\alpha+\beta$.

Vantagens	Desvantagens
-----------	--------------

- alta razão resistência/densidade	- alta densidade
- baixo modulo de elasticidade	- absorção de impurezas intersticiais
- alta resistência, alta tenacidade	- propriedades ruins em altas temperaturas
- boa temperabilidade	- alto custo de produção
- baixa temperatura de forjamento	- problemas de segregação
- baixo custo de processamento mecânico (algumas ligas)	- alto retorno elástico
- conformável a frio (algumas ligas)	- instabilidades microestruturais
- tratável termicamente com facilidade	- baixa resistência à corrosão (algumas ligas)
- excelente resistência à corrosão (algumas ligas)	
- excelente resistência à combustão (algumas ligas)	

Shen et al.³² relataram que a adesão de *Streptococcus mutans* causa corrosão na superfície de ligas de titânio polidas mecanicamente ou eletroquimicamente.

Kumar & Narayanan²¹ determinaram o potencial de corrosão da liga Ti-15Mo em solução de cloreto de sódio 0.15M contendo íons flúor em concentrações variadas (190, 570, 1140 e 9500 ppm) utilizando polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e corrente cronoamperométrica. Concluíram que embora a liga tenha apresentado ativa dissolução, a porção exposta do implante dentário na cavidade bucal é tão pequena que, a pequena quantidade de íons de molibdênio liberada no meio bucal, não comprometem a aceitação biológica da liga.

Oliveira, Guastaldi³⁰ caracterizaram o comportamento eletroquímico de ligas de TiCp e TiMo (6-20%) em meio eletrolítico fisiológico simulado. Concluíram que a

adição de molibdênio ao titânio comercialmente puro aumenta as características de proteção do filme de óxido espontaneamente formado, sugerindo que esta associação permita o uso de material promissor na construção de dispositivos ortopédicos, uma vez que a estabilidade eletroquímica está diretamente associada com a biocompatibilidade, condição necessária à aplicação de um material em sítios biológicos.

Lee et al.²³ compararam as ligas Ti-15Mo-1Bi e Ti-6Al-4V em testes in vitro e in vivo e observaram maior osseointegração e menor efeito citotóxico na liga contendo molibdênio e bismuto.

Takemoto et al.³⁴ estudaram a influência do conteúdo de cromo na reação de superfície de ligas de TiCr imersas em solução salina contendo flúor. Seus resultados permitiram concluir que a presença do cromo aumentou a resistência à corrosão.

Zhang et al.³⁶ avaliando comparativamente a resistência à corrosão de ligas de TiAg e TiCp (comercialmente puro) por método de polarização potenciodinâmica concluíram que a adição de prata foi efetiva na redução da densidade da corrente de corrosão, aumentando o potencial de circuito aberto do titânio em ambiente de saliva artificial. A adição de íons flúor à solução reduziu severamente a resistência à corrosão das ligas de TiAg.

Proposição

3. PROPOSIÇÃO

O propósito deste trabalho é o estudo do efeito de enxaguatórios com e sem flúor sobre a resistência à corrosão de liga experimental Ti-10Mo.

Material e Método

4. MATERIAL E MÉTODO

➤ Obtenção da liga

As amostras (n=30) foram obtidas a partir do titânio comercialmente puro (grau 1) e molibdênio com o teor de molibdênio de 10%p. Após limpeza, os materiais foram pesados em balança analítica com a composição indicada e

fundidos em forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio), câmara e cadinho de cobre refrigerados com água(Figura 1).

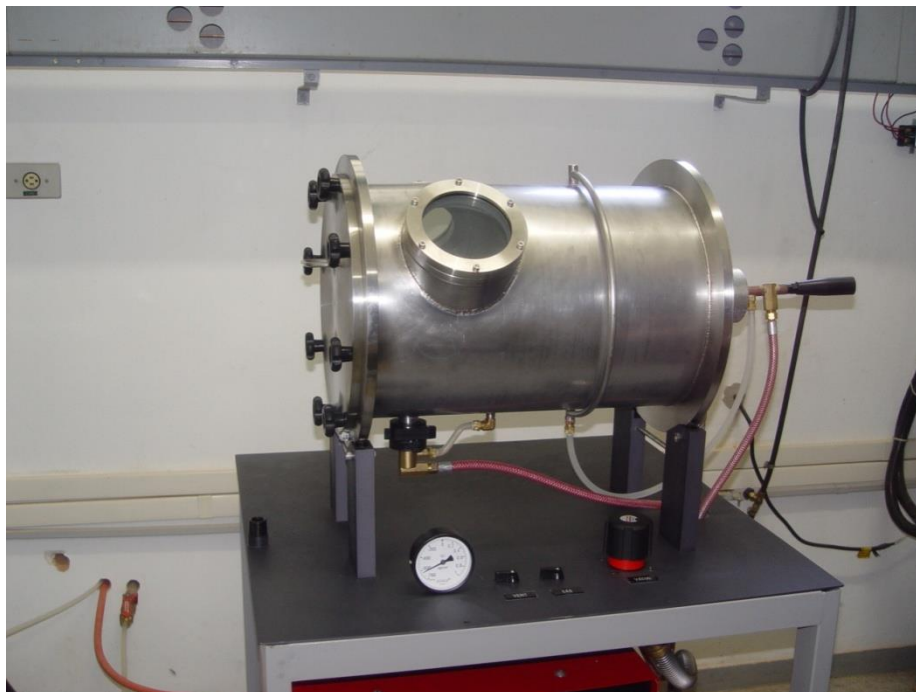


Figura 1 - Forno a arco voltaico utilizado para obtenção das ligas

O princípio de funcionamento deste equipamento é o mesmo utilizado na soldagem a arco voltaico, isto é o arco elétrico é o resultado da transformação de energia elétrica em calor. O forno a arco voltaico é formado por três componentes: anodo ou terminal negativo do arco; catodo ou terminal positivo do arco, e o plasma que é o meio do arco. Assim, o arco elétrico é definido como sendo o resultado da descarga elétrica entre dois eletrodos, sendo o catodo formado pelo eletrodo positivo e o anodo pelo negativo. A região entre estes eletrodos é o plasma, ou seja, a região que contém os gases ionizados. Os elétrons emitidos na região catódica passam pela coluna do arco na forma de íons e elétrons livres, e alcançam o anodo onde entregam a sua energia cinética em forma de calor.

Através da colisão mútua entre os íons e elétrons livres, o interior do arco podem atingir temperaturas bastante elevadas.

No equipamento utilizado, o eletrodo (catodo) é uma ponta de tungstênio, e o material é depositado no interior do cadinho de cobre, refrigerado a água, que funciona como anodo (Figura 2).



Figura 2 - Detalhe do cadinho de cobre refrigerado a água

A abertura do arco ocorre por meio do acionamento de pedal, o qual é ligado a fonte retificadora. O forno possui um fole, que além de flexível, é rosqueado, o que permite deslocamento linear do eletrodo sobre o material.

A sequência de operações para preparação pode ser resumida da seguinte forma³ :

- (a) Limpeza e pesagem dos elementos: após o corte dos materiais será realizada a limpeza do titânio e molibdênio em solução formada por 50ml de ácido sulfúrico

(H_2SO_4), 20ml de ácido fluorídrico (HF), 20ml de ácido nítrico (HNO_3) e 10ml de água destilada. Em seguida, os materiais serão pesados em balança de precisão (0,001g de resolução) de acordo com a composição escolhida. Esta etapa é muito importante e determinante para o sucesso da obtenção adequada da liga.

(b) Colocação dos materiais no cadinho após pesagem

➤ Tratamento Térmico da Liga

Após a fusão, os lingotes foram encapsulados a vácuo, em tubo de quartzo, para o tratamento térmico. Esse tratamento foi realizado em forno tubular (Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP), com aquecimento a 1100 °C por 24 horas, seguido de resfriamento rápido em água gelada (Figura 3).

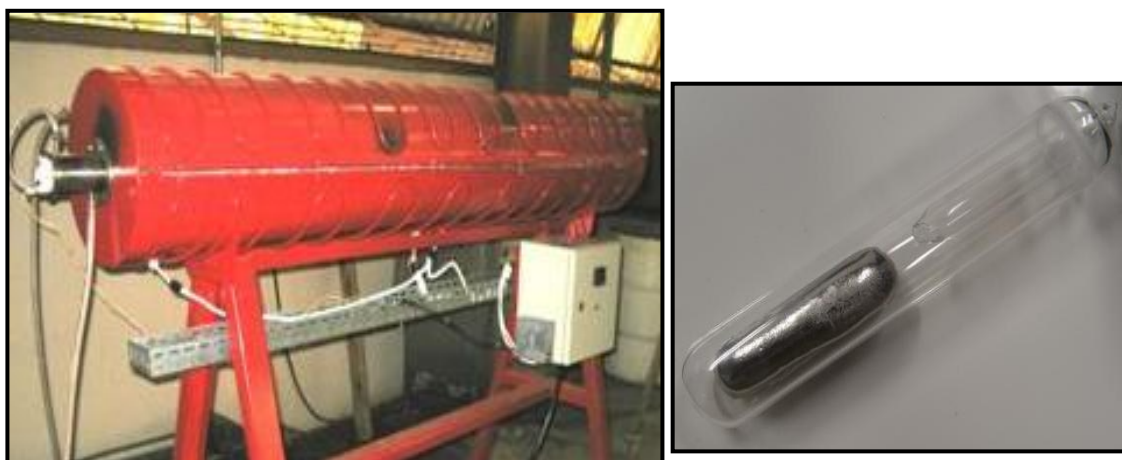


Figura 3 - Forno tubular empregado para tratamento térmico

➤ Análise da resistência à corrosão

Para avaliar a resistência a corrosão da liga os lingotes obtidos foram usinados na forma de cilindros com 30mm de superfície lateral e 5 mm de diâmetro, e montados

em resina acrílica ativada quimicamente incolor acoplada a fio de cobre, de tal modo a se obter o eletrodo de trabalho (Figuras 4 e 5). Foram confeccionados 5 espécimes para cada situação estudada. Em uma das extremidades do eletrodo de trabalho foi feito o contato elétrico através da fixação de fio de latão e tinta de prata.

A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $0,42 \text{ cm}^2$. Antes de iniciar cada medida eletroquímica os eletrodos de trabalho foram submetidos a pré-tratamento superficial com lixas d'água de granulação 80 a 1200 mesh em politriz STRUERS DP-10. O eletrólito utilizado foi solução de diclonato de clorexidina 0,12%. Nos ensaios, cerca de 250 mL da solução eram mantidos na célula de vidro (Figura 6) a temperatura de 37°C , controlada por banho termostatzado (Te-184,TECNAL).



Figura 4 - Eletrodo de trabalho (corte transversal)

Os estudos eletroquímicos foram realizados de acordo com a metodologia proposta por Alves et al. (2004). As curvas iniciais foram obtidas em potenciostato/galvanostato EG&G PAR 283 (Figura 7) .

Foi avaliada a resistência à corrosão sob efeito de colutórios com e sem flúor, de tal modo a se ter três grupos de análise:

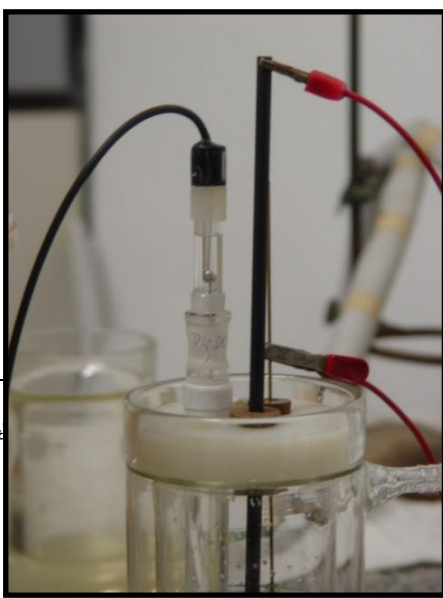
Grupo I (Controle): 10 espécimes de liga Ti-10Mo submetidos à ação de solução fisiológica ;

Grupo II: 10 espécimes de liga Ti-10Mo submetidos à ação de enxaguatório bucal à base de 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio;

Grupo III: 10 espécimes de liga Ti-10Mo submetidos à ação de enxaguatório bucal à base de 0.12% diclonato de clorexidina.



Figura 5 - Eletrodo de trabalho em vista lateral.



b

Figura 6 - Célula convencional de vidro (a e b)

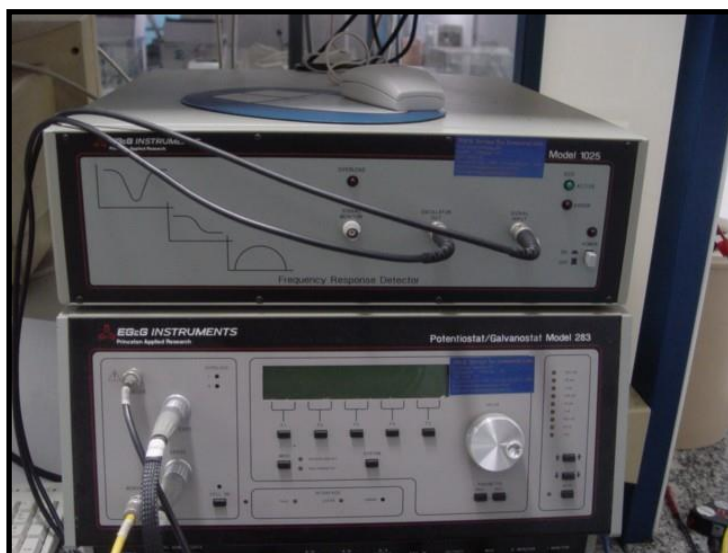


Figura 7 - Potenciostato EG&G PAR 283

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maioria das ligas metálicas utilizadas em Odontologia, ao serem submetidas às condições da cavidade bucal, sofre um processo lento e contínuo de corrosão, sendo que a resistência a esta corrosão constitui um critério primordial para a utilização das mesmas como materiais de uso odontológico^{17,18, 19}.

A superfície de todos os metais reage com o oxigênio para formar uma camada de óxidos que os proteja de uma possível corrosão, a qual, conforme observaram Janson et al.^{17,18}, ocorre devido à ionização metálica presente quando um metal é colocado numa solução eletrolítica. Apesar da sua eletronegatividade, a resistência à degradação do titânio em soluções iônicas é superior aos demais metais devido, principalmente, à formação de uma camada protetora na superfície do titânio, conforme afirmam Deguchi et al.¹⁰ e Kapur et al.^{19,20}.

Esta passividade química do titânio resulta da formação em sua superfície de um filme de alta estabilidade, cuja espessura se encontra entre 10 e 20nm³. Este filme protetor se desenvolve através da formação de camada composta por diferentes óxidos, dentre os quais o TiO₂ é o mais abundante¹⁷⁻¹⁹. As propriedades físico-químicas e eletroquímicas deste óxido, que são parâmetros importantes na verificação da biocompatibilidade, determinam a estabilidade e duração no ambiente biológico.

Teoricamente, esta camada protetora não deveria ser danificada sob as condições encontradas no meio bucal. Entretanto, dentro da prática odontológica substâncias de trânsito bucal podem reduzir consideravelmente esta proteção^{10, 14}.

Infere-se, portanto, que a biocompatibilidade do titânio se deva a sua estabilidade química no organismo ocasionada pela presença de filme fino e impermeável de óxido de titânio sobre a superfície do metal, o que confere ao

titânio grande resistência à corrosão^{6,13,16}. À temperatura ambiente o titânio metálico apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp), denominada fase alfa, a qual passa por transformação cristalina por volta de 882°C, tornando-se estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), denominada fase beta, que permanece até a temperatura de fusão (em torno de 1.668°C)⁵.

Desta forma, a fina camada de óxido que se forma na superfície do titânio, por se mostrar geralmente impermeável à ação dos agentes corrosivos mais comuns, assume função protetora. Quando o titânio não é resistente à corrosão isso se deve ao fato de que nessas condições a fina camada oxidada não é totalmente protetora. Condições redutoras, ambientes altamente oxidantes e a presença de íons fluoreto reduzem bastante a natureza protetora da fina camada de óxido, mas sua estabilidade e integridade podem ser aumentadas significativamente com a adição de inibidores ao ambiente corrosivo⁴. Uma outra possibilidade de destruição do filme de passivação do titânio seria a tendência à dissolução química do óxido de titânio.

De uma maneira geral, no presente trabalho observou-se, nos instantes iniciais do ensaio, a ocorrência de leve deslocamento do potencial para valores mais nobres e, em seguida decréscimo desse potencial, atingindo valores mais negativos. Nota-se que a liga de titânio nos três grupos estudados alcança estabilidade após cerca de 60 minutos de imersão.

Nos primeiros minutos de imersão, o aumento do potencial em circuito aberto pode estar associado à diminuição da área ativa do eletrodo por crescimento de filme de óxido na superfície da liga devido às propriedades oxidantes do meio. A presença de filmes compactos e isolantes impede o processo

de corrosão do material, pois atua como barreira, tornando o material passivo no meio em estudo. O resultado é o aumento do potencial do sistema. No caso específico da liga Ti-10Mo sob ação de enxaguatório bucal à base de 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio a diminuição do potencial nos primeiros 60 minutos indica que o filme formado sobre o eletrodo é pouco protetor. A dissolução dos óxidos formados e de constituintes menos nobres da liga resulta na diminuição do potencial e na estabilização do mesmo em valores mais negativos que o do instante da imersão do eletrodo na solução. O potencial de estabilização corresponde ao potencial em que ocorre o equilíbrio das espécies que intervêm no processo de corrosão.

Os resultados obtidos evidenciam que os Grupos II e III, quando comparados ao Grupo I (controle) exibem valor do potencial em circuito aberto tendendo para valores mais altos de densidade de corrente na liga sob ação de sob ação de enxaguatório bucal à base de 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio. Isto pode ser explicado em razão da produção de espécies mais estáveis sobre a superfície da liga no grupo III (0.12% diclonato de clorexidina). Valores altos de densidade de corrente indicam baixa resistência a corrosão por parte do material.

A Figura 8 mostra os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica obtidos para os Grupos I, II e III realizados imediatamente após 7 horas de imersão em circuito aberto. Pode-se observar que a liga Ti-10Mo imersa em enxaguatório bucal à base de diclonato de clorexidina a 0.12% apresenta ombro de corrente localizado em aproximadamente +0,84V, seguido de diminuição de corrente, revelando tendência à passivação do material.

O comportamento da liga sob ação de enxaguatório bucal à base de 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio é semelhante, sendo que o ombro de corrente de oxidação é deslocado para cerca de +0,72V e o aumento de corrente observada após o ombro de corrente é mais acentuado. Quando o potencial atinge valores maiores que 1,2V a corrente aumenta novamente. Este comportamento é típico de material pseudopassivo, ou seja, o filme formado é pouco protetor e mesmo antes de ocorrer a passivação ocorre a ruptura do filme. Cumpre lembrar que valores elevados de corrente indicam a presença de filme poroso

A Tabela 4 mostra os valores de potenciais de corrosão e densidade de corrente obtida em valor de potencial constante (+0,70V) para liga Ti-10Mo nos três grupos estudados.

Tabela 4: Valores de potencial de corrosão E_{corr} e densidade de corrente obtida em +0,70 V para a liga Ti-10Mo em enxaguatório à base de diclonato de clorexidina

Ti-10Mo		
Eletrólito	E_{corr} (V)	j ($A\ cm^{-2}$)
Grupo I	- 0,90	$3,1 \times 10^{-4}$
Grupo II	- 0,72	$4,5 \times 10^{-4}$
Grupo III	- 0,84	$6,7 \times 10^{-4}$

Na Figura 9 as curvas de polarização potenciodinâmicas da liga foram registradas a 0,020 V/min, iniciando-se a varredura na região catódica, cerca de - 0,40V abaixo do potencial de corrosão, nos sentidos potenciais positivos. As curvas mostraram resultados com características gerais semelhantes às curvas de polarização anódicas mostradas anteriormente na Figura 8.

A região catódica exibe densidade de corrente onde não se observa corrente limite de redução de oxigênio em nenhum dos grupos estudados. Observa-se nitidamente aumento da corrente catódica no grupo em que a liga foi submetida à ação de enxaguatório à base de 0.5 g/l cloreto de cetilpiridíneo +0.05% fluoreto de sódio, com maior densidade de corrente catódica. Nos grupos I e III a densidade de corrente é menor. Esse resultado confirma o que foi mencionado anteriormente onde o comportamento observado pode ser atribuído à redução do eletrólito sobre o eletrodo.

Os potenciais de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização, quando comparados os grupos, são ligeiramente mais nobres no Grupo III do que no Grupo II, coincidindo com o comportamento observado em circuito aberto.

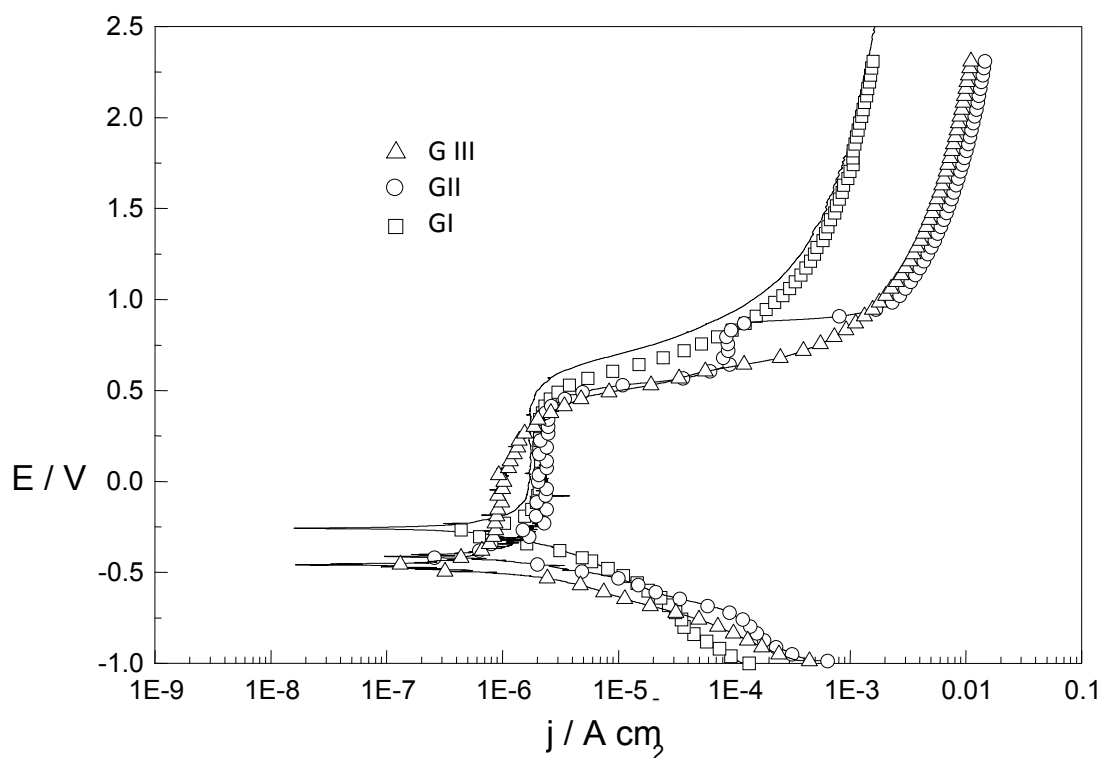


Figura 8: Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo para a liga Ti-10Mo

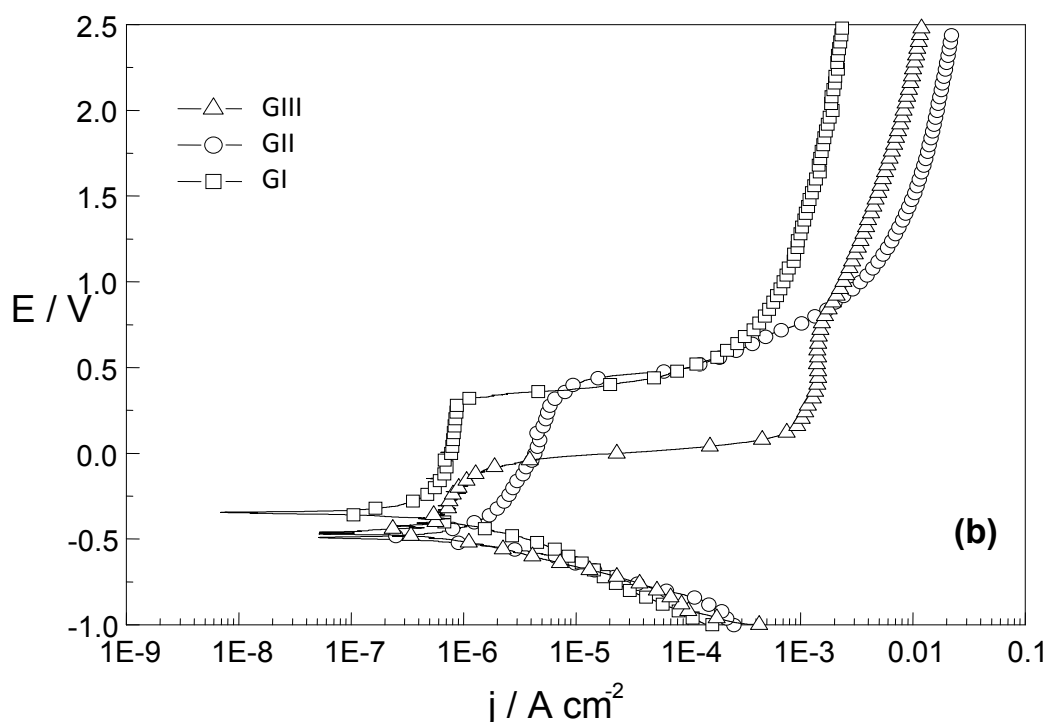


Figura 9: Curvas de polarização anódica para a liga Ti-10Mo nos grupos I, II e III.

Na região anódica, o comportamento é análogo ao observado para as curvas catódicas, obtidas a partir do potencial de corrosão. Quando os ensaios foram realizados em situação de exposição a íons fluoretos foi possível observar a formação de óxido pouco protetor, tal como verificado por Alves-Rezende et al.⁴ e Vasilescu et al.³⁵.

Sabe-se que na presença destes íons ocorre formação de complexos como $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ entre outros, altamente estáveis e solúveis, explicando assim sua corrosão.

Todo biomaterial metálico implantado possui alguma interação com os tecidos em contato, havendo liberação de íons por dissolução, desgaste ou corrosão²⁸.

A corrosão intra-bucal é considerada um processo complexo, que depende da composição e estado termomecânico da liga, em combinação com a fabricação, acabamento de superfície, aspectos mecânicos em função, do meio e o estado sistêmico do hospedeiro^{5,9,29}.

Schiff et al.³¹ e Alves-Rezende et al.⁴ alertam pacientes que possuem implantes de titânio a não utilizarem produtos com adição de flúor, já que estes poderiam aumentar o nível de liberação de íons metálicos no organismo.

Al-Mayouf et al.¹ no entanto observam que o comportamento corrosivo de ligas de titânio submetidas a ação de fluoretos tem sua severidade associada à concentração do fluoreto e do pH da saliva e, sendo assim, sugerem que se evite a exposição de próteses ou restaurações de titânio a soluções dentais, tais como creme dental, colutório, gel profilático, contendo altas concentrações de fluoretos. Essas mesmas recomendações são preconizadas por Mabileau et al.²⁶.

No presente estudo, a comparação dos valores de corrosão obtidos também permite afirmar que seria prudente evitar o uso de enxaguatórios contendo flúor frente a dispositivos odontológicos confeccionados com a liga Ti-10Mo.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Com base na metodologia empregada e a partir dos dados e resultados coletados é possível concluir:

- A composição do enxaguatório determinou o comportamento eletroquímico da liga Ti-10Mo;
- O filme passivante mostrou-se mais poroso e menos protetor no grupo II;
- O filme passivante mostrou-se menos poroso e mais protetor no grupo III;
- Recomenda-se quando da utilização da liga Ti-10Mo para a confecção de trabalhos clínicos odontológicos, que se oriente o paciente quanto ao uso de enxaguatórios sem flúor.

Referências

7. REFERÊNCIAS

1. Al-Mayouf AM. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics*. 2004; 86: 320-9, 2004.
2. Alves APR. Preparação de materiais compósitos in situ a partir de ligas eutéticas nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr. 1998 (Tese de Doutorado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.
3. Alves APR, Santana FA, Rosa LAA, Cursino SA, Codaro EN. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo alloy after different processing methods. *Mater Sci & Engineering C*. 2004; 24: 693-696.
4. Alves-Rezende MCR, Alves APR, Codaro EM, Dutra CAM. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. *J Mater Sci: Mater Med*. 2007;18:149–154.
5. American Welding Society. *Welding Handbook*. American Welding Society. 1987; 2: 22.
6. Breme J, Wadewitz V. Comparison of titanium-tantalum and titanium-niobium alloys for application as dental implants. *Int J Oral Maxillofac Implants*. Summer. 1989; 4(2):113-8.
7. Callister, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. São Paulo: Editora LTC, 2002, 260p.

8. Collins PC, Banerjee R, Fraser HL. Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2000; 352: 118-28.
9. Dainesi EA, Consolaro A, Woodside DG, Freitas MR. Nickel hypersensitivity reaction before, during and after orthodontic therapy. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1998; 113 (6): 655-60.
10. Deguchi T, Obata A, Yamagishi T, Oshida Y. Trial production of titanium orthodontic brackets fabricated by metal injection molding (MIM) with sintering. *J Dent Res*. 1996; 75: 1491-96.
11. Delvat E, Gordin DM, Gloriant T, Duval JL, Nagel MD. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2008; 1:345-51.
12. Donachie M. *Titanium: A Technical Guide*, ASM International, Metals Park, OH, 1989.
13. Fontana, M.G. *Corrosion Engineering*. 3 ed., New York: Mcgraw-Hill, 1986 .
14. Harzer W, Schröter A, Gedrange T, Muschter F. Sensitivity of titanium brackets to the corrosive influence of fluoride-containing toothpaste and tea. *Angle Orthod*. 2001; 71: 318-23.
15. Hon, Y. H., Wang, J. Y., Pan, Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*. 2003; 44: 2384-90.

16. International Conference on Titanium, 1988, Cannes, Proceedings.
17. Janson GRP, Dainesi EA, Pereira ACJ, Pinzan A. Clinical evaluation of nickel hypersensitivity reaction in patients under orthodontic treatment. *Ortodontia*. 1994; 27: 31-7.
18. Janson GRP, Dainesi EA, Consolaro A, Woodside DG, Freitas MR. Nickel hypersensitivity reaction before, during and after orthodontic therapy. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1998; 113 (6): 655-60.
19. Kapur R, Sinha PK, Nanda ES. Comparison of frictional resistance in titanium and stainless steel brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1999; 116 (3): 271-4.
20. Kapur R, Sinha PK, Nanda ES. Comparison of load transmission and bracket deformation between titanium and stainless brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1999; 116(3): 275-8.
21. Kumar S, Narayanan TS.. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. *J Dent*. 2008; 36(7):500-7.
22. Lee CM, Ju CP, Chern Lin JH. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2002; 29: 314-22.
23. Lee JW, Lin DJ, Ju CP, Yin HS, Chuang CC, Lin JH.. In-vitro and in-vivo evaluation of a new Ti-15Mo-1Bi alloy. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009 Nov;91(2):643-50

24. Leyens, C., Peters, M. Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany. 2003: 379.
25. Lütjering, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. Materials Science & Engineering A. 1998; 243: 32-45.
26. Mabileau G, Bourdon S, Joly-Guillou ML, Filmon R, Baslé MF, Chappard D. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. Acta Biomaterialia. 2006; 2:121-9.
27. Marassi C. 2005 O uso de mini-implantes como auxiliares do tratamento ortodôntico. R. Ortodontia SPO. 2005; 38: 256-65.
28. Marigo G. Avaliação “*in vitro*” da liberação de íons metálicos de miniimplantes ortodônticos submetidos a processo corrosivo. 2008 (Monografia – Especialização) 85p. Universidade Vale do Rio Doce.
29. Moraes LS, Guimarães, GS, Elias CN. Liberação de íons por biomateriais metálicos. R Dental Press Ortodon Ortop Facial. 2007; 12 (6) :48-53.
30. Oliveira NT, Guastaldi AC. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. Acta Biomater. 2009 ;5(1):399-405.

31. Schiff N, Grosgeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*. 2002 ;23(9):1995-2002.
32. Shen XT, Liu L, Mo KN, Zhang YZ, Liang BG. Study of the correlation between *Streptococcus mutans*' adhesion and surface corrosion in casting titanium and Ti alloy. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue*. 2008;17(6):633-7.
33. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Suppression of fluoride-induced corrosion of titanium by albumin in oral modified environment. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008; 87(2):475-81.
34. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Asami K, Oda Y. Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride. *Dent Mater*. 2009; 25(4):467-72.
35. Vasilescu E, Drob P, Raducanu D, Cojocaru VD, Cinca I, Iordachescu D, Ion R, Popa M, Vasilescu C, In vitro biocompatibility and corrosion resistance of a new implant titanium base alloy. *J Mater Sci Mater Med.*, 2010 Mar 25. [Epub ahead of print]
36. Zhang M, Huang QY, Zhou XJ, Sun Q, Yang F, Chen WT. The effects of TiO₂ nanopore on titanium surface on cell adhesion and spreading of bone marrow stromal cells. *Shanghai Kou Qiang Yi Xue*. 2009;18(5):493-8.

Endereço para Correspondência

rezende@foa.unesp.br

harianeborges@hotmail.com