

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

THAÍS LENQUIST DA ROCHA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA TI-6AL-4V
PROTOTIPADA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Ilha Solteira
2013

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

THAÍS LENQUIST DA ROCHA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA TI-6AL-4V
PROTOTIPADA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Conhecimento: Processos de Fabricação.

Prof. Dr. RUIS CAMARGO TOKIMATSU
Orientador

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PICONE
Co-orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R672r Rocha, Thaís Lenquist da.
Resistência à corrosão eletroquímica da liga TI-6AL-4V prototipada para aplicações biomédicas. / Thaís Lenquist da Rocha. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013 74 f. : il.

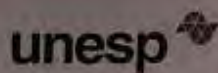
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Materiais e Processos de Fabricação, 2013

Orientador: Ruis Camargo Tokimatsu

Co-orientador: Carlos Alberto Picone

Inclui bibliografia

1. Prototipagem rápida. 2. Corrosão eletroquímica. 3. Ti-6Al-4V. 4. Fluidos fisiológicos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

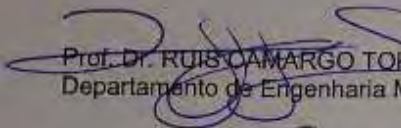
TÍTULO: Resistência a corrosão eletroquímica da liga Ti-6AL-4V prototipada para aplicações biomédicas

AUTORA: THAIS LENQUIST DA ROCHA

ORIENTADOR: Prof. Dr. RUIS CAMARGO TOKIMATSU

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PICONE

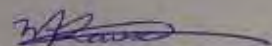
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica ,
Área: MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. RUIS CAMARGO TOKIMATSU

Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. VICENTE AFONSO VENTRELLA

Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. MARIA APARECIDA LAROSA

Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Estadual de Campinas

Data da realização: 07 de novembro de 2013.

DEDICO

Aos meus pais, Maria de Lourdes e Antônio Flávio, que com muito carinho e dedicação não mediram esforços para que eu pudesse ter mais essa conquista. Obrigada pelo amor e pela coragem em acreditar em mim.

Ao meu amado filho, Raul, por trazer felicidade a minha vida e compreender a sua maneira as ausências dispensadas no percorrer desse caminho. Obrigada pelo seu amor tão puro e por me fortalecer a cada sorriso e gesto realizado.

Aos meus irmãos, Téo e Alex, que na medida do possível, ainda que distantes, sempre se fizeram presentes me incentivando.

A toda minha grande família que sempre incentivou e acreditou em mim e em minha determinação.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e a felicidade de poder vivenciá-la com fé, saúde, alegria e realizações. Por me dar forças para suportar os momentos difíceis e superar as adversidades, sendo sempre Luz a iluminar o meu caminho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Alan Verdu, coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, por permitir meu ingresso como aluna ouvinte e posteriormente como especial no programa e mediante o desempenho obtido nas disciplinas, mediar junto ao Conselho de Pós-graduação a oportunidade de ser aluna regular.

Ao Prof. Dr. Ruis Camargo Tokimatsu, pela ousadia em encarar o desafio dessa orientação e pela confiança depositada em minha capacidade, enquanto enfermeira, de assimilar os conhecimentos da admirável Engenharia. Por proporcionar a rede de contatos necessária para o desenvolvimento desse estudo e por viabilizar recursos junto ao PROCAD que possibilitaram o deslocamento para uso dos Laboratórios da Unicamp e USP-São Carlos.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Picone por aceitar a co-orientação, por auxiliar com o desenvolvimento dos ensaios de corrosão e por proporcionar o uso dos Laboratórios da USP-São Carlos.

A Prof^a. Dr^a. Cecília Amélia Zavaglia, pelo carinho, receptividade, presteza e atenção dispensada a cada ida até a Unicamp e a cada e-mail enviado. Por abrir as portas dos Laboratórios permitindo o uso de máquinas, equipamentos, equipe e por ceder gentilmente matéria-prima e amostras indispensáveis para o desenvolvimento desse estudo.

Ao Prof. Dr. Carmo Piciliano de Lima pela disponibilidade e paciência em me auxiliar com a preparação metalográfica e com os ensaios de microdureza.

Ao Prof. Dr. Vicente Ventrela por auxiliar na manipulação de reagentes para ataque químico.

Ao Prof. Dr. Juno Gallego pelo auxílio, sugestões de análises e contribuições na elucidação das características microestruturais e de difração de Raio-X.

Ao assistente de suporte acadêmico, sr. Marino Caetano, pela disponibilidade, atenção e grande auxílio com a preparação metalográfica.

Ao assistente de suporte acadêmico, sr. Eliezer (Tico) pela gentileza em auxiliar na preparação metalografica, microscopia óptica e granulometria.

Ao técnico Elton pela presteza e paciência em auxiliar com a microscopia eletrônica de varredura.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica que foram verdadeiros mediadores ao transmitirem informações passíveis de conversão em conhecimento.

Aos integrantes do GC3M pela parceria no Projeto de Pesquisa, pelo companheirismo e por permearem a interdisciplinaridade e troca de saberes.

RESUMO

A metodologia de Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS) é uma das novas tecnologias de manufaturas aditivas, utilizada para fabricação de componentes de geometrias complexas. Dada à possibilidade de obtenção de peças com geometrias complexas, este método possui um grande potencial para a manufatura de implantes personalizados de reconstituição óssea. Dentre os materiais utilizados no processo, o titânio e suas ligas se destacam por possuírem uma combinação de elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável. Este trabalho visou apresentar um estudo da corrosão eletroquímica em implante de liga Ti-6Al-4V obtido por DMLS. Os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados em temperatura ambiente e na presença do oxigênio atmosférico. Os eletrólitos utilizados foram Soro Fisiológico, Ringer Lactato e Solução de Hanks que simulam os meios fisiológicos, bem como os três meios acrescidos de Peróxido de Hidrogênio até atingirem pH~5,02 e pH~4,33 que simulam respectivamente reações de inflamação e infecção. As curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s e o intervalo de potencial varrido de -1 V a + 1,2 V. A área ensaiada das amostras (eletrodo de trabalho) foi de 0,5 cm². As correntes de corrosão foram calculadas no intercruzamento das curvas anódica e catódica linearizadas, na região do potencial de corrosão. Os parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos foram: o potencial de corrosão, a densidade de corrente e a resistência à polarização. A análise qualitativa dos ensaios de corrosão foram obtidas mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica, onde foi possível evidenciar aumento dos poros identificados na superfície após os ensaios.

Palavras chave: DMLS. Prototipagem rápida. Ti-6Al-4V. Corrosão eletroquímica. Fluidos fisiológicos.

ABSTRACT

The methodology Direct Metal Laser Sintering (DMLS) is a new additive manufacturing technology, used for the manufacture of components of complex geometries. Given the possibility of obtaining parts with complex geometries, this method has a great potential for the manufacture of customized implants for bone reconstruction. Among the materials used in the process, titanium and its alloys are distinguished by possessing a combination of high mechanical strength, high corrosion resistance and electrochemical favorable biological response. This work aims to present a study of electrochemical corrosion in implant alloy Ti-6Al-4V obtained by DMLS. The electrochemical corrosion tests were performed at room temperature and in the presence of atmospheric oxygen. The electrolytes used were saline solution, Ringer Lactato and Hank's solution simulating the fluids physiological, and added hydrogen peroxide until reaching pH~5,02 and pH~4,33 respectively which simulate the reactions of inflammation and infection. The potentiodynamic polarization curves of the samples were with a scan speed employed 1 mV/s and the sweep potential range of -1 V to + 1.2 V. The area of the samples tested (working electrode) was 0.5 cm². The corrosion currents were calculated intercrossing the anode and cathode of the linearized curve in the region of potential corrosion. The electrochemical parameters obtained were: the corrosion potential of corrosion current density and polarization resistance. Qualitative analysis of the corrosion tests were performed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, where it was possible to demonstrate increased presence of pores before corrosion tests.

Keywords: DMLS. Rapid prototyping. Ti-6Al-4V. Electrochemical corrosion. Physiological fluids.

Publicações decorrentes do presente estudo

ROCHA, T. L. ; GREGOLIN, R. F. ; TOKIMATSU, R. C. ; ZAVAGLIA, C. A. . Desenvolvimento de implante personalizado de um côndilo mandibular em liga de titânio, por prototipagem rápida utilizando sinterização de metal direta a laser (DMLS). In: SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS – SHEWC, 12, 2012, São Paulo. **Anais...** Sustainable Growth an Development: Challenges and Needs of the Twenty-First Century, 2012.

GREGOLIN, R. F. ; **ROCHA, T. L.** ; BARBOSA, M. F. ; MORAES, R. M. F. ; ZAVAGLIA, C. A. ; TOKIMATSU, R. C. Comparação entre propriedades mecânicas e microestruturais da liga TI-6AL-4V, trabalhada a frio versus prototipada por sinterização direta a laser de metal. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAS, 7, 2012, Natal-RN. **Anais...** Natal: COLAOB, 2012.

ROCHA, T. L.; PICONE, C. A.; ZAVAGLIA, C. A.; TOKIMATSU, R. C.; Análise da morfologia, granulometria e composição química do pó pré-ligado utilizado no processo de sinterização direta de metais a laser. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIARIA MECÁNICA, 11, 2013, La Plata Argentina. **Anais...** La Plata Argentina: [S.n.], 2013 (No prelo).

ROCHA, T. L.; PICONE, C. A.; ZAVAGLIA, C. A.; TOKIMATSU, R. C.; Análise da morfologia, granulometria e composição química do pó pré-ligado utilizado no processo de sinterização direta de metais a laser. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIARIA MECÁNICA, 2013, La Plata Argentina. **Anais...** La Plata Argentina: [S.n.], 2013. (No prelo).

ROCHA, T. L.; PICONE, C. A.; ZAVAGLIA, C. A.; TOKIMATSU, R. C.. Análise da corrosão eletroquímica em implante obtido a partir do pó ultrafino da liga TI-6AL-4V obtido por meio da sinterização de metal direta a laser. (Resumo de artigo aceito para publicação em Anais/Congresso). In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIARIA MECÁNICA, 11, 2013, La Plata Argentina. **Anais...** La Plata Argentina: [S.n.], 2013. (No prelo).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REVISÃO NA LITERATURA	15
3.1 Biomateriais	15
3.2 Biomateriais metálicos	17
3.2.1 <i>Titânio e a liga Ti-6Al-4V</i>	18
3.3 Prototipagem Rápida	22
3.3.1 <i>Sinterização Direta de Metais por Laser</i>	25
3.4 Resistência à corrosão em biomateriais metálicos	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Caracterização da matéria-prima	34
4.2 Confeção das amostras	34
4.3 Preparação das amostras	36
4.4 Caracterização das amostras	36
4.4.1 <i>Composição química</i>	37
4.4.2 <i>Densidade</i>	37
4.4.3 <i>Microdureza</i>	37
4.4.4 <i>Microestrutura e porosidade</i>	38
4.5 Ensaio de corrosão eletroquímica	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização da matéria-prima	40
5.1.1 <i>Morfologia do pó pré-ligado</i>	40
5.1.2 <i>Granulometria</i>	40
5.1.3 <i>Difração de Raios-X</i>	42
5.1.4 <i>Microanálise da composição química do pó pré-ligado</i>	42
5.2 Caracterização das amostras	44
5.2.1 <i>Microanálise da composição química das amostras</i>	44
5.2.2 <i>Densidade e porosidade das amostras</i>	45
5.2.3 <i>Microestrutura</i>	46
5.2.4 <i>Microdureza Vickers</i>	50
5.2.5 <i>Difração de Raios-X das amostras</i>	50
5.3 Ensaio de Corrosão Eletroquímica	52
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	70
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A normalidade é um atributo desejado pela maioria das pessoas, enquanto que uma anormalidade alude em diferença e, assim, é rejeitada. Uma pessoa acometida por uma anormalidade, malformação ou deformidade do crânio ou da face, sustenta dificuldades multidimensionais devido à perda estética e funcional, repercutindo em danos psicológico, social, afetivo e emocional.

A face humana normal pode ser considerada uma das mais perfeitas estruturas de todo o reino animal, dada a complexidade e especificidade de características próprias atribuídas aos tecidos moles e móveis que se assentam sobre o esqueleto e que propiciam ao homem a capacidade de se comunicar e expressar sentimentos e emoções.

Ainda que a face humana seja inteiramente voltada para o desempenho de suas funções, ela representa o indivíduo, bem como boa parte de sua inserção social, seja no campo afetivo, familiar e/ou profissional.

Reabilitar um ser humano assim acometido vai além de procedimentos cirúrgicos, pois possibilita oferecer-lhe condições bastante satisfatórias na recuperação da estética e funcionalidade, do bem-estar pessoal, possibilitando a recuperação da auto-estima e concedendo condições potencializadoras de reintegração à sociedade.

A cirurgia crâniomaxilofacial é uma área de atuação médica para tratamento cirúrgico de deformidades congênitas e adquiridas (fraturas, sequelas de fraturas, tumores do esqueleto facial) que necessita do trabalho de, no mínimo, três especialidades médicas sendo essas a cirurgia plástica, cirurgia de cabeça e pescoço, e a otorrinolaringologia, além da participação da especialidade de odontologia bucomaxilofacial.

A correção de defeitos e reconstrução craniofacial ainda são consideradas um desafio para a equipe cirúrgica dada as dificuldades em definir e reparar o defeito ósseo, principalmente em relação à complexidade da geometria do implante, à definição do material e ao sítio de aplicação (BERTOL, 2010).

Os biomateriais mais utilizados para cirurgias de reconstrução crâniomaxilofacial, são o titânio e suas ligas, o polimetilmetacrilato e os cimentos de fosfato de cálcio, cada qual com suas vantagens e limitações. Dentre esses materiais, o titânio e suas ligas se destacam por possuírem uma combinação de

elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável (BERTOL, 2010).

A Prototipagem Rápida desponta como uma ferramenta auxiliar de grande valia na área médica tanto para o planejamento cirúrgico, como para o desenvolvimento de novas técnicas e auxílio na seleção de biomateriais adequados para o tratamento de defeitos craniofaciais.

Entre as técnicas convencionais de prototipagem rápida encontram-se a Esteriolitografia, a Sinterização Seletiva a Laser, a Impressão 3D, dentre outras. A metodologia de Sinterização Direta de Metais por Laser é uma das novas tecnologias de manufatura aditiva, utilizada para fabricação de componentes de geometrias complexas. Dada a possibilidade de obtenção de peças metálicas com tais características, este método possui um grande potencial para a manufatura de implantes personalizados para reconstituição óssea.

A articulação temporomandibular é a articulação que une a mandíbula com o crânio, especificamente por meio do processo condilar da mandíbula com o osso temporal. De acordo com Guarda-Nardini et al. (2008, citado por COSTA, 2010), a articulação temporomandibular (ATM) é a que mais se movimenta durante o dia, chegando a 2000 ciclos diários entre movimentos de fonação, dicção, mastigação e deglutição. A ATM é considerada uma das mais nobres articulações do corpo humano. Dada sua complexidade, está sujeita a interferências e depende da estabilidade anatômica e funcional de todo o sistema estomatognástico (FAVERO, 1999).

Assim, ao considerar que para a fixação de uma prótese em uma área que apresenta solicitação mecânica mais intensa, como é o caso das partes ósseas integrantes da ATM, a escolha do biomaterial adequado será decisiva para possibilitar uma resposta clínica satisfatória, surgiu a indagação: Qual o comportamento de um implante de liga de titânio, prototipado por meio de sinterização direta metal por laser, em uma região de exigência mecânica como o côndilo mandibular?

A resposta a este questionamento motivou o desenvolvimento de um Projeto de Pesquisa na área de Processos de Fabricação que vem sendo desenvolvido pelos integrantes do Grupo de Caracterização Mecânica e Microestrutural dos Materiais (GC3M) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Faculdade

de Engenharia de Ilha Solteira (FE/IS) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

O presente estudo é parte integrante deste Projeto de Pesquisa e tem por finalidade contribuir com a elucidação do questionamento ao investigar o comportamento de biomateriais metálicos sinterizados quando submetidos a corrosão eletroquímica em soluções que simulam os fluidos corpóreos.

Diante deste contexto, inicialmente fez-se necessário uma busca na literatura a fim de descrever conceitos que foram amplamente empregados como: Biomateriais; Biomateriais Metálicos; Liga Ti-6Al-4V; Prototipagem Rápida; Sinterização Direta de Metal por Laser; Corrosão Eletroquímica e Resistência à Corrosão.

Posteriormente, foram descritos os materiais e métodos utilizados nos ensaios visando a caracterização da matéria-prima e das amostras utilizadas nesse estudo, a saber: Granulometria; Densidade; Microdureza Vickers; Microscopia Óptica (MO); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios-X; e Resistência à Corrosão Eletroquímica utilizando como eletrólitos Soro Fisiológico, Ringer Lactato e Solução de Hanks a fim de simular os meios fisiológicos, bem como os três eletrólitos acrescidos de Peróxido de Hidrogênio até atingirem pH~5,02 e pH~4,33 com o intuito de simular respectivamente reações de inflamação e infecção.

A análise dos resultados conduz as discussões sobre as características morfológicas e composicionais do pó pré-ligado atomizado; a interferência da porosidade na densidade das amostras; a densificação e composição microestrutural das amostras decorrentes do processo de fabricação; e o comportamento corrosivo do material sinterizado nos eletrólitos utilizados.

Finalmente, nas considerações finais apreende-se que a principal conclusão é que a avaliação do comportamento em corrosão, demonstrada neste trabalho, se caracteriza como uma etapa de qualificação indispensável no desenvolvimento de um biomaterial metálico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Caracterizar a liga Ti-6Al-4V, produzida pelo processo DMLS e estudar seu comportamento frente à corrosão eletroquímica.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a morfologia, granulometria, composição química e fases presentes no pó pré-ligado utilizado na produção das amostras via DMLS;
- Analisar a densidade, fases, porosidade, microdureza, microestrutura e composição química das amostras obtidas;
- Realizar ensaios de polarização potenciodinâmica para determinar o potencial de corrosão, a densidade de corrente, a resistência a polarização e a taxa de corrosão do material em diferentes meios com diferentes valores de pH.

3 REVISÃO NA LITERATURA

3.1 Biomateriais

Biomaterial pode ser definido como qualquer substância ou produto, excetuando-se as drogas, que pode ser usado, por um período de tempo, como parte de um sistema com a finalidade de tratar, aumentar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do corpo (BRAGA, 2007).

Os benefícios e contribuições advindas dos últimos 60-70 anos de estudos e desenvolvimento de biomateriais e da adaptação destes ao meio biológico, vem ao encontro do aumento da expectativa de vida e longevidade em um ambiente progressivamente mais agressivo (OLIVEIRA, 2008).

A aplicação dos biomateriais é ampla (RATNER et al., 2013):

- Reposição de parte lesada ou doente: articulações artificiais parciais ou totais, implantes dentários, peles artificiais, membranas de hemodiálise, coração artificial, vasos sanguíneos;
- Auxílio à cicatrização: suturas, parafusos, placas ósseas, grampeadores cirúrgicos, adesivos tissulares;
- Auxílio à funcionalidade: marcapassos cardíacos, válvulas cardíacas artificiais, lentes de contato, lentes oculares para implante, oxigenadores, aparelhos auditivos;
- Correção de problemas cosméticos/estéticos: próteses ou implantes para mama, orelha e bucomaxilofaciais;
- Auxílio ao diagnóstico: cateteres e sondas e;
- Auxílio ao tratamento: cateteres e sondas, ilhotas pancreáticas microcapsuladas, máquina para circulação extracorpórea.

Em se tratando da reposição de parte lesada ou doente, há grande destaque aos biomateriais utilizados como substitutos ósseos para aplicações ortopédicas, que podem ser desde dispositivos temporários, destinados a alinhar anatomicamente o osso e promover a recuperação de fraturas por meio de fixação, sendo removidos ao final do tratamento, até implantes permanentes, isto é, próteses que foram concebidas para uso a longo prazo permitindo a substituição do osso (PIEHLER, 2000; UZUMAKI, 2006; BOWLIN; WNEK, 2008). Assim, dispositivos

temporários devem apresentar resistência mecânica suficiente para promover a sustentação apropriada até que função de reconstrução do osso substituído seja adequada ao aparelho motor do homem, além de composições que não gerem efeitos indesejáveis à pessoa portadora do implante. No caso de implantes permanentes há o desafio adicional de suportar movimentos contínuos e transmitir cargas, quando há a substituição de articulações (GIORDANI, 2001).

Os biomateriais substitutos ósseos devem atender a requisitos essenciais tais como: a biocompatibilidade, biofuncionalidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas que permitam um comportamento semelhante ao osso original quanto a resistência à fratura e à deformação. Além dessas características essa classe de biomateriais deve propiciar disponibilidade de aquisição e processabilidade, facilidade e simplicidade de implantação, preço acessível e permitir eventualmente substituição por osso natural ou ao menos a osteointegração (BERTOL, 2010).

Em casos de defeitos ósseos de pequenas dimensões, os implantes autógenos, xenógenos e alógenos são algumas das opções mais comumente empregadas.

Implantes autógenos geralmente são a primeira escolha quando se trata de enxertos pelo fato de serem biocompatíveis, não apresentarem potencial imunogênico e, por serem provenientes do próprio paciente, não oferecem risco de transmissão de doenças, além do grande potencial osteogênico das células transplantadas (TOTH et al., 1995 citado por SANCHES, 2010). Entretanto, deve-se considerar que a utilização de implantes autógenos requer atenção especial quanto ao estado de saúde do paciente, localização e ao tamanho do defeito a ser corrigido, risco de infecção pós-operatória e reabsorção do enxerto com perda de propriedades físicas e necessidade de nova abordagem cirúrgica no sítio doador (SANCHES, 2010).

Implantes alógenos são obtidos de osso humano, processados e estocados, sob várias formas e tamanhos, em bancos de ossos (BUCK, 1994 citado por SANCHES, 2010). Os aloenxertos são utilizados na tentativa de estimular a formação óssea em defeitos ósseos eliminando a agressão cirúrgica adicional associada ao uso de enxertos autógenos. No entanto, esses implantes não são bem quistos na área médica por apresentarem a possibilidade de serem responsáveis pela transmissão de infecções como hepatite B, hepatite C e HIV (BERTOL, 2010).

Assim, para Lindhe et al. (2005) e Ogata et al. (2006) (citado por SANCHES, 2010) o uso de aloenxertos envolve riscos com relação a antigenicidade, mesmo sendo pré-tratados por congelamento, radiação ou agentes químicos, visando evitar reações imunológicas de corpo estranho.

Implantes xenógenos, de origem animal podem ser obtidos a partir de ossos descalcificados e secos de bovinos, suínos e caprinos. O enxerto xenógeno é uma alternativa ao osso autógeno, pois elimina a incursão desnecessária a novo sítio cirúrgico, reduzindo o risco e a possibilidade de infecção, apresentando resultados previsíveis quando os princípios cirúrgicos são levados em consideração. As desvantagens da utilização dos enxertos de origem bovina incluem a possibilidade de transmissão de doenças e a reação imunológica do hospedeiro ao material enxertado (CALLAN; ROHRER, 1993 citado por SANCHES, 2010; BERTOL, 2010).

O uso de implante autógeno, alógeno e xenógeno em correção de defeitos de grande extensão é contra-indicado, assim como em paciente com idade avançada e naqueles que apresentam falhas prévias em reconstruções (BERTOL, 2010).

A utilização de implantes aloplásticos para reconstrução de partes perdidas ou danificadas do corpo humano tem uma longa história, com diferentes tipos de materiais sendo utilizados, alguns mais bem sucedidos, outros menos. Diversos materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos são atualmente adequados para a utilização como implante. Dentre essas alternativas, merecem destaque três materiais largamente utilizados em cirurgias de craniomaxilofaciais: polimetilmetacrilato (PMMA), cimentos de fosfato de cálcio (hidroxiapatita) e titânio e suas ligas. Cada um destes materiais possui suas vantagens e indicações e, quando utilizados com boa técnica cirúrgica e no paciente apropriado, pode possibilitar uma resposta clínica desejada (BERTOL, 2010).

3.2 Biomateriais metálicos

Dentre os materiais usados na composição e confecção de implantes merecem destaque os materiais metálicos, em especial por sua boa resistência mecânica e elevada tenacidade, facilidade de fabricação e baixo custo (PEREIRA; BUONO; ZAVAGLIA, 2006).

Apesar da grande variedade de metais e ligas metálicas disponíveis são poucas as classes que apresentam os requisitos necessários para que sejam consideradas para uso como biomaterial (ASSIS, 2006).

A maioria dos elementos metálicos usados na confecção de implantes (Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo) encontra sua justificativa com base em suas características físicas, mecânicas, eletroquímicas e propriedades biológicas, podendo ser tolerados pelo organismo em quantidades limitadas, sendo alguns deles elementos essenciais para funções celulares ou metabólicas (PEREIRA; BUONO; ZAVAGLIA, 2006).

Tanto o desenvolvimento quanto a avaliação de ligas destinadas à aplicações biomédicas são etapas importantes, as quais podem influenciar o sucesso do material e, em certa extensão, ajudam a prever o comportamento das 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 nesses dispositivos (ASSIS, 2006).

A determinação adequada de características tais como a composição, a estrutura do grão e tamanho, inclusões, fases, propriedades mecânicas e de suscetibilidade à corrosão é fundamental para a avaliação da aplicabilidade de um implante (BOWLIN; WNEK, 2008).

3.2.1 Titânio e a Liga Ti-6Al-4V

O elemento químico titânio foi descoberto em 1791 por Willian Justin Gregor como componente do minério ilmenita (FeTiO_3). Trata-se de um elemento alotrópico de transição com o último nível eletrônico incompleto ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$), o que faz dele um elemento muito reativo e capaz de formar soluções sólidas com muitos elementos de forma substitucional (BRAGA, 2007).

Sua estrutura hexagonal compacta (hc) à temperatura ambiente, denominada de fase alfa (α), passa por transformação de fases à temperaturas acima de 883 °C, obtendo uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) chamada fase beta (β), a qual permanece estável até a fusão do metal em temperatura acima de 1672 °C. As fases gama (γ) e delta (δ) possuem caráter intermetálico, cuja estrutura cristalina e estequiometria dependem do elemento de liga adicionado (BRAGA, 2007).

As microestruturas α , $\alpha+\beta$ e β nas ligas de titânio podem ser obtidas na temperatura ambiente pela adição de elementos de liga denominados estabilizadores. A Tabela 1 apresenta os elementos e faixa de porcentagem adequada para obtenção da estabilização das referidas fases (BRAGA, 2007).

Tabela 1 – Faixas e efeitos de alguns elementos de liga utilizados em titânio.

Elemento de liga	Faixa em % de peso	Efeito na estrutura
Alumínio (Al)	2 a 7	Estabilizador α
Estanho (S)	2 a 6	Estabilizador α
Vanádio (V)	2 a 20	Estabilizador β
Molibdênio (Mo)	2 a 20	Estabilizador β
Cromo (Cr)	2 a 12	Estabilizador β
Cobre (Co)	2 a 6	Estabilizador β
Zircônio (Zr)	2 a 8	Endurecedor α e β
Silício (Si)	0,2 a 1	Aumenta resistência à fluência

Fonte: Adaptado de Braga (2007).

A temperatura de transformação é fortemente influenciada por alguns fatores, tais como: elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio e carbono (estabilizadores alfa), os quais elevam a temperatura de transformação; hidrogênio (estabilizador beta), o qual abaixa a temperatura de transformação; impurezas metálicas ou elementos de liga, os quais podem elevar ou abaixar a temperatura de transformação (AZEVEDO, 2003).

Existem elementos de liga considerados substitucionais e representam uma função importante no controle da microestrutura e propriedades das ligas de titânio. O tântalo, vanádio e nióbio são elementos beta isomorfos, ou seja, têm relações semelhantes de fase com o titânio cúbico de corpo centrado (titânio β). Com este tipo de elementos, o titânio não forma compostos intermetálicos. O alumínio aumenta significativamente a temperatura de transformação enquanto o estanho a diminui ligeiramente. Estes dois elementos, mais o zircônio, geralmente são utilizados juntos nas ligas com microestrutura alfa. Em ligas alfa-beta, estes elementos são distribuídos de forma equitativa entre as duas fases. De um modo geral, as ligas comerciais de titânio contêm um ou mais destes três elementos devido aos mesmos serem solúveis em ambas as fases, alfa e beta, e

particularmente por melhorarem a resistência à fluência na fase alfa (AZEVEDO, 2003; BRAGA, 2007).

Diversos outros elementos são solúveis preferencialmente em titânio beta que em titânio alfa, porém os elementos beta isomorfos são preferidos como elementos de liga devido à característica já citada de não formarem intermetálicos. Entretanto, o ferro, cromo, manganês e outros elementos são utilizados em ligas alfa+beta ricas em beta e ligas beta por serem fortes estabilizadores desta fase cristalina e melhorarem o endurecimento e a resposta ao tratamento térmico. Já o níquel, molibdênio e paládio melhoram a resistência à corrosão do titânio em certos meios (AZEVEDO, 2003; BRAGA, 2007).

As propriedades físico-químicas do elemento titânio estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do elemento titânio.

Propriedades	Valores
Número Atômico	22
Peso Atômico	47,90 g/mol
Raio Covalente	1,32 Å
Ponto de Fusão	1660 ± 10 °C
Ponto de Ebulição	3287 °C
Temperatura de Transição α-β	838 °C
Densidade à 25 °C	4,50 g/cm ³

Fonte: Adaptado de Braga (2007).

As microestruturas das ligas de titânio dependem dos tratamentos termo-mecânicos que podem ser divididos em processos de deformação, solubilização e envelhecimento. O processo de deformação e recozimento são responsáveis pela formação de microestruturas equiaxiais do tipo $\alpha+\beta$. Microestruturas aciculares do tipo $\alpha+\beta$ são formadas por deformação no campo β , seguido de resfriamento rápido. O resfriamento rápido a partir do campo $\alpha+\beta$ resulta em microestruturas bimodais do tipo $\alpha+\beta$, com grãos primários de Ti- α com matriz lamelar $\alpha+\beta$. Já o envelhecimento causa a decomposição das fases metaestáveis Ti- α' ou Ti- β , com formação de fina precipitação de Ti- β , de fases intermetálicas eutetóides ou de Ti- α , dependendo do sistema Ti-X, microestrutura da fase presente, temperatura de tratamento e

condições de equilíbrio. O envelhecimento é mais efetivo nas ligas que contêm fase metaestável Ti- β (AZEVEDO, 2003).

A indústria aeroespacial registrou sua primeira aplicação e uso do titânio no início dos anos 50, onde as características de alta resistência mecânica e a baixa densidade foram fatores atraentes. O titânio apresenta particularidades que o tornam propício para aplicações em ambientes corrosivos ou que necessitem de seu baixo peso. A excelente resistência à corrosão em diversos meios, incluindo os meios oxidantes ricos em cloretos tem levado o titânio e suas ligas à aplicação em outras áreas como a medicina e a odontologia, em próteses e implantes endo-ósseos e osteointegrados (KHALIL, 2009).

Quando um corpo estranho, não biocompatível, entra em contato com tecidos vivos, a resposta biológica mais comum é o seu isolamento através de um processo de encapsulamento com a formação de uma camada de tecido fibroso, evitando assim que reações e trocas iônicas ocorram entre o corpo estranho e o organismo vivo. Esta resposta ocorre com os materiais considerados inertes quimicamente. O titânio permite a adesão e o crescimento do tecido adjacente na sua superfície comprovando que o mesmo é inerte química e biologicamente no organismo vivo, sendo então considerado biocompatível. Quando o tecido formado adjacente ao implante é um tecido duro (tecido ósseo), este fenômeno é denominado osteointegração (BRAGA, 2007).

A resistência à corrosão característica do titânio é baseada na formação superficial de um filme de óxido aderente e estável que protege o interior do material do meio circunvizinho. Além disso, o titânio possui uma combinação de alta resistência mecânica e resposta biológica favorável, que fazem com que ele seja o metal mais utilizado como biomaterial (KHALIL, 2009).

O titânio exibe excelente resistência à corrosão em soluções de teste variadas, tais como saliva artificial, solução de Ringer, solução a 0,9% de NaCl, ou solução salina fisiológica. Mesmo em condições mais agressivas, tais como soluções concentradas contendo ácidos fortes (HCl e H₂SO₄), a corrosão do titânio permanece extremamente baixa. Este metal pode ser colocado em contato com outros metais sem risco de perder sua passividade (FERREIRA, 2005).

O titânio comercialmente puro não é tão resistente à fadiga quanto certos aços e ligas de titânio. O titânio tem um módulo de elasticidade intermediário entre o

do aço e o do osso. Sua resistência ao impacto é comparável aos aços baixo carbono temperados e revenidos (MOURA, 2007).

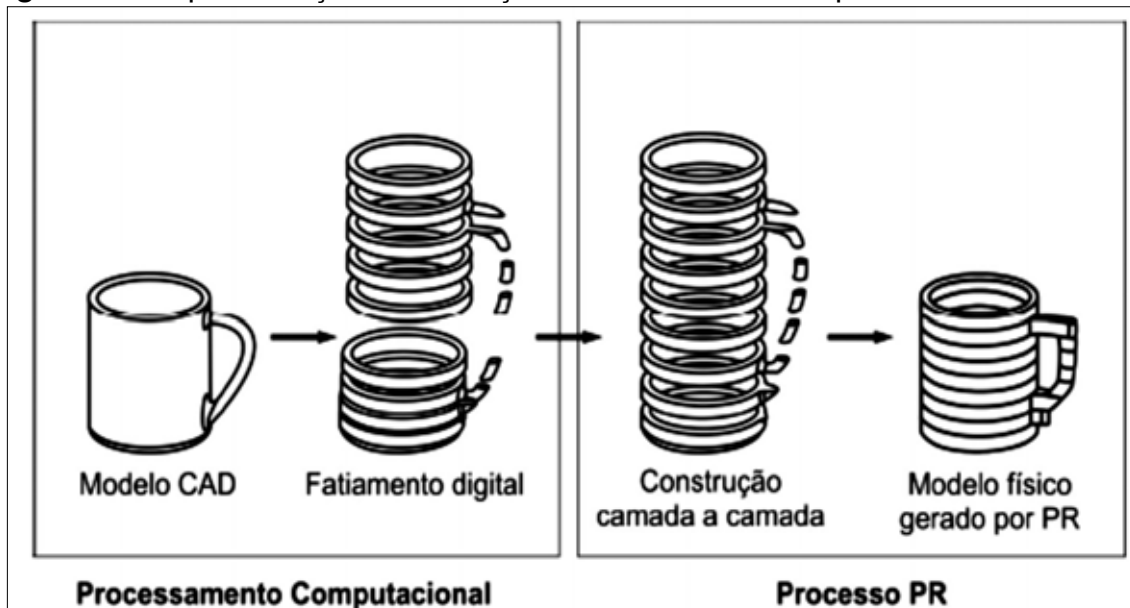
As aplicações do titânio e suas ligas na área biomédica incluem desde bombas e dispositivos de corações artificiais até aplicações mais estruturais como parafusos e pinos em implantes odontológicos e próteses ósseas para braços, pernas e articulações (MOURA, 2007).

3.3 Prototipagem Rápida

A prototipagem rápida (PR) consiste em um conjunto de tecnologias empregadas na obtenção de modelos físicos tridimensionais a partir de processos aditivos, baseados em modelos computacionais tridimensionais gerados, por exemplo, a partir de sistemas *Computer Aided Design* (CAD) (WOHLERS, 1998).

Por consistir na adição de material camada a camada, a partir de um modelo computacional, a prototipagem rápida permite a obtenção de modelos físicos com geometrias bastante complexas (OLIVEIRA, 2008), conforme representação apresentada na figura 1. Além disso, os processos existentes permitem um grande nível de automatização, visto que as informações a respeito da geometria do modelo a ser construído são utilizadas diretamente a partir dos modelos virtuais computacionais do tipo CAD (VOLPATO, 2007).

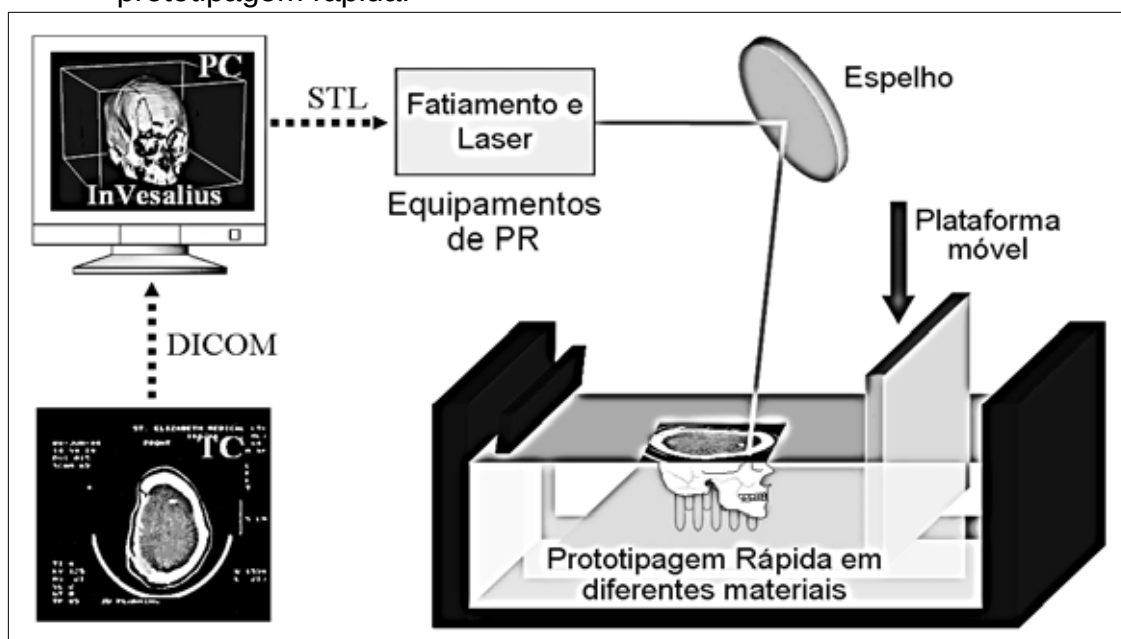
Figura 1 – Representação da obtenção do modelo físico a partir do modelo virtual.



Fonte: Volpato (2007).

O uso da prototipagem rápida na área da saúde, para auxílio ao diagnóstico e planejamento de cirurgias complexas, tem sido amplamente difundido e estudado, principalmente nos países tecnologicamente mais avançados. Estas aplicações necessitam da disponibilidade de informações advindas do interior do corpo humano, obtida por meio de equipamentos de aquisição de imagens médicas, tais como a Tomografia Computadorizada (TC) e Ressonância Magnética (RM). O conjunto de imagens geradas pelos equipamentos citados são bidimensionais (2D) e apresentam-se no formato padrão internacional chamado *Digital Imaging Communications in Medicine* (DICOM). Por meio de sistemas especiais de tratamento de imagens, tais como os *softwares*: *Analyze*®, *Invesalius*®, *Magics*®, *Mimics*®, *ScanIP*® e *SolidView*®, as imagens bidimensionais geradas, relativas aos diferentes planos de cortes ou “fatias” da região anatômica de interesse, são reconstruídas em modelo tridimensional (3D). A nova imagem em modelo virtual 3D é então convertida para o formato padrão *Standard Tessellation Language* (STL) que permite leitura e interpretação pelo equipamento de prototipagem rápida, o qual realiza a construção do modelo físico que reproduz fielmente a anatomia de interesse. A figura 2 que apresenta um esquema do processo de aquisição de um biomodelo físico por PR. Este modelo físico é chamado de biomodelo quando aplicado à área de saúde (NORITOMI, et al., 2007; ULBRICH, 2007).

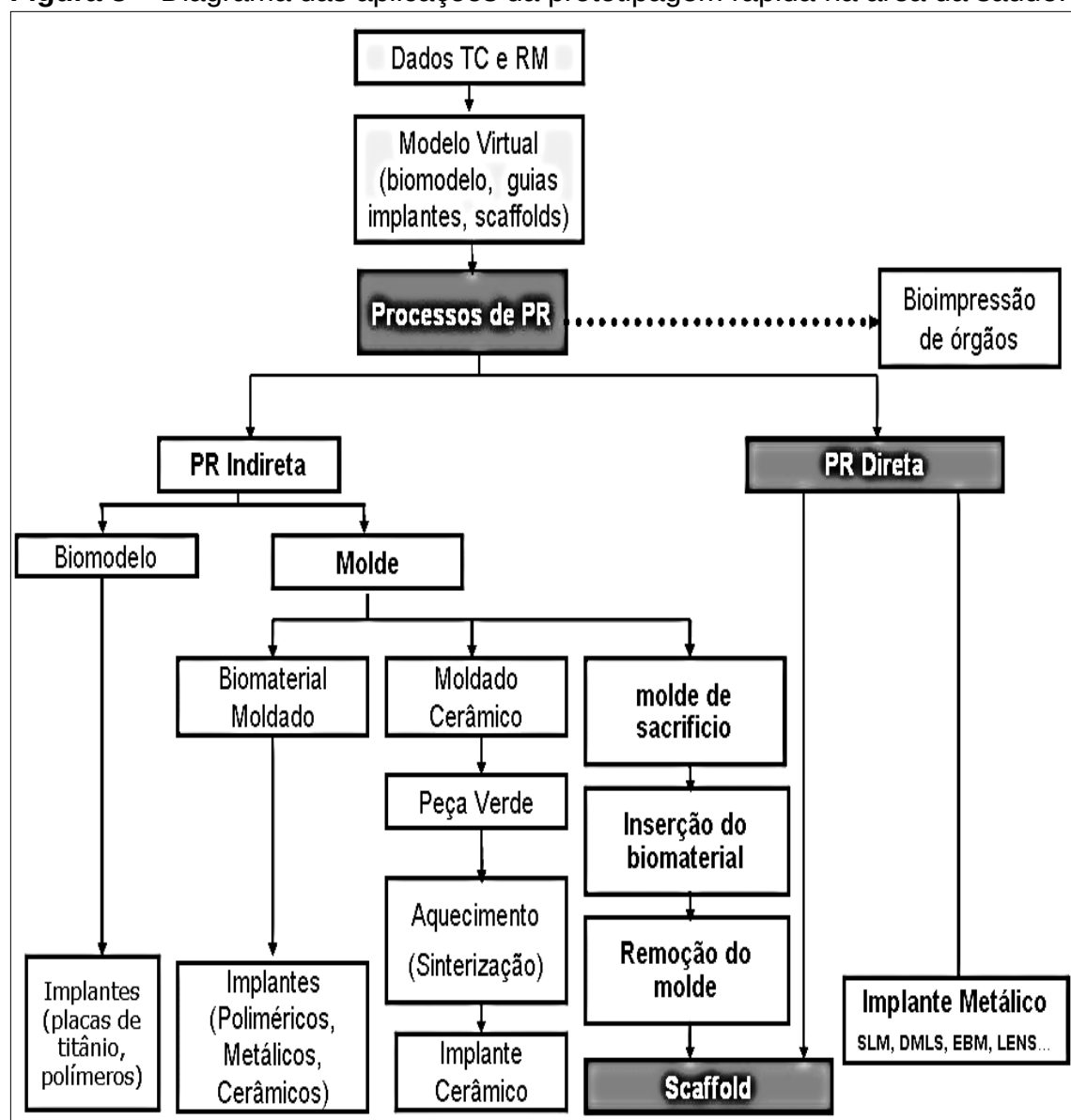
Figura 2 – Esquema do processo de aquisição de um biomodelo físico por prototipagem rápida.



Fonte: Meurer et al. (2003).

A figura 3 apresenta um diagrama das aplicações da prototipagem rápida na área da saúde. Em se tratando de bioengenharia, o uso da prototipagem rápida nas aplicações da área da saúde pode ser dividido basicamente em duas modalidades de processos: os diretos e os indiretos. Os processos indiretos geram moldes com os quais são construídos os implantes no material final desejado. Já nos processos diretos os implantes e *scaffolds* são obtidos já no material desejado, sem processos antecedentes e/ou subsequentes (NORITOMI, et al.,2007).

Figura 3 – Diagrama das aplicações da prototipagem rápida na área da saúde.



Fonte: Noritomi et al (2007).

3.3.1 Sinterização direta de metais por laser

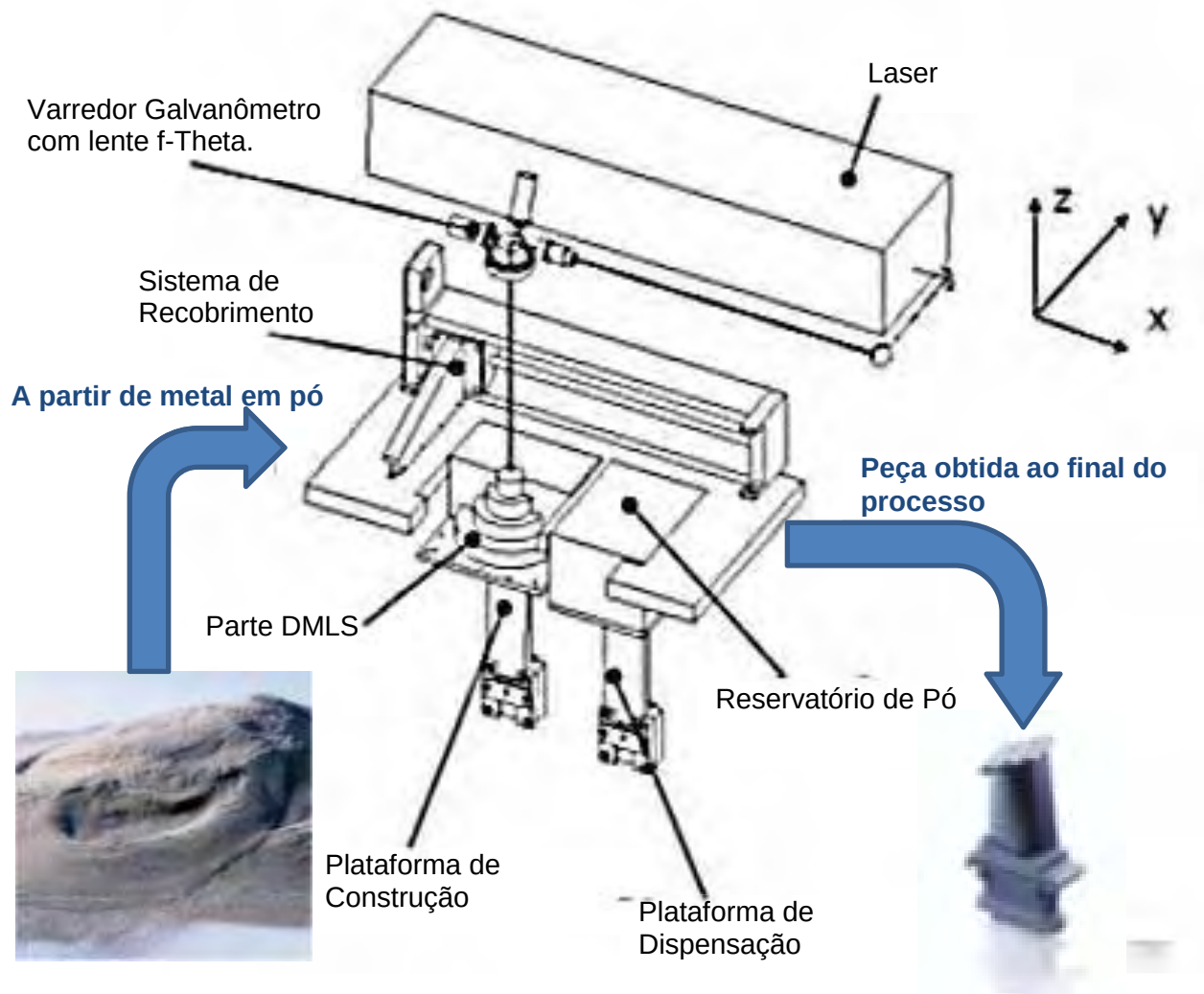
O processo de sinterização direta de metais por laser - *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS) está classificado, dentro das categorias apresentadas, como sendo um processo direto de prototipagem rápida. Devido à possibilidade de obtenção de geometrias complexas com excelente precisão dimensional, partindo-se de sistemas CAD 3D, esta tecnologia é uma das mais novas técnicas de manufatura aditiva que se baseia na produção de componentes camada a camada, a partir da sinterização de pós metálicos pela ação de um feixe de laser. Integrada às técnicas de imagens digitais de tomografia computadorizada e ressonância magnética, a DMLS tem sido largamente aplicada na área biomédica visando a produção de implantes de reconstrução óssea, principalmente confeccionados em titânio e suas ligas (ESPERTO; OSÓRIO, 2008; GALVANI, et al. 2012).

O processo de construção inicia-se conforme as demais metodologias de fabricação de biomodelos e implantes personalizados, a partir da obtenção de imagens médicas. As imagens são adquiridas, como já citado, por meio de exames de TC, RM ou Ultrassom dos pacientes, em formato DICOM. Estas imagens são manipuladas em *software* específico para tratamento de imagens médicas. A partir destas imagens procede-se a separação da estrutura de interesse (segmentação), gerando o modelo 3D no computador e criando-se arquivos STL que posteriormente são convertidos, através de *software* específico, em arquivos SLI, permitindo dessa forma o fatiamento da peça para construção camada a camada com seleção da espessura entre 20 e 60 μm , dependendo da granulometria do material a ser utilizado. Em seguida é realizada a transferência dos arquivos como *input* do processamento para a máquina/equipamento de sinterização (GALVANI, et al. 2012).

O equipamento apresenta uma câmara que permite, em seu interior, a manutenção de um ambiente inerte e termicamente controlado para a construção da peça. A figura 4 apresenta um desenho esquemático do processo de DMLS. Dentro da câmara, em uma plataforma de construção, há a dispersão do pó metálico por meio de um espalhador (ou raspador) formando camadas com espessura uniforme. Em seguida, o pó espalhado é processado por ação de um potente laser. Um sistema de espelhos controla o feixe de laser que efetua a varredura da área a ser sinterizada, correspondente a cada camada (seção XY) da peça, promovendo a

confeção de um suporte e sua ligação metalúrgica à placa de aço da plataforma, se for a primeira camada, ou a uma camada de pó sinterizado. Com a incidência do laser, as partículas do material são aquecidas e atingem seu ponto de fusão, unindo-se umas às outras e também à camada anterior. Após a varredura da área, quando o material solidifica, a plataforma de construção move-se para baixo (direção Z) possibilitando a adição e espalhamento de uma nova camada de pó a ser sinterizada e, o laser varre novamente as áreas desejadas, ou seja, depois que uma camada é sinterizada, uma nova camada é depositada e assim sucessivamente até finalizar a construção da peça (LAROSA, et al. 2012; GALVANI, et al. 2012).

Figura 4 – Desenho esquemático do processo de DMLS.



Fonte: Adaptado de EOS GmbH (2004).

Com o término do processamento, o restante do pó não sinterizado retorna para um reservatório e poderá ser utilizado como matéria-prima para uma próxima utilização, já a peça confeccionada é destacada da plataforma de aço por processo de usinagem (GALVANI, et al. 2012).

Os parâmetros que influenciam no processo de DMLS e na densificação da peça obtida são (ESPERTO; OSÓRIO, 2008):

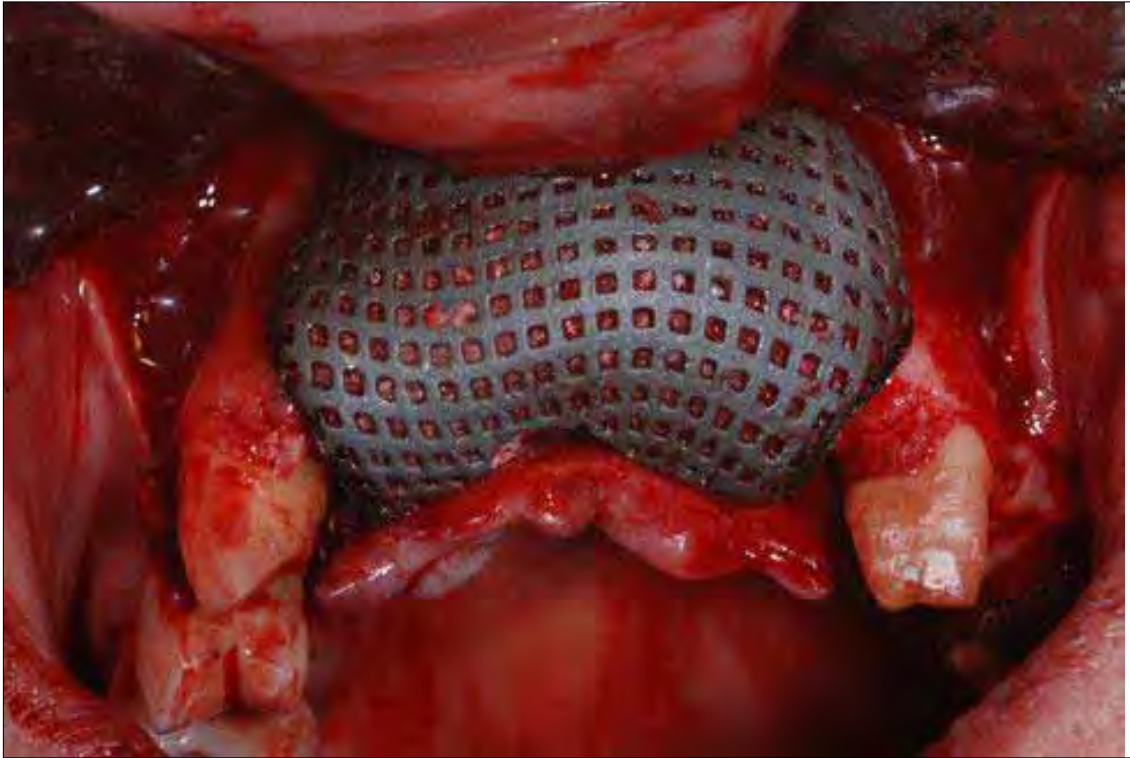
- potência do laser;
- velocidade de varredura do laser;
- distância entre as linhas de varredura do laser e;
- a estratégia de construção da peça;
- espessura da camada.

A estratégia de construção consiste na forma como o laser incide sobre a área que deve ser sinterizada e determina, além da densificação do material, o tempo de construção das peças (ESPERTO; OSÓRIO, 2008).

Assim as propriedades da peça/sólido sinterizada obtida por meio da DMLS dependem da densidade do sólido que se consegue atingir, ou seja, se o sólido obtido tiver maior densidade, o que significa menor porosidade, as propriedades mecânicas e térmicas do material obtido serão melhores (ESPERTO; OSÓRIO, 2008).

A tecnologia DMLS tem sido amplamente utilizada na fabricação de próteses para utilização médica e odontológica, pois permite a fabricação de implantes customizados para aplicação direta. Um exemplo muito interessante de aplicação do método DMLS é apresentado na figura 5, onde uma malha de titânio é utilizada na regeneração de uma arcada dentária atrofiada. O atendimento à geometria exigida e a customização do dispositivo fabricado permitem a implantação deste no paciente sem necessidade de adaptação como em malha convencional, e dispensa a utilização de parafusos, visto que a malha se adapta perfeitamente à arcada dentária do paciente (CIOCCA et al., 2011).

Figura 5 – Malha de titânio para regeneração de arcada dentária atrofiada.



Fonte: Ciocca et al. (2011).

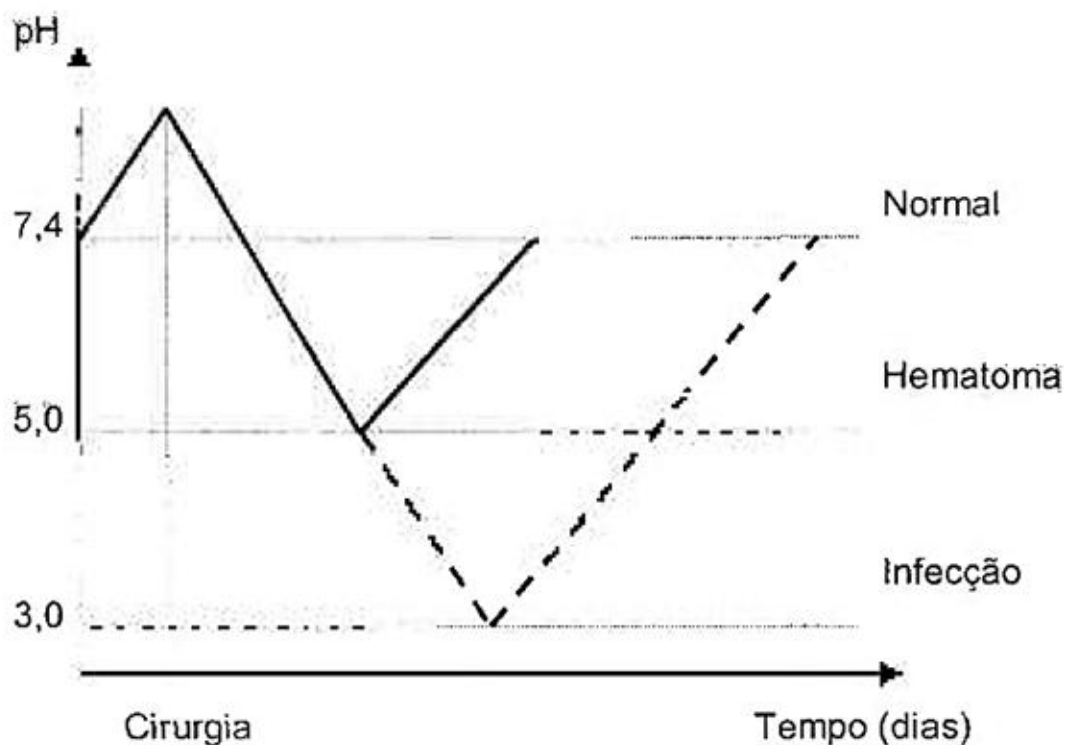
3.4 Resistência à corrosão eletroquímica em biomateriais metálicos

De acordo com a nomenclatura adotada pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), à corrosão é definida como reações químicas ou eletroquímicas entre um material, normalmente um metal, e seu ambiente, que produzem uma deterioração no material e de suas propriedades (FERREIRA, 2005).

Os 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, e compostos orgânicos como soro albumina, fibrinogênio e enzimas. 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, 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 em corrosão pode comprometer o desempenho desses dispositivos, alterando as propriedades mecânicas e influenciando também na biocompatibilidade, em virtude dos produtos de corrosão (ASSIS, 2006).

O pH do fluido fisiológico é homeostaticamente 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. A figura 6 apresenta um gráfico com a variação de pH sanguíneo pós-cirúrgico. O valor normal de pH somente é restabelecido após alguns dias. 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 ainda mais elevados (OLIVEIRA,1995 citado por ASSIS, 2006).

Figura 6 – Variação de pH sanguíneo pós-cirúrgico: evolução normal, com hematoma e com presença de infecção de sítio cirúrgico.



Fonte: Oliveira (1995) citado por Assis (2006).

Os biomateriais devem apresentar um conjunto de propriedades que permita que o dispositivo implantável desempenhe as funções para as quais foi projetado. A combinação de alta corrosividade dos fluidos fisiológicos e baixa tolerância do organismo à maioria dos produtos de corrosão, elimina uma grande parcela desses materiais (ASSIS, 2006).

Assim, a corrosão metálica é um dos tópicos essenciais no estudo de biomateriais metálicos. O potencial de corrosão e os produtos de corrosão, são os

principais fatores que limitam o tipo de material que poderá ser empregado como biomaterial. A corrosão pode levar ao comprometimento do desempenho da função por causar deterioração das propriedades mecânicas do material (PEREIRA; BUONO; ZAVAGLIA, 2006).

A resistência à corrosão é uma propriedade de especial importância que pode alterar tanto a biocompatibilidade quanto a própria resistência mecânica do material metálico. Isso é evidenciado quando se considera que os fluidos fisiológicos, ricos em íons cloretos, são ambientes propícios ao desenvolvimento de processos de corrosão. A avaliação do comportamento em corrosão se caracteriza como uma etapa de qualificação no desenvolvimento de um biomaterial metálico (ASSIS, 2006).

O uso de técnicas eletroquímicas em meios que simulam os fluidos fisiológicos é uma prática bastante utilizada para a avaliação do comportamento em corrosão de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas (ASSIS, 2006).

Alguns metais e ligas tendem a tornar-se passivos devido à formação de uma película fina e aderente de óxido ou outro composto insolúvel na sua superfície. A passivação faz com que esses materiais funcionem como áreas catódicas. Dessa forma, dependendo do meio, uma vez conhecidas as curvas de polarização, os metais e ligas podem ser considerados como sendo ativos ou passivos em função de seu potencial de eletrodo em estado estacionário. As taxas de corrosão de metais ativos são mais altas do que em metais passivos (ASSIS, 2006).

Taxas de corrosão de metais e ligas podem ser determinadas usando métodos químicos e eletroquímicos. Os métodos químicos para identificar tendência à corrosão são os seguintes (ASSIS, 2006):

- perda de massa do metal e liga que se corrói;
- avaliação da quantidade de produtos de corrosão no meio corrosivo e;
- avaliação da quantidade de gás produzido durante a reação de corrosão.

A avaliação da taxa de corrosão e dano corrosivo provocado pode ser feita de várias formas (TOMS, 1988 citado por FERREIRA, 2005):

- Perda de peso: é o método mais antigo de avaliar a corrosão, porém só é válido quando a corrosão for perfeitamente uniforme e quaisquer produtos de corrosão tenham sido removidos antes da pesagem. A taxa de corrosão pode ser descrita em termos de perda em peso por unidade de área por tempo, ou perda na espessura por unidade de tempo;

- Profundidade do pite: um pite é uma área de ataque localizado no metal e é medido por compassos calibrados ou um microscópio com o ajuste de foco calibrado;
- Perda das propriedades mecânicas: a severidade da corrosão pode ser avaliada pela perda das propriedades mecânicas após exposição. Um controle é mantido em armazenamento seco para ser testado com a amostra após o experimento. A redução do limite de resistência à tração seria a melhor medida, pois incluem os efeitos de ambos ataques corrosivos, geral e localizado;
- Aparência: mancha e descoloração são exemplos visíveis de corrosão, mas o exame por microscópio eletrônico de varredura dá os melhores resultados;
- Efeito do meio corrosivo: processos de corrosão podem causar muitas mudanças significantivas no meio corrosivo tal como uma alteração do pH ou um aumento na concentração de íons metálicos resultantes da corrosão e;
- Eletroquímica: métodos elétricos para medir a corrosão envolvem medidas das mudanças na resistência do espécime metálico.

Curvas de polarização potenciodinâmica, polarização linear, determinação de potencial a circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica são alguns dos métodos eletroquímicos utilizados em estudos sobre corrosão.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização que prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial a taxa de varredura constante (WOLYNEC, 2003).

Potencial de corrosão é aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto. Potenciais onde predominam reações catódicas são aqueles menores que o potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Inicialmente a escala de potencial está dividida entre as regiões catódicas e anódicas, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque

eletroquímico, dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico (WOLYNEC, 2003).

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{cor}), entre a região catódica e anódica (WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão (E_{cor}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{cor} , as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude compondo a corrente de corrosão (i_{cor}) (WOLYNEC, 2003).

A partir de E_{cor} , observa-se que a medida que aumenta-se o potencial, a densidade de corrente também aumenta até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e a de densidade crítica de passivação (i_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre. Esta medida de densidade de corrente é diretamente proporcional a taxa de corrosão (WOLYNEC, 2003).

O intervalo de potencial de E_{cor} e E_{crit} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Na segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta (WOLYNEC, 2003).

A região passiva, que corresponde à segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_p), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação (i_{pass}). Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_p), este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passivadora superficial. Esta região é denominada de transpassiva.

Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}) e potencial crítico de passivação (E_{crit}), maior será a facilidade que o material metálico terá para se passivar em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação (i_{pass}), menor será a taxa de corrosão na passividade. A densidade de corrente (i_{cor}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma

curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio (WOLYNEC, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da matéria-prima

O pó atomizado pré-ligado ultrafino comercial da liga Ti-6Al-4V utilizado neste estudo foi produzido pela empresa EOS® e gentilmente cedido pelo Instituto Nacional de Biofabricação (INCT-BIOFABRIS) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Para caracterização do pó foram realizadas análises por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise da distribuição granulométrica e difração de Raios-X.

As imagens da amostra de pó foram obtidas no equipamento EVO LS15 Zeiss® localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura da FE/IS – UNESP.

A microanálise da composição química da matéria-prima foi determinada por detector EDS, acoplado ao MEV, técnica de cujo analisador de Raios-X permite identificar, por dispersão de energia, os elementos que constituem o material.

A análise de granulometria foi realizada por meio do *software* AxioVision 4.8.2 Imaging Software Munchen Zeiss® no Laboratório de Preparação Metalográfica do Departamento de Engenharia de Materiais (DEM) localizado na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP).

A difração de Raios-X foi realizada a fim de determinar as fases que compõem a amostra de pó, com fonte de radiação de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e o ângulo de varredura empregado variou de 20° a 80°. Os ensaios de difração foram feitos no Difrátômetro de Raios-X Rigaku Ultima IV, localizado no Laboratório de Polímeros I do Grupo de Polímeros (GPOL) do Departamento de Física e Química (DFQ) da FE/IS – UNESP.

4.2 Confeção das amostras

A partir do pó caracterizado, as amostras foram produzidas pela técnica de Sinterização Direta de Metal por Laser (DMLS), utilizando o equipamento de prototipagem rápida EOSINT M 270, instalado no INCT-BIOFABRIS - UNICAMP. A figura 8 apresenta a imagem do equipamento.

Os parâmetros de processamento utilizados na confecção das amostras estão apresentados na Tabela 3. Trata-se de valores pré-determinados pelo fabricante do equipamento e definidos como o ideal para a sinterização dessa liga em específico. Durante o processamento, o gás argônio foi utilizado para controlar o nível de oxigênio dentro da câmara, agindo também como gás de proteção. Foram obtidas 03 amostras com as seguintes dimensões: 5 mm x 15 mm x 40 mm.

Figura 8 – Equipamento de DMLS modelo EOSINT M 270.



Fonte: EOS Gmbh (2004).

Tabela 3 – Parâmetros de processamento utilizados no processo DMLS.

Potência do laser	170 W
Velocidade de varredura do laser	1250 mm/s
Ângulo de varredura	45°
Distância entre linhas	100 µm
Espessura da camada	30 µm

Fonte: EOS Gmbh (2004).

4.3 Preparação das amostras

A fim de remover do topo das amostras o acabamento superficial específico do processo de fabricação, as amostras passaram por processo convencional de lixamento manual com as seguintes variações granulométricas de lixa: 60, 80, 120, 220, 320, 600, 1200 e 2000.

Para remover as deformações da etapa de lixamento, as amostras foram polidas antes de serem examinadas no microscópio óptico. O polimento foi realizado pelo método convencional em politriz, com panos de polimento de diferentes texturas superficiais e utilizando abrasivos de suspensão de diamante com as seguintes granulometrias: 3 μm e 1 μm .

Os processos de lixamento e polimento foram efetuados no Laboratório de Pesquisa Metalográfica, localizados no DEM da FE/IS-UNESP.

Após esses processos, as amostras foram submetidas à limpeza. Inicialmente foram lavadas com detergente, passando em seguida por dois banhos ultrassônicos: o primeiro de 10 minutos em álcool etílico a 70% e o segundo de 10 minutos em água destilada a fim de remover quaisquer partículas que pudessem interferir no ataque químico para revelação da microestrutura. Depois de limpas as amostras foram secadas utilizando-se álcool e soprador térmico para evitar manchas.

Posteriormente a limpeza, as amostras foram atacadas quimicamente com reagente Kroll seguindo instruções definidas no POP-011, do LABIOMEC-Unicamp (solução preparada com 50 mL de água destilada, 10 mL de HF e 30 mL de HNO_3), mediante imersão por aproximadamente 30 segundos, objetivando revelar a microestrutura do material. O ataque químico foi efetuado no DEM da EESC - USP.

4.4 Caracterização das amostras

Para caracterização das amostras obtidas, a fim de verificar a porosidade e microestrutura, foram realizadas análises por meio de técnicas convencionais de Microscopia Óptica (MO), MEV, EDS, Difração de Raios-X. Para verificação da densidade utilizou-se o princípio de Arquimedes. Para medidas de microdureza utilizou-se a Vickers (HV) e para resistência à corrosão foram realizados ensaios de corrosão eletroquímica gerando curvas de polarização potenciodinâmicas.

4.4.1 Composição química

As micrografias das amostras, foram obtidas no equipamento EVO LS15 Zeiss® localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura da FE/IS – UNESP.

A microanálise da composição química das amostras foi determinada por detector EDS do MEV e obtida por meio do mesmo equipamento utilizado para a obtenção das micrografias.

4.4.2 Densidade

A densidade das amostras foi obtida utilizando-se o princípio de Arquimedes, em aparato experimental localizado no Laboratório de Física II pertencente ao DFQ da FE/IS – UNESP.

Para se obter o valor da densidade das amostras (dc), foi medida a massa do corpo (mc) e a massa aparente (ma) com auxílio de uma balança eletrônica de precisão Quimis, Modelo Q520-2000. Em um bequer com 100 mL de água destilada e com um termômetro de coluna de mercúrio, a temperatura da água foi verificada bem como os valores para massa aparente. Os valores obtidos foram substituídos na equação onde a densidade do líquido (dl) refere-se ao valor teórico de densidade da água à 25 °C:

$$\text{Eq.1} \quad dc = \frac{mc}{(mc - ma)} \cdot dl$$

4.4.3 Microdureza

Os ensaios de microdureza realizados foram Vickers (HV) foram realizados no Laboratório de Dureza e Microdureza do DEM da EESC – USP. Foram realizadas 10 medidas com carga aplicada de 200 gf durante 10 segundos. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM E384-10.

4.4.4 Microestrutura

A análise da microestrutura das amostras, foram por meio de microscopia óptica utilizando o Microscópio Óptico Zeiss AxioPlan, localizado no Laboratório de Microscopia do DEM localizado da EESC – USP e por MEV no equipamento EVO LS15 Zeiss® localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura da FE/IS – UNESP.

A difração de Raios-X foi realizada a fim de determinar as fases que compõem as amostras sinterizadas, com fonte de radiação de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e o ângulo varredura empregado variou de 20° a 80° . Para fins de indexação foi utilizada a ficha 44_1294 JCPDS que compõem a base de dados para Ti- α . Os ensaios de difração foram feitos no Difrátômetro de Raios-X Rigaku Ultima IV, localizado no Laboratório de Polímeros I do Grupo de Polímeros (GPOL) do Departamento de Física e Química (DFQ) da FE/IS – UNESP.

4.5 Ensaios de Corrosão Eletroquímica

As amostras passaram novamente pelo processo de lixamento manual, restrito a lixa de granulometria 2000. Foram polidas conforme procedimento descrito anteriormente e após esses processos foram submetidas à limpeza. Inicialmente foram lavadas com detergente, passando em seguida por três banhos ultrassônicos: o primeiro de 10 minutos em acetona, o segundo de 10 minutos em álcool etílico a 70% e o terceiro de 10 minutos em água destilada. Depois de limpas as amostras foram secadas utilizando-se álcool e soprador térmico a fim de evitar manchas.

Para os ensaios de corrosão eletroquímica foram empregados 100 mL de cada solução eletrolítica. Os eletrólitos utilizados foram Soro Fisiológico, Ringer Lactato e Solução de Hanks que simulam os meios fisiológicos, bem como os três meios acrescidos de Peróxido de Hidrogênio até atingirem pH~5,02 e pH~4,33 que simulam respectivamente reações de inflamação e infecção. Para os ensaios com eletrólitos de baixo valor de pH foi utilizado um agitador magnético, a fim de impedir a formação de bolhas formadas pela redução de íons de hidrogênio para H_2 , que provocam alterações na área de contato do material com o eletrólito.

O arranjo experimental, apresentado na figura 9, utilizado para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica apresenta uma célula eletroquímica constituída em vidro com capacidade para 300 mL de solução eletrolítica e três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho constituído pelas amostras experimentais. Foi empregado, também, um potenciostato modelo Autolab - VGSTAT - 302, e *software* Autolab GPES para monitoramento do potencial e corrente. Todas as etapas envolvidas nos ensaios de corrosão eletroquímica foram realizadas no Instituto de Química (IQ) da EESC – USP.

As curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s e o intervalo de potencial varrido de -1 V a + 1,2 V. A área ensaiada das amostras (eletrodo de trabalho) foi de 0,5 cm². As correntes de corrosão foram calculadas no intercruzamento das curvas anódica e catódica linearizadas, na região do potencial de corrosão. Os parâmetros eletroquímicos de corrosão obtidos foram o potencial de corrosão, a densidade de corrente e a resistência à polarização.

Figura 9 – Célula Eletroquímica com eletrólito e eletrodos conectados.



Fonte: Dados do próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da matéria prima

5.1.1 Morfologia do pó pré-ligado

O pó pré-ligado ultrafino comercial da liga Ti-6Al-4V apresenta partículas policristalinas de morfologia esférica conforme se evidencia nas micrografias apresentadas na figura 10.

5.1.2 Granulometria

A análise da granulometria revelou partículas com tamanho de diâmetro médio de 42,70 μm . A tabela 4 apresenta os tamanhos mínimo, máximo e médio de diâmetro obtidos a partir da figura 10 - A. A tabela 5 apresenta os principais valores de variação de tamanhos de diâmetros encontrados, excluindo-se as repetições, obtidos a partir da figura 10 - A.

Tabela 4 – Tamanho médio, mínimo e máximo de diâmetro das partículas do pó comercial da liga Ti-6Al-4V utilizado na confecção das amostras, obtido a partir da Figura 10 - A.

Valores de tamanho de diâmetro de partículas em μm		
Médio	Mínimo	Máximo
42,70	0,10	96,06

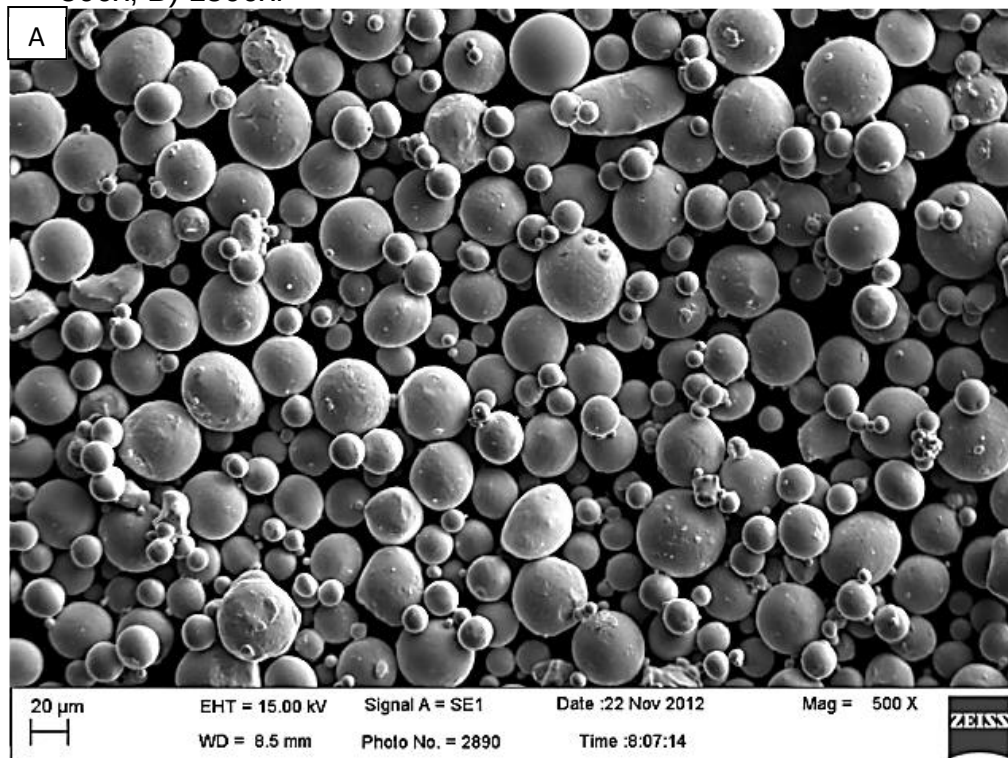
Fonte: Dados do próprio autor.

Tabela 5 – Variação de diâmetro das partículas do pó comercial da liga Ti-6Al-4V utilizado na confecção das amostras, obtida a partir da Figura 10 - A.

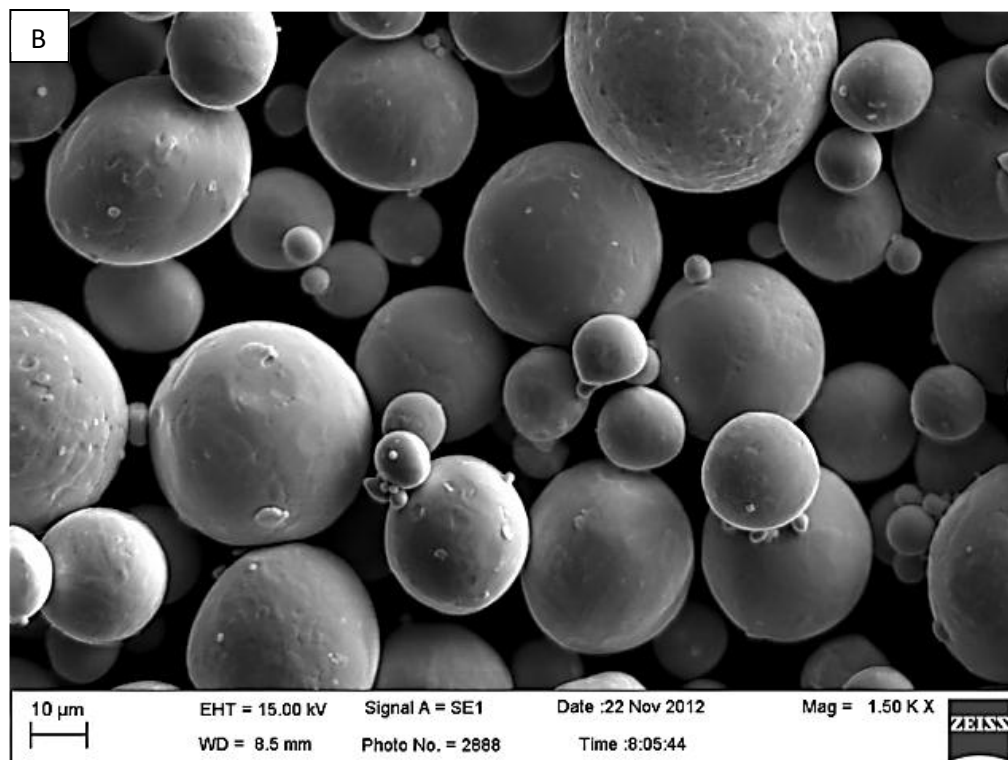
Tamanho de diâmetro das partícula em μm				
0,10	0,80	3,14	16,00	34,80
0,20	1,10	4,42	19,44	40,30
0,30	1,40	4,61	27,60	50,20
0,60	2,00	10,01	31,23	53,73
0,70	2,36	14,14	32,00	96,06

Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 10 – Morfologia do pó pré-ligado comercial da liga Ti-6Al-4V, utilizado na confecção das amostras, visualizadas em MEV com aumentos de A) 500x; B) 1500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

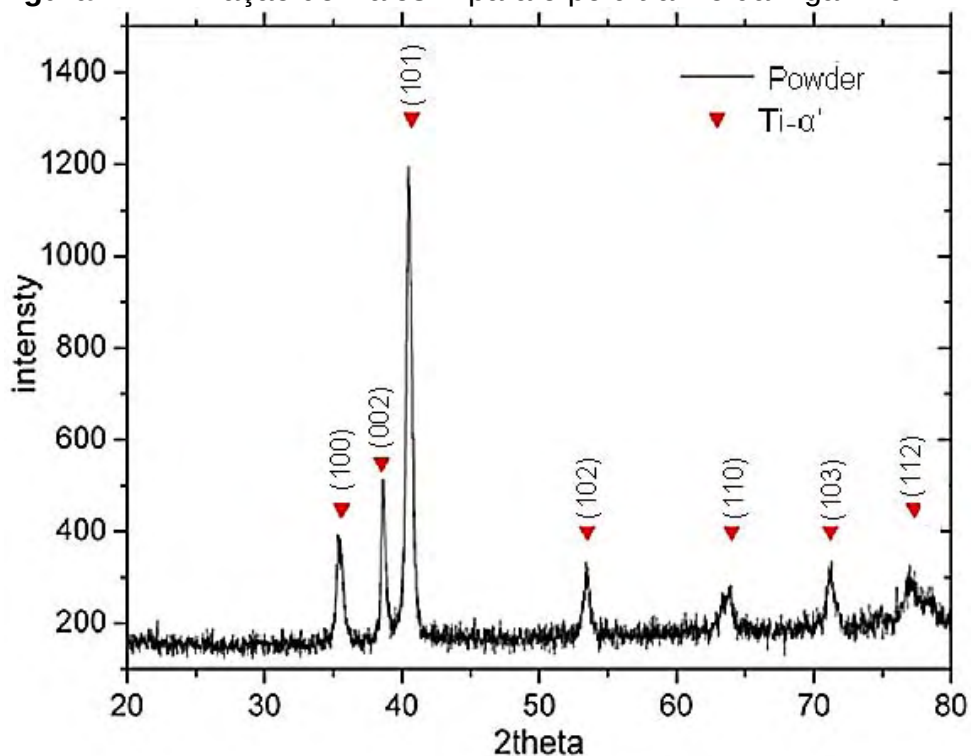


Fonte: Dados do próprio autor.

5.1.3 Difração de Raios-X

Na difração de Raios-x efetuada, apenas algumas reflexões seguem a Lei de Bragg para difração, assim a posição dos picos difratados (2theta, ângulo de Bragg) de acordo com o fator de estrutura de cada fase são apresentados no difratograma. Na figura 11 é possível verificar apenas picos de Ti- α' sobre o ruído/background. A intensidade relativa do pico de α' na direção (101) é maior que a intensidade nos demais picos, o que indica uma orientação cristalográfica preferencial.

Figura 11 – Difração de Raios-X para o pó ultrafino da Liga Ti-6Al-4V.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.1.4 Microanálise da composição química do pó pré-ligado

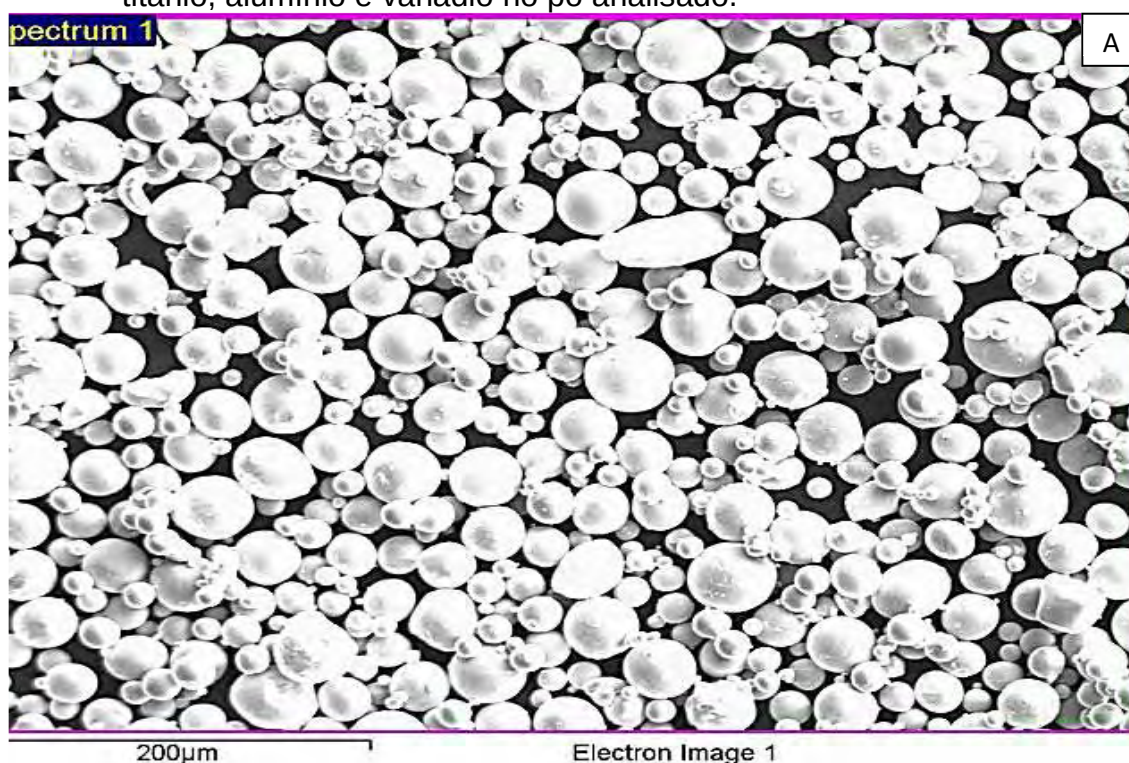
A figura 12 – A, mostra a delimitação da área selecionada para microanálise quantitativa da composição química do pó pré-ligado, apresenta valores que correspondem às especificações estabelecidas na norma ASTM F136-11, conforme comparação evidenciada na Tabela 6. Na microanálise da composição química da amostra de pó o Espectro obtido confirma a presença dos elementos titânio, alumínio e vanádio conforme apresenta a Figura 12 - B.

Tabela 6 – Composição química elementar quantitativa obtida a partir do Espectro apresentado na Figura 12-A.

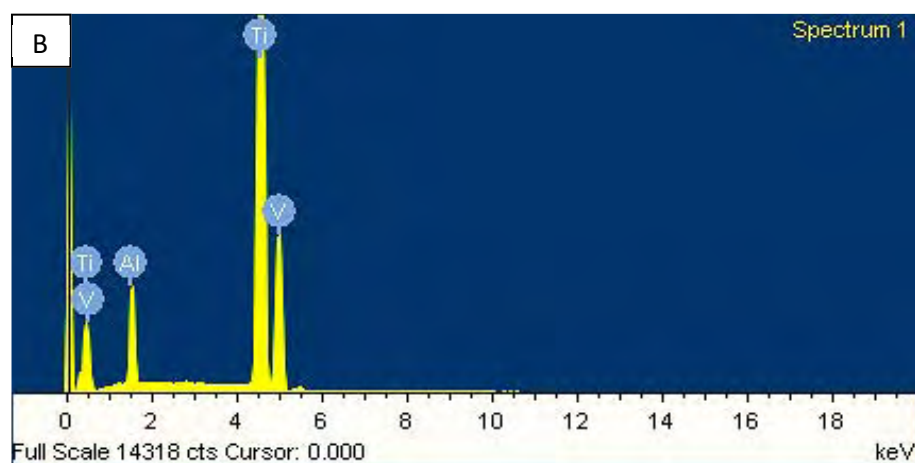
Elementos	Composição química (%)	
	DMLS	ASTM F136
Ti	89,81	balanço
Al	6,53	5,50 - 6,50 ± 0,40
V	3,66	3,50 - 4,50 ± 0,15

Fonte: Dados do próprio autor; ASTM F136.

Figura 12 – A) Delimitação de área para verificação de composição química elementar. B) Espectro obtido confirmando a presença dos elementos titânio, alumínio e vanádio no pó analisado.



Fonte: Dados do próprio autor.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.2 Caracterização das amostras

Após a caracterização do pó, análise da distribuição granulométrica, verificação das fases e análise química qualitativa do pó pré-ligado, passou-se às análises das amostras obtidas a partir da matéria-prima já analisada.

5.2.1 Microanálise da composição química das amostras

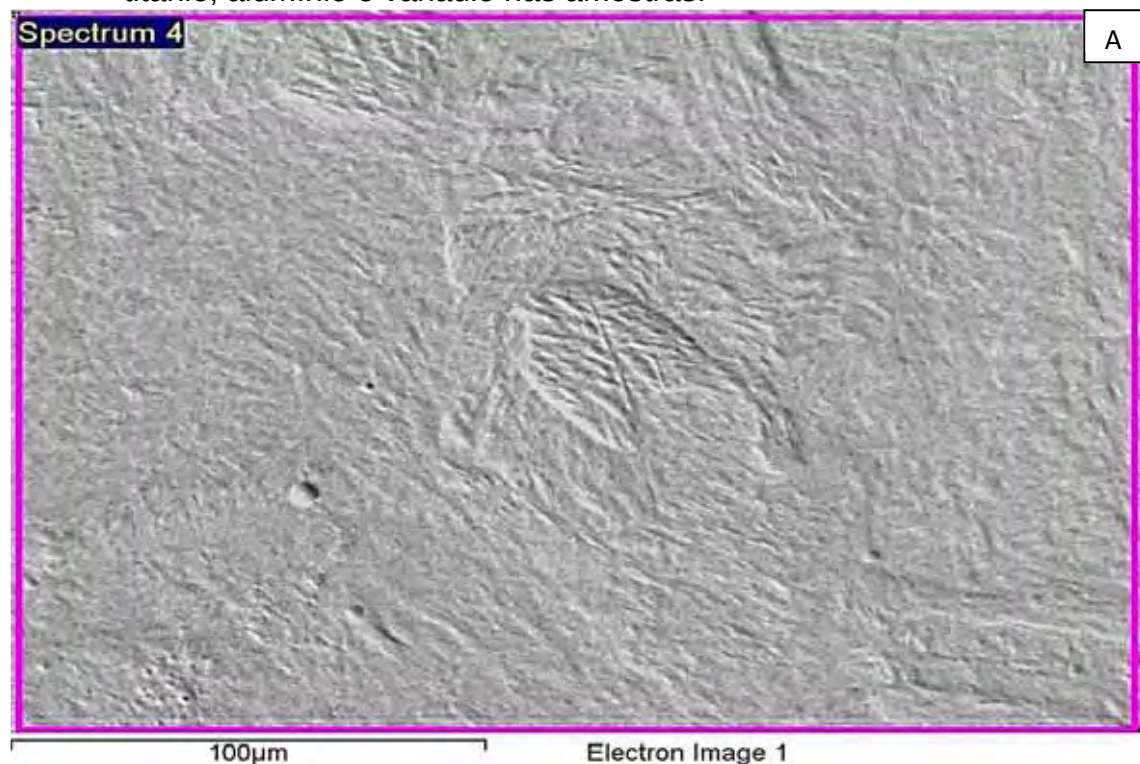
A análise quantitativa da composição química das amostras produzidas por DMLS apresenta valores que correspondem às especificações estabelecidas na norma ASTM F136-11, conforme comparação evidenciada na Tabela 7 e na figura 13 cujo Espectro da análise qualitativa obtida confirma a presença dos elementos titânio, alumínio e vanádio nas amostras.

Tabela 7 – Composição química elementar quantitativa das amostras produzidas por DMLS.

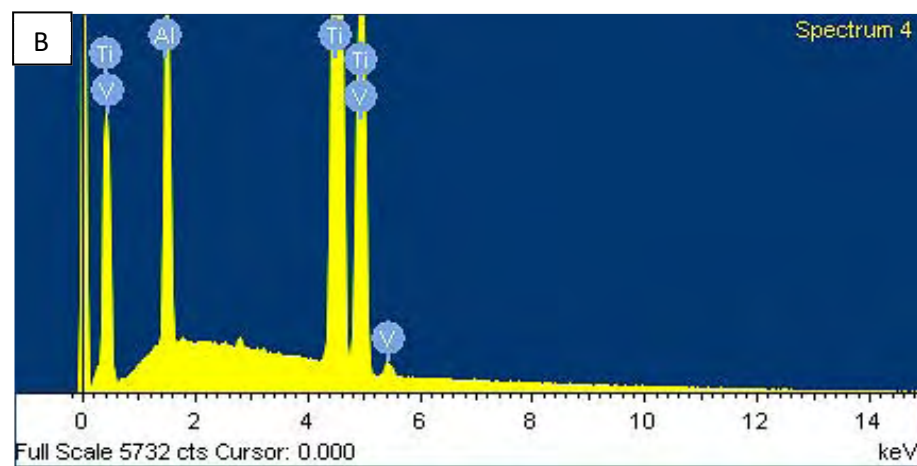
Elementos	Composição química (%)	
	DMLS	ASTM F136
Ti	90.08	balanço
Al	6.03	5,50 - 6,50 $\pm$ 0,40
V	3.89	3,50 - 4,50 $\pm$ 0,15

Fonte: Dados do próprio autor; ASTM F136.

Figura 13 – A) Delimitação de área para verificação de composição química elemental. B) Espectro obtido confirmando a presença dos elementos titânio, alumínio e vanádio nas amostras.



Fonte: Dados do próprio autor.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.2.2 Densidade e Porosidade

Os parâmetros de processamento empregados no processo resultaram na confecção de amostras com valor médio de densidade de $4,43 \text{ g/cm}^3$, equivalente ao valor teórico de densidade da liga Ti-6Al-4V, que de acordo com Ohlweiler (1982) é de $4,43 \text{ g/cm}^3$. Isto evidencia que as amostras produzidas por DMLS encontram-se

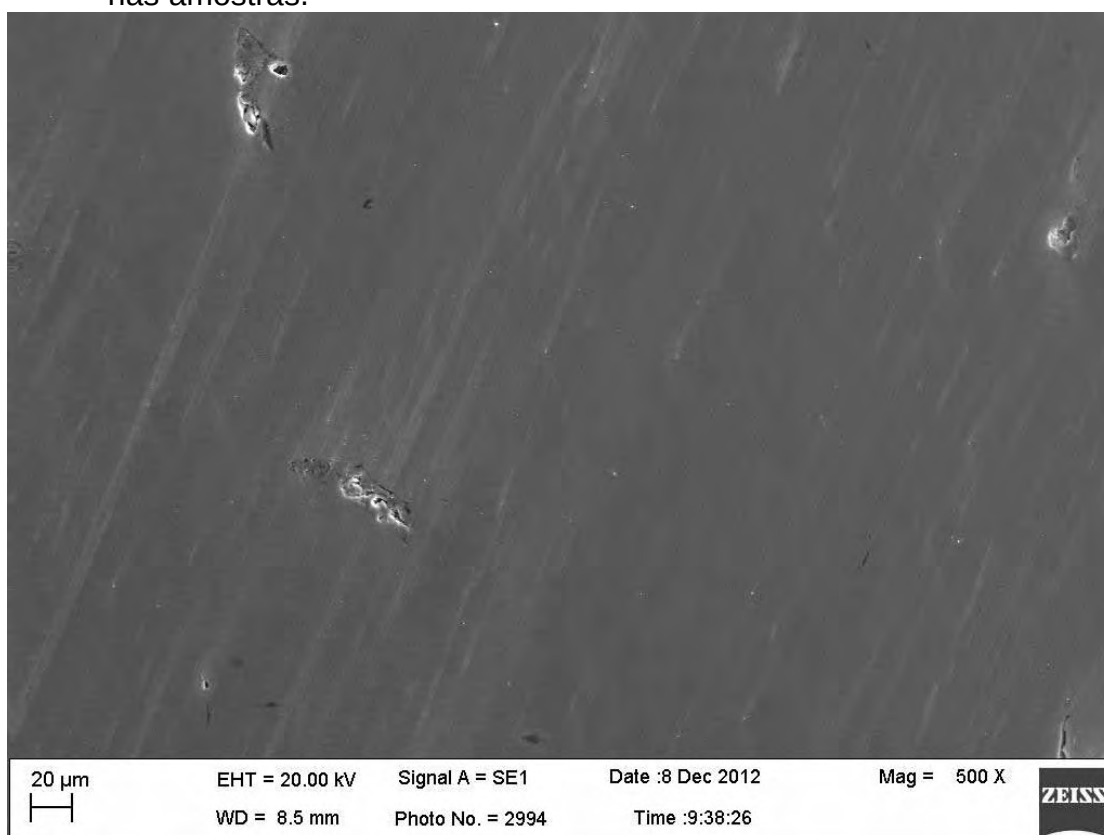
bastante densificadas, mesmo com a presença de alguns poros como é possível observar na figura 14. A Tabela 8 apresenta o valor médio de massa, volume e densidade obtido.

Tabela 8 – Valor médio obtido para as amostras em ensaio de densidade.

Propriedades	Valores
Massa (mc)	12,43 g
Massa aparente (ma) a 25 °C	2,80 g
Densidade da água (dl) a 25°C	0,9970479 g/cm ³
Densidade	4,43 g/cm ³

Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 14 – Micrografia obtida por MEV evidenciando a presença de porosidades nas amostras.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.2.3 Microestrutura das amostras

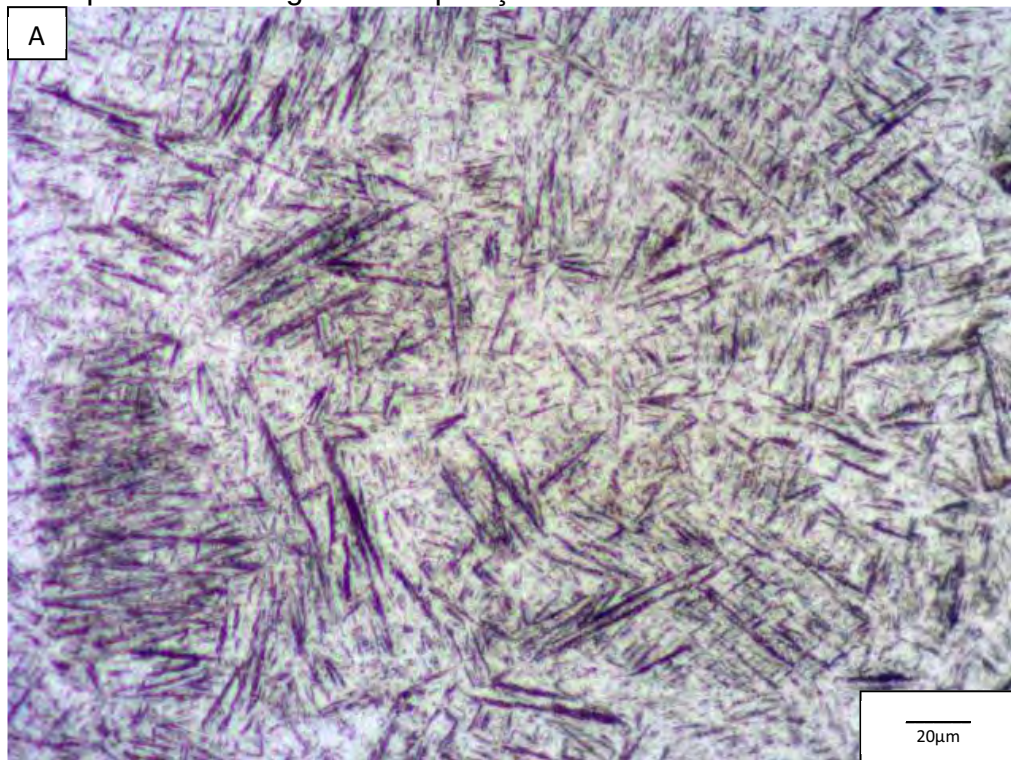
A transformação da fase β (ccc) para a fase α nas ligas de titânio pode ocorrer martensiticamente ou pelo processo de nucleação e crescimento,

dependendo da taxa de resfriamento e da composição da liga. Durante o resfriamento rápido, a fase β pode se transformar martensiticamente na fase α' hexagonal. Em um resfriamento mais lento, a fase β pode se transformar por nucleação e crescimento na fase α Widmanstätten (LAROSA, et al. 2012).

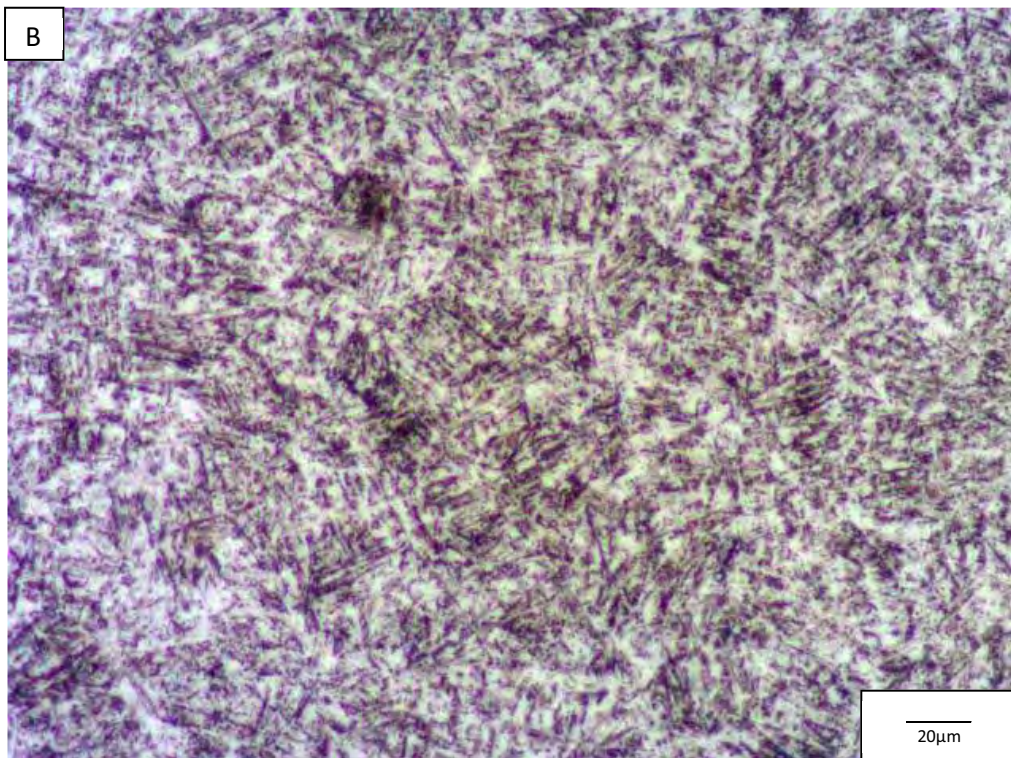
Assim, a formação de placas de martensita nas amostras, mostra que durante o processo de fabricação, onde a camada do pó da liga foi submetida à elevada temperatura durante a sinterização por laser, houve um resfriamento suficientemente rápido, em atmosfera de argônio, na temperatura ambiente capaz de induzir à transformação martensítica.

Cabe observar que as figuras 15 - A e 15 - B representam partes da mesma amostra, com o mesmo aumento, porém em áreas que revelam peculiaridades intimamente relacionadas às características da matéria-prima utilizada, tal como a variação do tamanho de partículas, que apresenta valor médio de 42,70 μm , como já verificado, e pelo processo de fabricação que apresenta parâmetros pré-definidos de construção de camadas com 30 μm de espessura e 100 μm de distância entre linhas. A microestrutura composta por placas de fase α' martensita (hcc) orientadas ortogonalmente, com predominância de uma morfologia acicular está presente em ambas porém na figura 15 - A que revela a face da superfície superior, equivalente a última camada de material depositado durante o processo DMLS, é constituída de placas maiores, visto que o passo entre uma linha de construção e outra foi determinado permitindo a formação apresentada. Já a figura 15 - B que revela a face da superfície transversal, equivalente a região de deposição de camadas, é constituída de placas menores visto que o parâmetro de construção limita a espessura da camada à 30 μm . A figura 16 apresenta micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura da superfície superior das amostras.

Figura 15 – A) Face da superfície superior, equivalente a última camada de material depositado durante o processo DMLS. B) Face da superfície transversal, equivalente a região de deposição de camadas.

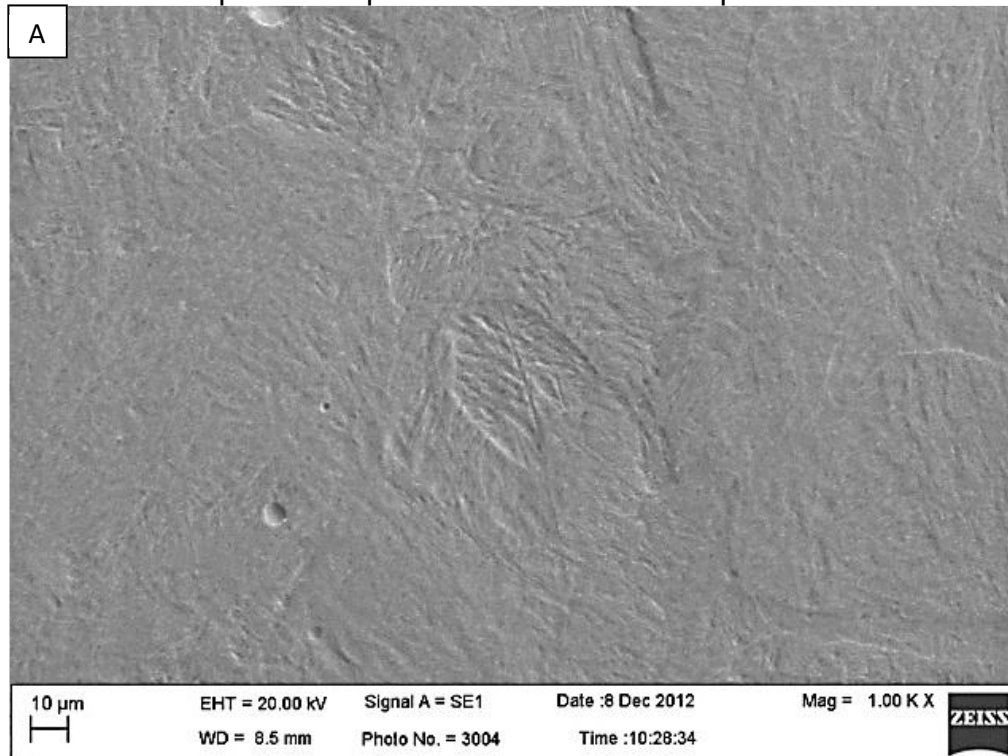


Fonte: Dados do próprio autor.

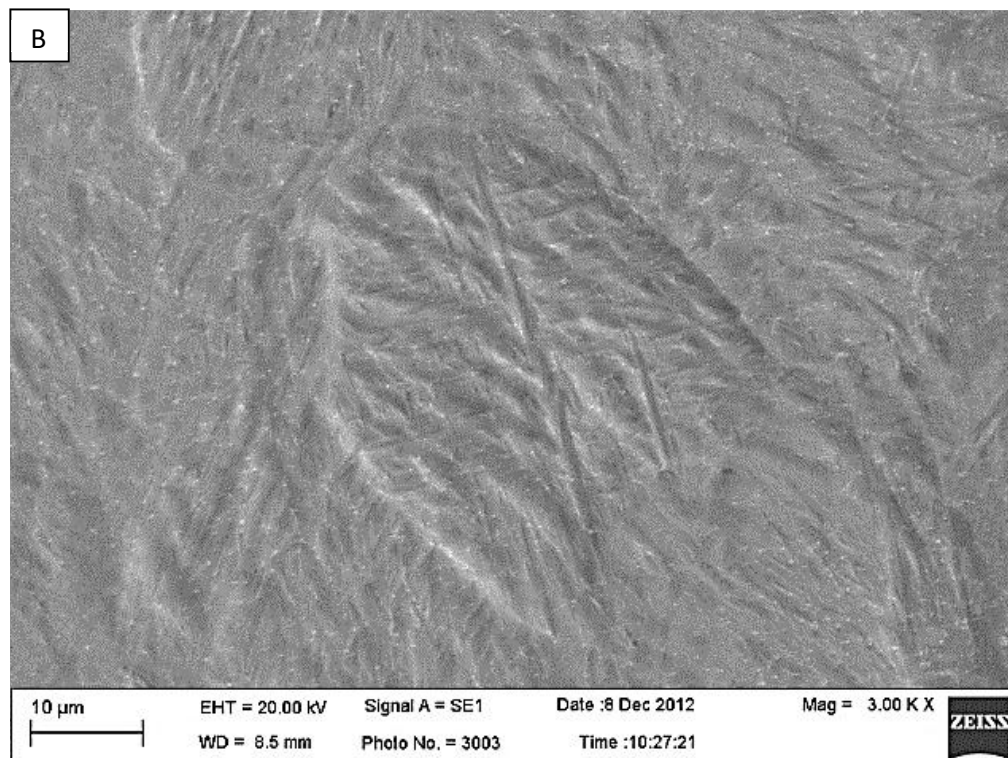


Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 16 – Micrografias da Microestrutura das amostras obtidas por MEV: A) e B) Face da superfície superior com aumentos respectivos de 1000x e 3000x.



Fonte: Dados do próprio autor.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.2.4 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza descritos no item 4.4.3 foram repetidos em material laminado de mesma liga, a fim de comparar o valor médio obtido nas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 9. O valor médio de microdureza superior das amostras obtidas por DMLS, quando comparado a laminada, pode ser atribuído a boa densificação e as características microestruturais observadas e discutidas nas figuras 15 e 16, constituída em toda sua extensão por placas de fases α' martensita (hcc) orientadas ortogonalmente, com predominância de uma morfologia acicular.

Tabela 9 – Valor médio de microdureza da liga Ti-6Al-4V obtida por processo de laminação e sinterização.

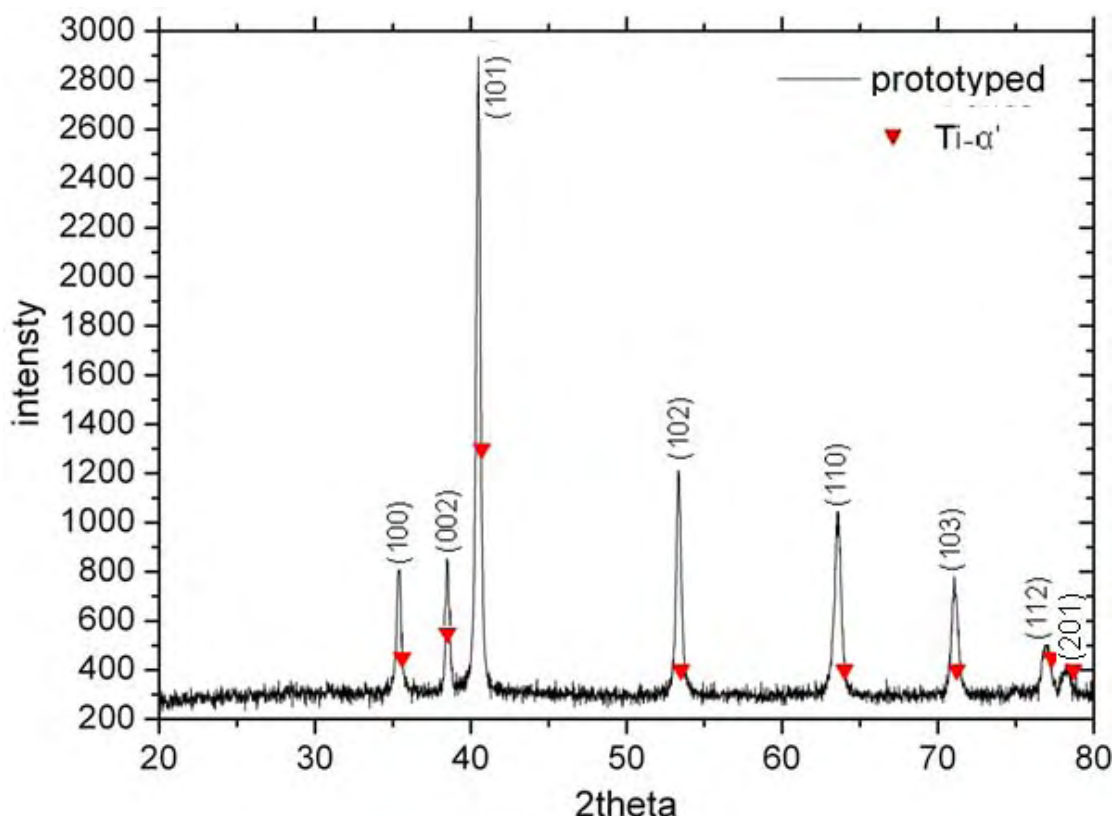
Liga Ti-6Al-4V – Laminada (HV)	Liga Ti-6Al-4V – DMLS (HV)
369,0	407,9
367,9	379,5
369,0	366,7
342,6	387,1
357,7	407,9
357,7	387,1
367,9	366,7
342,6	379,5
367,9	387,1
367,9	379,5
Valor médio 361,02	384,86

Fonte: Dados do próprio autor.

5.2.5 Difração de Raios-X das amostras

Assim como no difratograma da matéria-prima (seção 5.1.3) a única fase visivelmente presente no background é a fase α' , sendo que sua orientação cristalográfica preferencial é a (101). O difratograma, figura 17, confirma a microestrutura mostrada nas figuras 15 e 16.

Figura 17 – Difração de Raios-X da liga Ti-6Al-4V sinterizada por DMLS.



Fonte: Dados do próprio autor.

5.3 Ensaios de Corrosão Eletroquímica

Os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio atmosférico. As Tabelas 10 e 11 apresentam respectivamente o pH e a temperatura das soluções eletrolíticas verificadas antes e após os ensaios.

Nota-se que nas soluções eletrolíticas de NaCl e Ringer, o pH após os ensaios diminui, já em solução de Hanks o pH aumenta, isto ocorre devido às reações químicas ocorridas na superfície do material durante os ensaios, induzindo a alteração de pH no meio.

Tabela 10 – Verificação de pH e temperatura das soluções eletroquímicas.

Solução	NaCl	Ringer	Hanks	NaCl+H ₂ O ₂		Ringer+H ₂ O ₂		Hanks+H ₂ O ₂	
pH	6,02	6,85	7,31	5,02	4,33	5,02	4,33	5,02	4,33
°C	26,7°	26,7°	26,8°	26,6°	28,5°	26,6°	25°	26,4°	24,7°

Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 11 – Verificação de pH e temperatura dos eletrólitos após corrosão eletroquímica.

Solução	NaCl	Ringer	Hanks	NaCl+H ₂ O ₂		Ringer+H ₂ O ₂		Hanks+H ₂ O ₂	
pH	5,63	6,72	7,45	4,85	4,31	5,00	4,29	5,40	4,41
°C	26,6°	26,7°	26,8°	26,6°	28,6 °	26,7°	25,1°	26,4°	24,7°

Fonte: Dados do próprio autor

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos os seguintes parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização. O potencial de corrosão permite saber quando inicia a corrosão sobre a superfície em cada meio. A densidade de corrente de corrosão, que indica a velocidade das reações sobre a superfície do material, permite prever a taxa de corrosão que ocorre no material quando exposto a um determinado meio. A resistência de polarização mostra comparativamente a agressividade do meio sobre o material, pois quanto menor seu valor, mais agressivo é o meio (PICON, 2001).

De acordo com os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica (figura 18) e apresentados na Tabela 12, pode-se observar que em Soro Fisiológico o pH 6,02 é o menos agressivo para o material, evidenciado pela baixa densidade de corrente. O processo de corrosão teve início em -136 mV. Pela composição da curva (em preto), é possível evidenciar a existência de filmes de passivação que inibem o aumento da velocidade de corrosão.

Para o Soro Fisiológico com pH 5,02, considerado o pH que simula um processo de inflamação, é possível observar que o processo de corrosão metálica, inicia em -350 mV e ocorre diminuição da resistência à polarização, indicando assim aumento da agressividade do meio. Wolynech (2003), que afirma quanto menor o valor de resistência a polarização (R_{pol}), maior a corrosividade ou agressividade do meio. Há assim, um consequente aumento da densidade de corrente (de 0,02 para 194,70 A.cm⁻²). Pela composição da curva (em vermelho), não é possível observar picos de passivação, embora haja certa tendência no aumento da velocidade de corrosão, posicionando a curva mais para a direita.

Para o Soro Fisiológico com pH 4,33, considerado o pH que simula um processo infeccioso, é possível observar que o início do processo de corrosão

metálica ocorre em -222 mV e a agressividade do meio aumenta (de 14,15 para 12,07 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), porém a densidade de corrente não diminui na mesma proporção, possivelmente devido às reações sobre a superfície do material, evidenciado pela ocorrência de maior passivação, verificado na curva (em verde), acarretando diminuição na velocidade de corrosão (de 194,70 para 71,41 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A figura 19 apresentam micrografias das amostra com evidências de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Soro Fisiológico com pH 6,02 e pH 5,02 respectivamente.

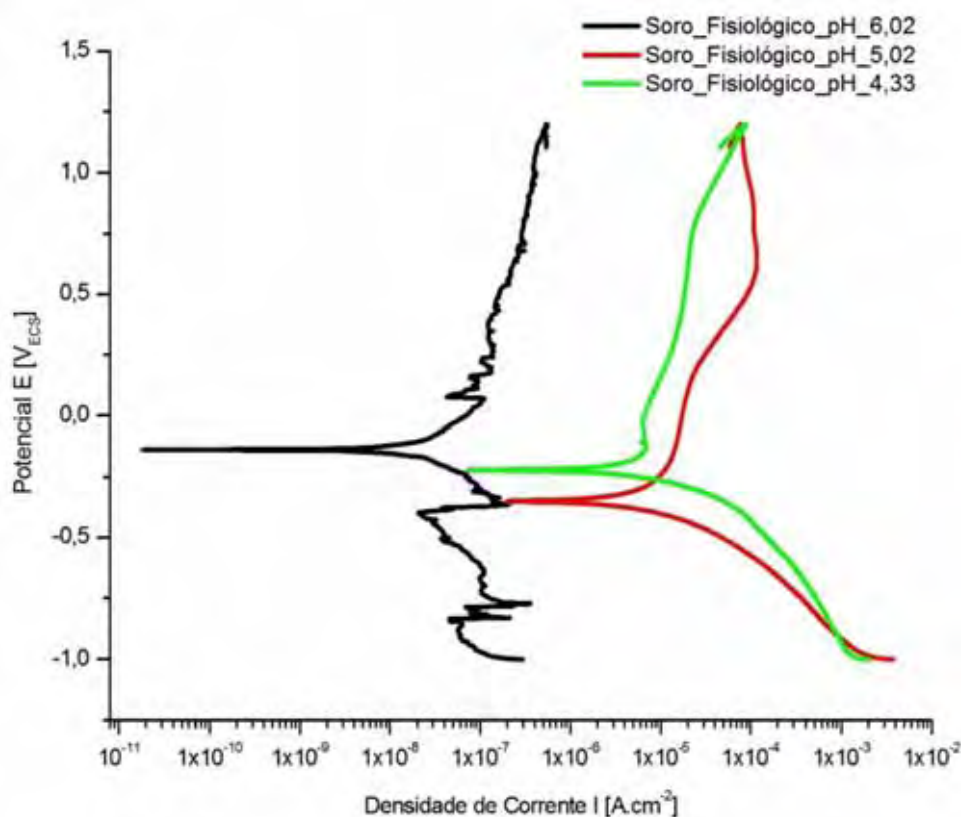
De acordo com os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 13, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (figura 20), pode-se constatar que em solução de Ringer Lactato com pH 5,02, o processo de corrosão metálica inicia-se primeiro (-274 mV), e a agressividade do meio é maior, comprovada pelo valor de resistência à polarização (15,02 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), sendo assim pode-se considerar que o dano causado por deterioração do material é o mais significativo dentre os três valores analisados, evidenciado pelo aumento na velocidade de corrosão (de 5,53 para 172,73 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A figura 21 apresentam micrografias das amostras com evidência de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de de Ringer Lactato, pH 6,85 e pH 5,02 respectivamente.

De acordo com os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 14, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (figura 22), é possível verificar que em solução de Hank's com pH 7,31 o processo de corrosão inicia-se primeiramente (-225 mV), o dano causado ao material por deterioração é o mais significativo dentre os três valores analisados, evidenciado pelo valor mais elevado de velocidade de corrosão (148,92 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Porém o meio com pH 4,33, mesmo tendo propiciado um início tardio do processo de corrosão, é o que apresenta maior agressividade, comprovada pelo valor de resistência à polarização (de 59,72 para 21,61 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

A figura 23 apresentam micrografias das amostras com evidências de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de de Hank's, pH 7,31 e pH 5,02 respectivamente.

Figura 18 – Curva de polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico (NaCl a 0,9%) com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).



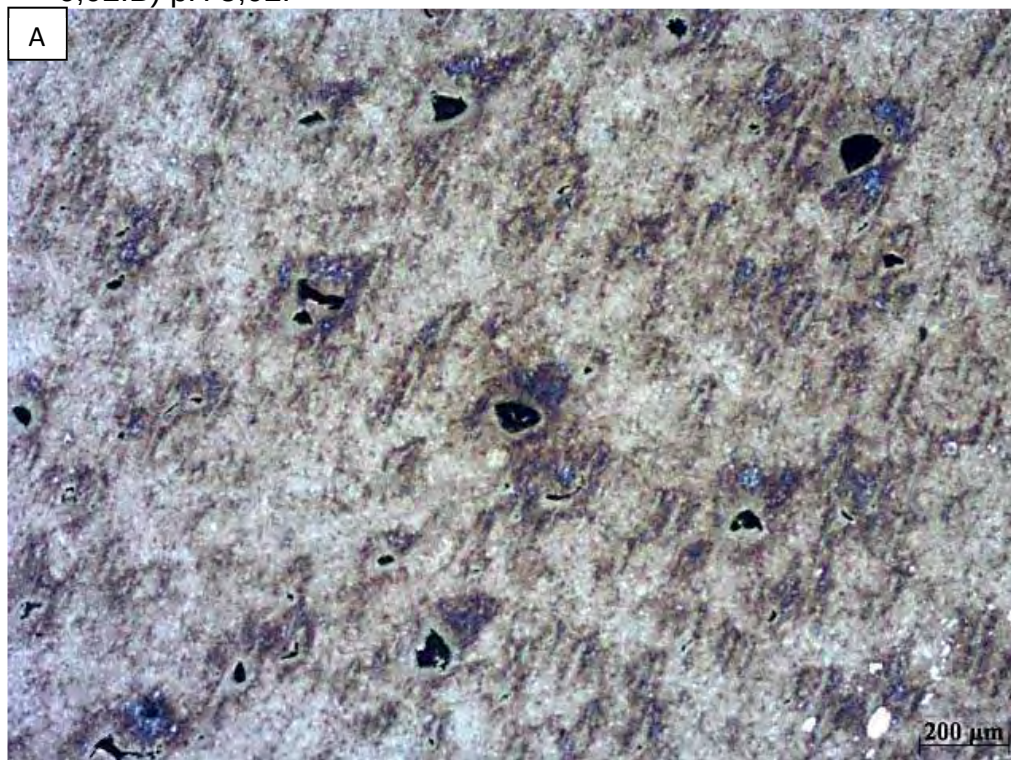
Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico (NaCl a 0,9%) com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

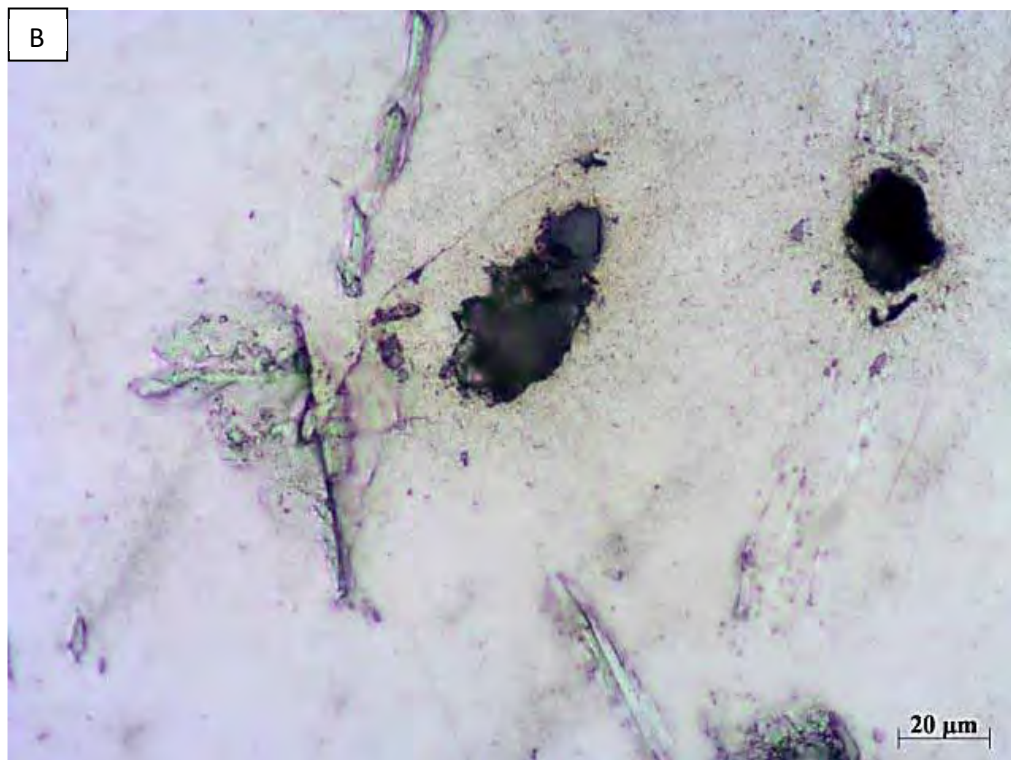
Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	I_{cor} [A.cm ⁻²]	R_{pol} (kΩ.cm ²)
Soro Fisiológico	6,02	-136	0,02	3.298,00
Soro Fisiológico	5,02	-350	194,70	14,15
Soro Fisiológico	4,33	-222	71,41	12,07

Fonte: Dados do próprio autor

Figura 19 – A) Evidências de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Soro Fisiológico (NaCl a 0,9%) pH 6,02. B) pH 5,02.

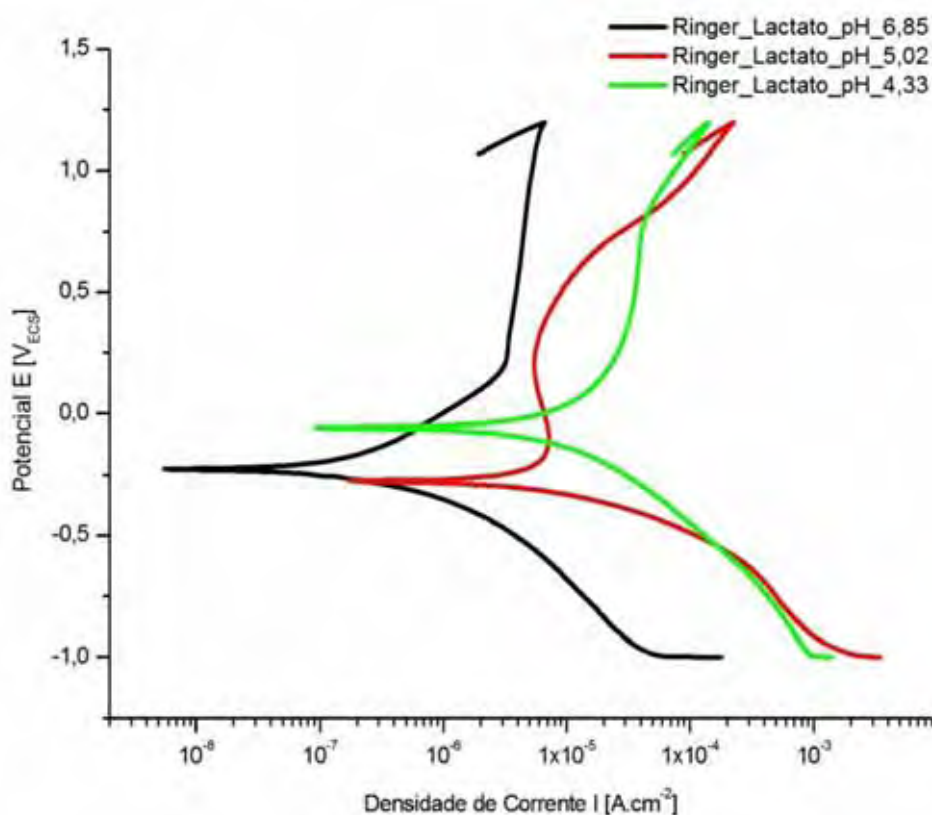


Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

Figura 20 – Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Ringer Lactato com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).



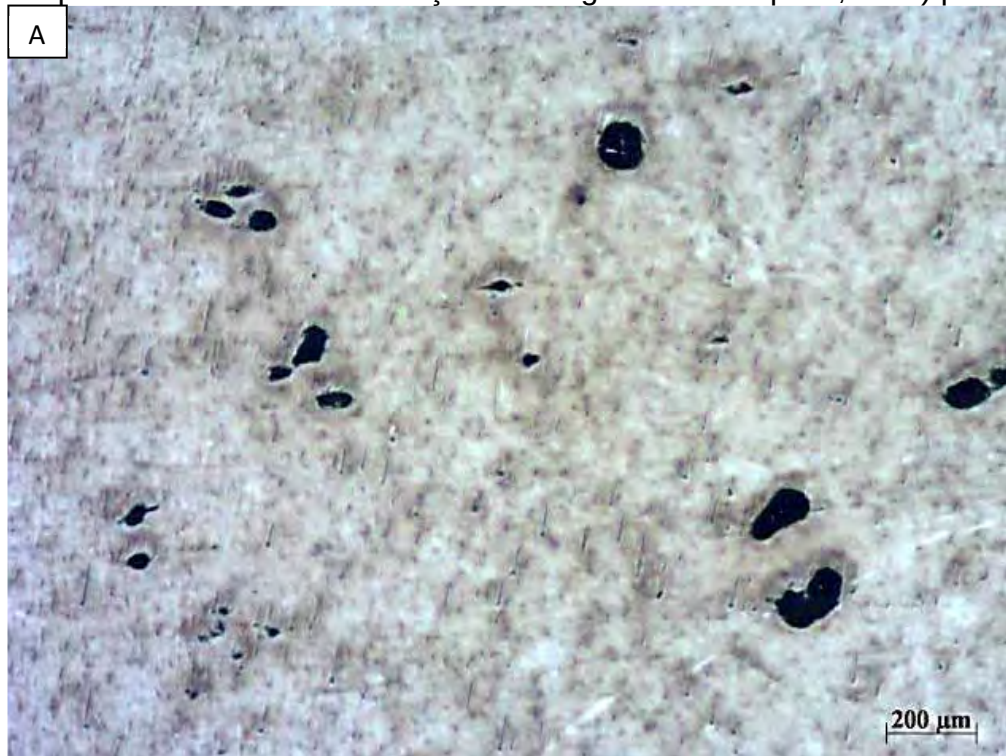
Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 13 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Ringer Lactato com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	I_{cor} [$A \cdot cm^{-2}$]	R_{pol} ($k\Omega \cdot cm^2$)
Ringer Lactato	6,85	-225	5,53	567,40
Ringer Lactato	5,02	-274	172,73	15,02
Ringer Lactato	4,33	-57	90,94	17,01

Fonte: Dados do próprio autor

Figura 21 – A) Evidências de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Ringer Lactato - pH 6,85. B) pH 5,02.

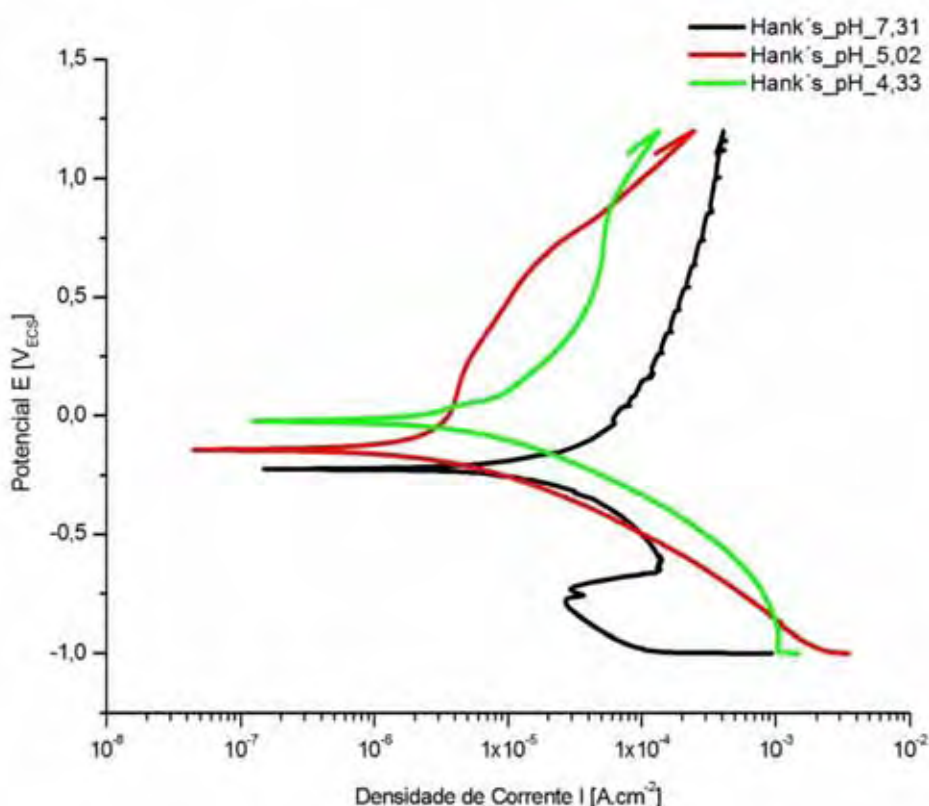


Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

Figura 22 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Hank's com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).



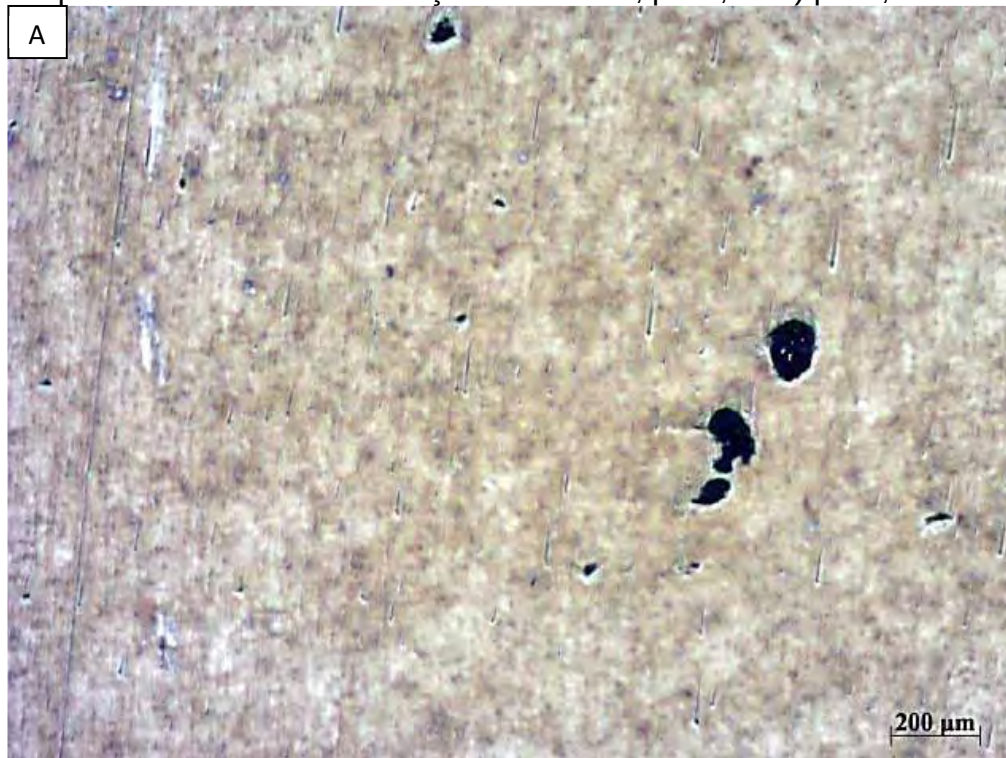
Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Hank's com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

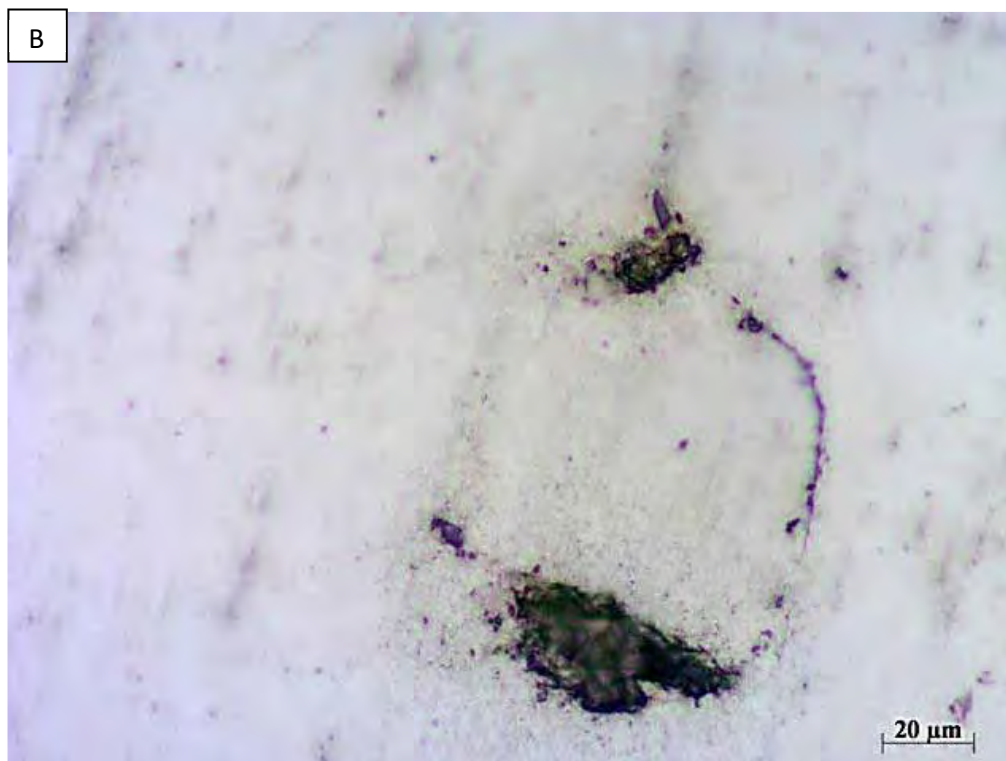
Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	I_{cor} [A.cm ⁻²]	R_{pol} (kΩ.cm ²)
Solução de Hank's	7,31	-225	148,92	59,72
Solução de Hank's	5,02	-142	43,94	40,46
Solução de Hank's	4,33	-23	121,46	21,61

Fonte: Dados do próprio autor

Figura 23 – A) Evidências de corrosão após obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Hank's, pH 7,31. B) pH 5,02.



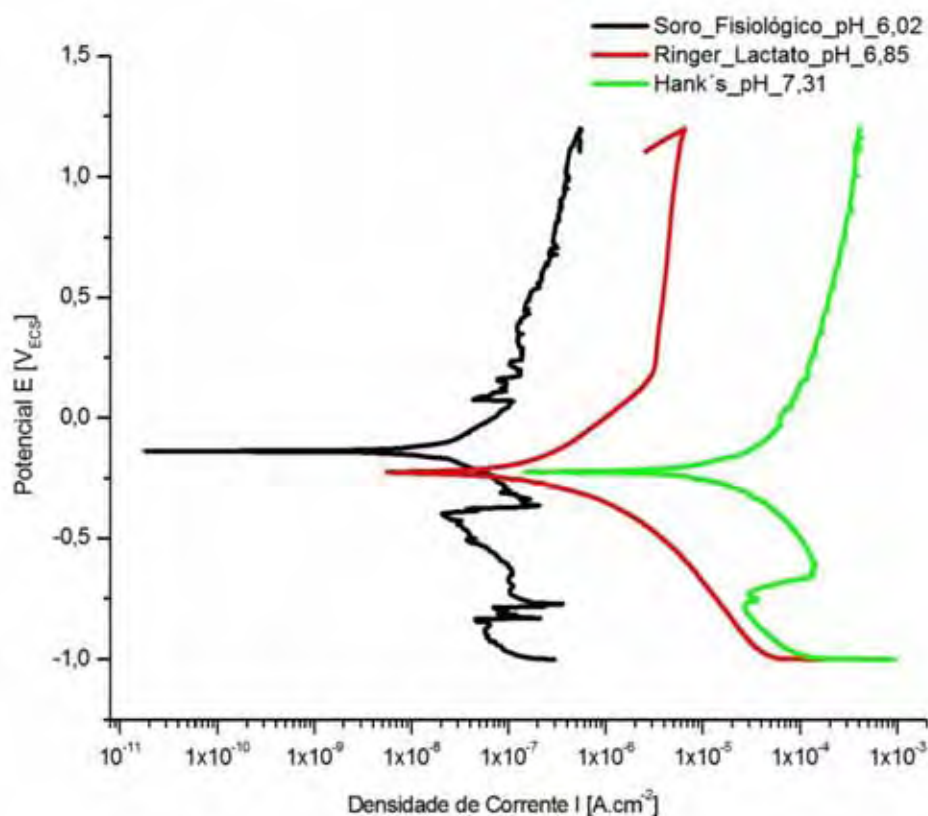
Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

Ao analisar os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 15, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (figura 24), é possível evidenciar que em solução de Hank's há uma deterioração maior do material, que pode ser interpretada pelo valor elevado da alta velocidade de corrosão ($148,92 \text{ A.cm}^{-2}$), bem como a agressividade que o meio representa para o material, expressa pela baixa resistência de polarização ($59,72 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$). Assim, mesmo que o processo corrosivo tenha iniciado no mesmo potencial de corrosão, -225 mV , da solução de Ringer, a diferença entre os demais parâmetros analisados é bastante significativa.

Figura 24 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's.



Fonte: Dados do próprio autor

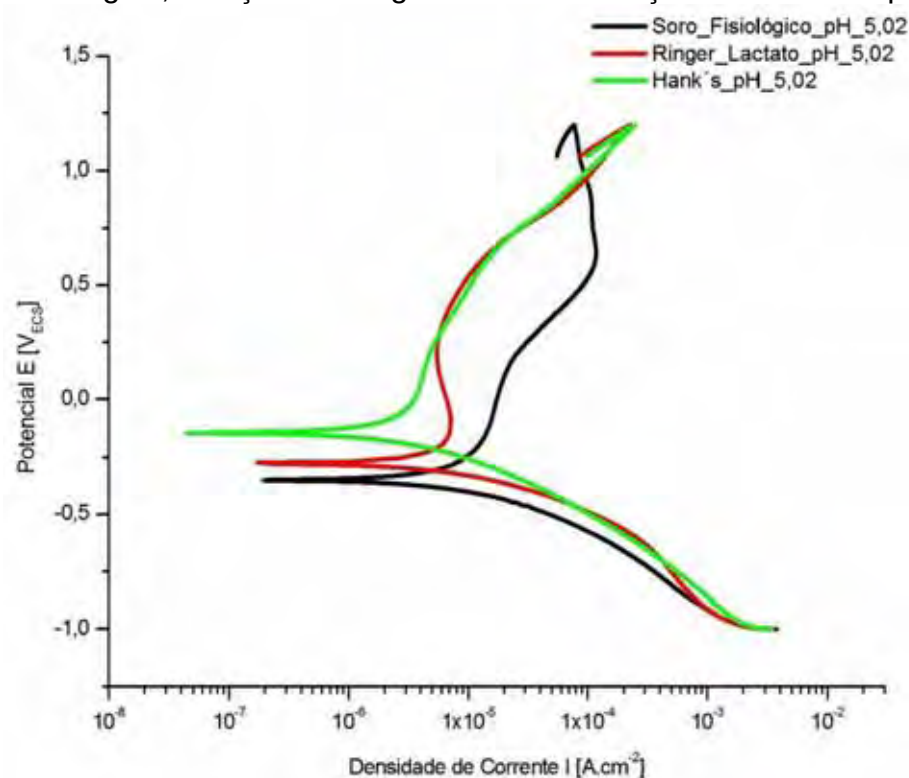
Tabela 15 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico, solução de Ringer Lactato e solução de Hank's.

Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	I_{cor} [A.cm^{-2}]	R_{pol} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)
Soro Fisiológico	6,02	-136	0,02	3.298,00
Ringer Lactato	6,85	-225	5,53	567,40
Solução de Hank's	7,31	-225	148,92	59,72

Fonte: Dados do próprio autor

Quando comparados os três meios com o mesmo valor de pH (5,02), simulando o processo inflamatório, é possível verificar ao analisar os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 16, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica (figura 25), que o processo de corrosão metálica, inicia primeiramente em solução de Soro Fisiológico (-350 mV), que apresenta o menor valor de resistência à polarização ($14,15 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), indicando ser o meio mais agressivo, confirmado por meio do valor de densidade de corrente elevada ($194,70 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), o que reforça a indicação de agressividade do meio, expressando a intensidade de deterioração do material.

Figura 25 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's – pH 5,02.



Fonte: Dados do próprio autor

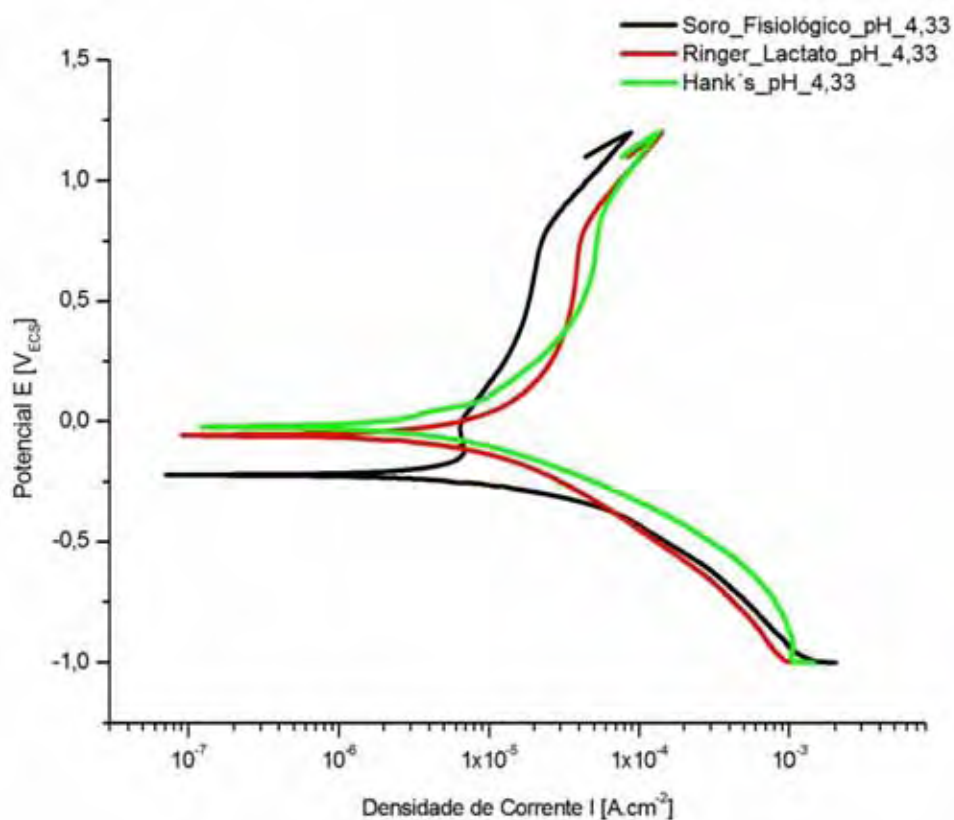
Tabela 16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em Soro Fisiológico; Ringer Lactato e Hank's com variação de pH por acréscimo de H_2O_2 .

Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	i_{cor} [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	R_{pol} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Soro Fisiológico	5,02	-350	194,70	14,15
Ringer Lactato	5,02	-274	172,73	15,02
Solução de Hank's	5,02	-142	43,94	40,46

Fonte: Dados do próprio autor

Quando comparados os três meios com o mesmo valor de pH (4,33), simulando o processo de infecção, é possível verificar ao analisar os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 17, obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica (figura 26), que o processo de corrosão metálica, inicia primeiramente em solução de Soro Fisiológico, -222 mV, meio que indica o menor valor de R_{pol} ($12,07 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$), sendo assim, teoricamente indica ser o meio mais agressivo. Porém o fato de iniciar do processo corrosivo não significa necessariamente que haverá maior deterioração, visto que a perda de material, é baseada na densidade de corrente (velocidade de corrosão) sendo a solução de Hank's o meio em que apresenta o valor mais elevado de velocidade de corrosão ($121,46 \text{ A.cm}^{-2}$).

Figura 26 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's – pH 4,33.



Fonte: Dados do próprio autor

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas polarização potenciodinâmica da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

Eletrólito	pH	E_{cor} [mV]	I_{cor} [$A.cm^{-2}$]	R_{pol} ($k\Omega.cm^2$)
Soro Fisiológico	4,33	-222	71,41	12,07
Ringer Lactato	4,33	-57	90,94	17,01
Solução de Hank's	4,33	-23	121,46	21,61

Fonte: Dados do próprio autor

Uma estimativa de vida útil do material pode ser obtida calculando-se o tempo necessário para perfurar, por corrosão, uma chapa de 1 mm de espessura da liga Ti-6Al-4V empregando cálculos semi-empíricos aproximados por meio do *software* GPES Autolab, após simular extrapolação da reta de Tafel (PICON, 2001).

A seguir são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas com as demarcações de tangentes para obtenção da extrapolação da reta de Tafel, tendo como referência os eletrólitos (solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's) sem adição de Peróxido de Hidrogênio e com adição obtendo pH 5,02 e pH 4,33 para os três eletrólitos.

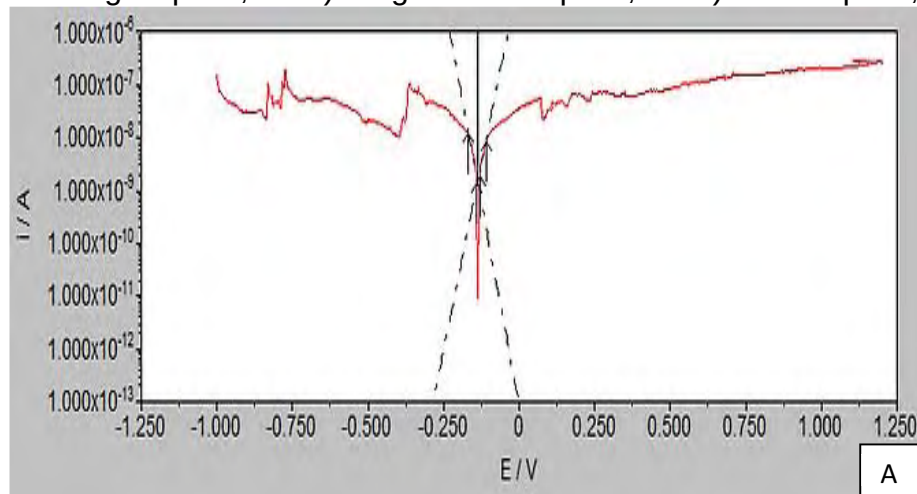
A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após a extrapolação da reta de Tafel (figura 27) foi possível estabelecer os valores de taxa de corrosão e estimar o tempo de vida útil do material para as condições analisadas que estão apresentados na Tabela 18. Ao comparar os valores obtidos com análise feita a partir das curvas apresentadas na figura 24 e Tabela 15 confirma-se que em solução de Soro Fisiológico (pH 6,02) o comportamento corrosivo do material sinterizado é melhor, isto é, o meio é menos agressivo propiciando menor deterioração do mesmo, apresentando assim menor taxa de corrosão e uma estimativa de vida útil superior a 1.500 anos.

Tabela 18 – Valores estimados de taxa de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após extrapolação da reta de Tafel (fit slope Tafel), da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's.

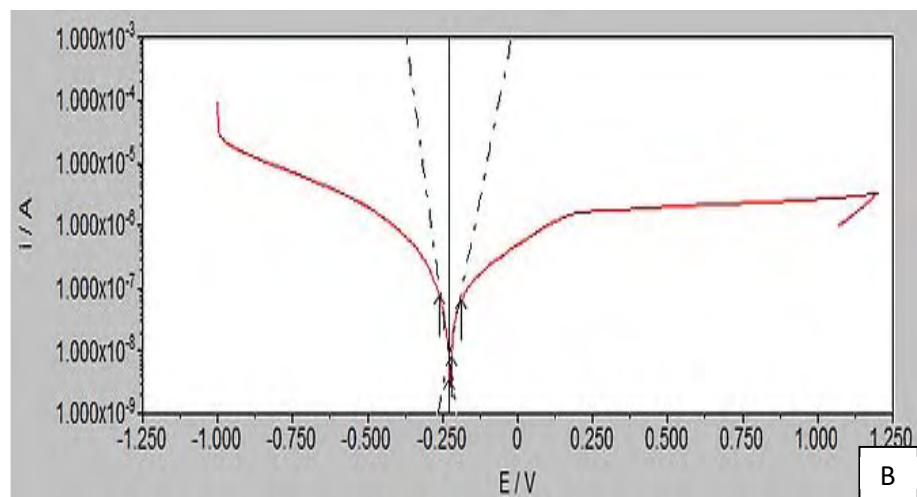
Eletrólito	pH	Taxa de corrosão (mm/ano)	Estimativa em anos
Soro Fisiológico	6,02	0,000009	-
Ringer Lactato	6,85	0,00083	1.205
Solução de Hank's	7,31	0,209	4,78

Fonte: Dados do próprio autor

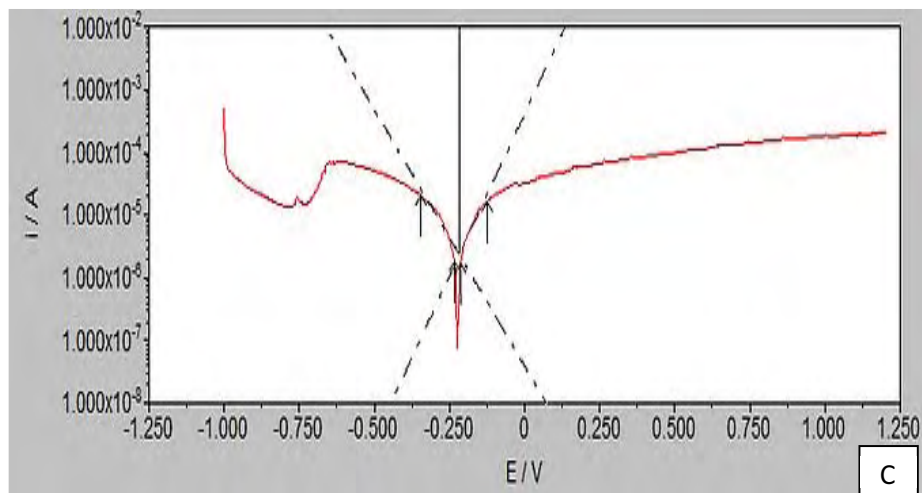
Figura 27 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra com as demarcações de tangentes para obtenção da extrapolação da reta de Tafel. A) Soro Fisiológico pH 6,02. B) Ringer Lactato pH 6,85. C) Hank's pH 7,31.



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

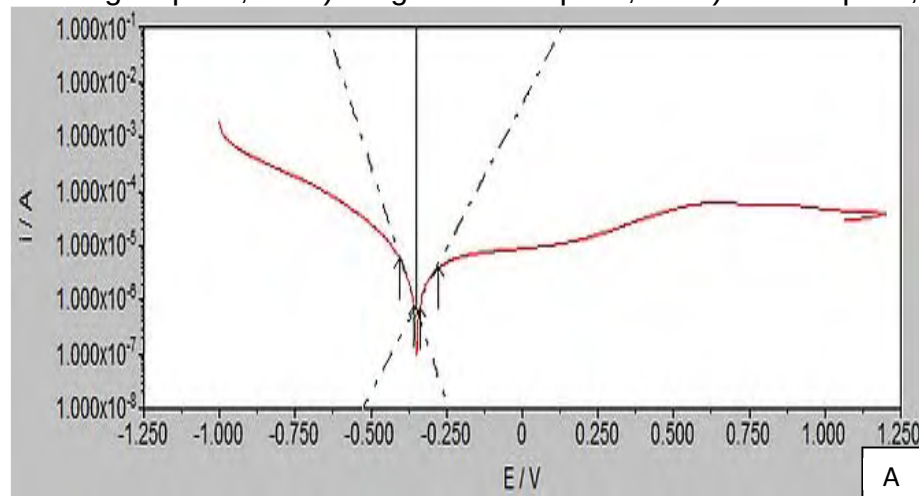
A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após extrapolação da reta de Tafel (figura 28) foi possível estabelecer os valores de taxa de corrosão e estimar o tempo de vida útil do material para as condições analisadas que estão apresentados na Tabela 19. Ao comparar os valores obtidos com análise feita a partir das curvas apresentadas na figura 25 e Tabela 16 confirma-se que o material se comporta melhor quando exposto à solução de Hank's com pH 5,02, isto é, o meio é menos agressivo propiciando menor deterioração do mesmo, apresentando assim menor taxa de corrosão e uma estimativa de vida útil de aproximadamente 20 anos.

Tabela 19 – Valores estimados de taxa de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após extrapolação da reta de Tafel (fit slope Tafel), da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

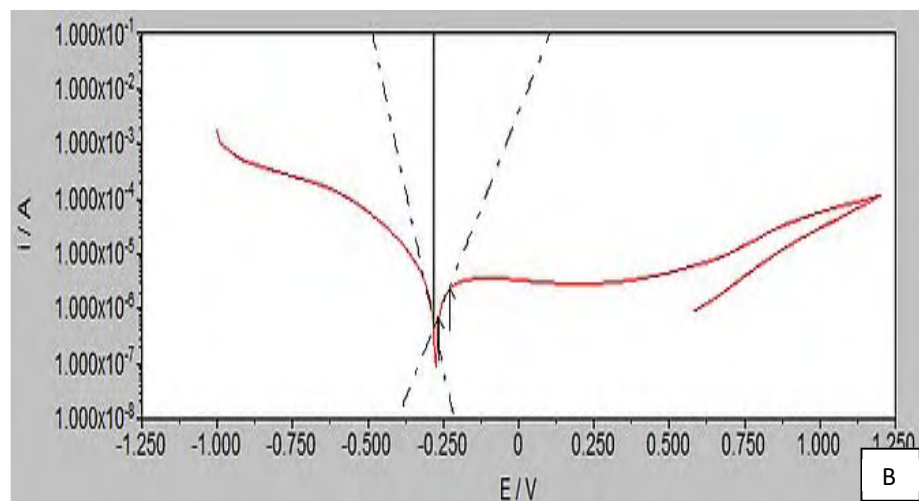
Eletrólito	pH	Taxa de corrosão (mm/ano)	Estimativa em anos
Soro Fisiológico	5,02	0,11	9,1
Ringer Lactato	5,02	0,07	14,3
Solução de Hank's	5,02	0,05	20

Fonte: Dados do próprio autor

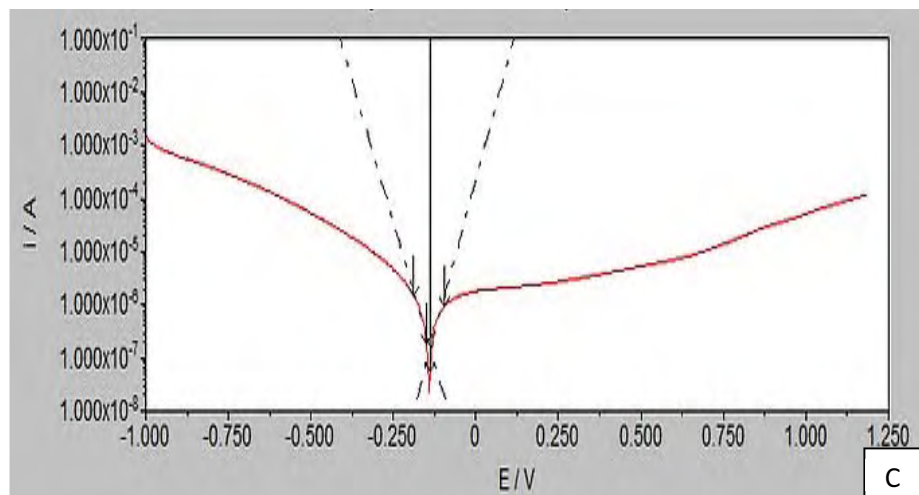
Figura 28 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra com as demarcações de tangentes para obtenção da extrapolação da reta de Tafel. A) Soro Fisiológico pH 5,02. B) Ringer Lactato pH 5,02. C) Hank's pH 5,02.



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

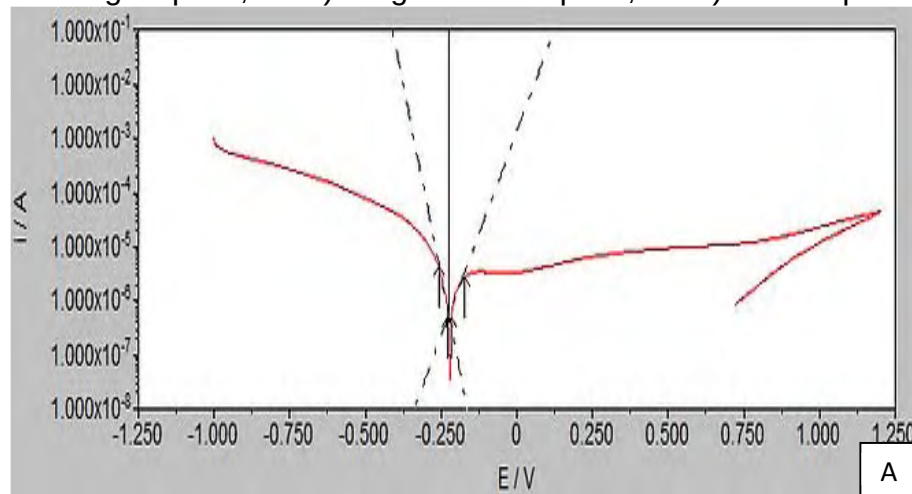
A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após extrapolação da reta de Tafel (figura 29) foi possível estabelecer os valores de taxa de corrosão e estimar o tempo de vida útil do material para as condições analisadas que estão apresentadas na Tabela 20. Ao comparar os valores obtidos com análise feita a partir das curvas apresentadas na figura 26 e Tabela 17 confirma-se que o material se comporta melhor quando exposto à solução de Soro Fisiológico com pH 4,33, isto é, o meio é menos agressivo propiciando menor deterioração do mesmo, apresentando assim menor taxa de corrosão e uma estimativa de vida útil de aproximadamente 50 anos.

Tabela 20 – Valores estimados de taxa de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas após extrapolação da reta de Tafel (fit slope Tafel), da amostra em solução de Soro Fisiológico; solução de Ringer Lactato e solução de Hank's com variação de pH mediante acréscimo de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

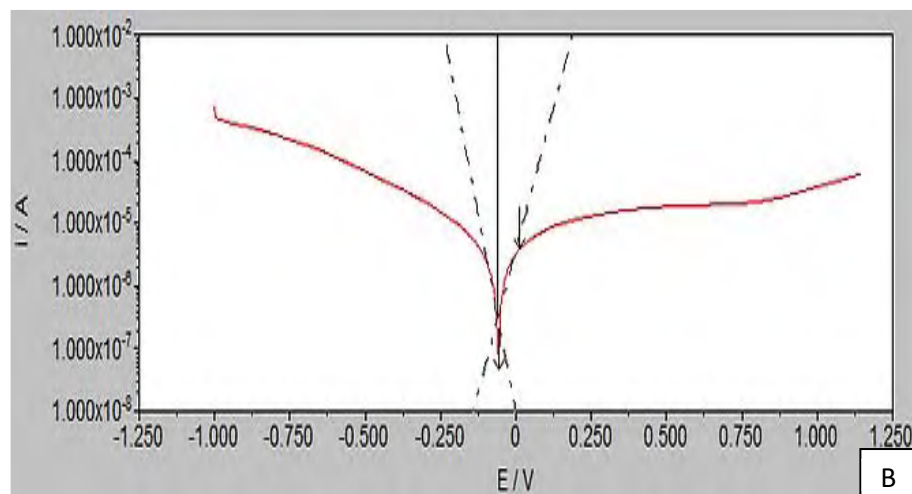
Eletrólito	pH	Taxa de corrosão (mm/ano)	Estimativa em anos
Soro Fisiológico	4,33	0,02	50
Ringer Lactato	4,33	0,15	6,6
Solução de Hank's	4,33	0,09	11,1

Fonte: Dados do próprio autor

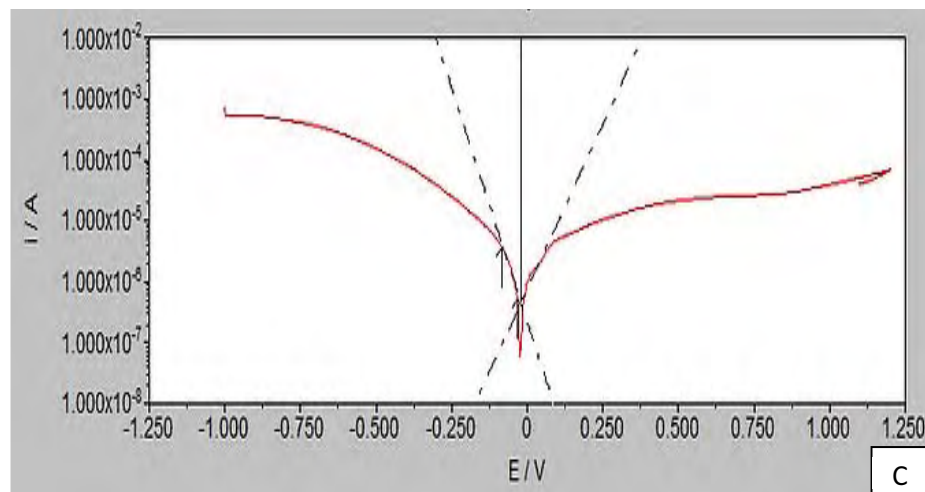
Figura 29 – Curvas polarização potenciodinâmica da amostra com as demarcações de tangentes para obtenção da extrapolação da reta de Tafel. A) Soro Fisiológico pH 4,33. B) Ringer Lactato pH 4,33. C) Hank's pH 4,33.



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor



Fonte: Dados do próprio autor

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O pó pré-ligado ultrafino comercial da liga Ti-6Al-4V apresenta partículas policristalinas de morfologia esférica com tamanho médio de 42,70 μm e compostas de fase α' . A análise quantitativa da composição química do pó pré-ligado e das amostras produzidas por DMLS, apresentam valores que correspondem as especificações estabelecidas na norma ASTM F136-11. Inferindo que a matéria-prima, isto é, o pó pré-ligado obtido por atomização para a confecção das amostras, apresenta excelente qualidade e está dentro dos padrões estabelecidos para produção de implantes cirúrgicos.

Os parâmetros de processamento empregados no processo resultaram na confecção de amostras com valor médio de densidade de 4,43 g/cm^3 , o que indica que mesmo com a presença de porosidade, as amostras produzidas por DMLS apresentam o mesmo valor teórico de densidade da liga Ti-6Al-4V.

O valor médio de microdureza superior das amostras obtidas por DMLS, quando comparada a laminada, pode ser atribuído a boa densificação e composição microestrutural constituída por placas de fase α' martensita (hcc) orientadas ortogonalmente, com predominância de uma morfologia acicular. A formação de placas de martensita nas amostras, indica que durante o processo de fabricação, a liga foi submetida à elevada temperatura durante a varredura e sinterização pelo laser e posterior resfriamento, suficientemente rápido, em atmosfera de argônio na temperatura ambiente capaz de induzir à transformação martensítica.

As micrografias revelaram que a face da superfície superior, equivalente a última camada de material depositado durante o processo DMLS, é constituída de placas de fase α' martensita maiores do que as placas encontradas na superfície transversal, equivalente a região de deposição de camadas. Tal fato se justifica devido ao distanciamento entre uma linha de construção que foi determinado a apresentar 100 μm , já na superfície transversal o parâmetro de construção limita a espessura da camada a 30 μm .

A técnica empregada nesse estudo para identificação da resistência à corrosão eletroquímica, revelou por meio das curvas de polarização potenciodinâmicas, os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão, densidade de corrente e resistência de polarização. Pela análise realizada, foi possível

evidenciar que o comportamento corrosivo do material sinterizado é melhor em solução de Soro Fisiológico quando comparados os três meios sem acrescentar Peróxido de Hidrogênio, (simulando valores de diferentes fluidos fisiológicos), que se revela como o meio menos agressivo, propiciando o início tardio do processo corrosivo e menor deterioração do material.

Quando comparados os três meios acrescidos de Peróxido de Hidrogênio até atingir o pH 5,02 (simulando um processo inflamatório) o material se comporta melhor quando exposto à solução de Hank's que se revela como o meio menos agressivo, ocorrendo a menor deterioração do material e propiciando o início do processo corrosivo tardiamente.

Quando comparados os três meios acrescidos de Peróxido de Hidrogênio até atingir o pH 4,33 (simulando um processo de infecção) o material se comporta melhor quando exposto à solução de Soro Fisiológico que, apesar de se revelar como o meio mais agressivo, o processo corrosivo se inicia primeiramente nesse meio porém ocorre a menor deterioração do material.

Assim, sendo a resistência à corrosão uma propriedade de especial importância que pode alterar tanto a biocompatibilidade como a própria resistência mecânica do material metálico, ao avaliar o comportamento de corrosão em fluidos fisiológicos, ricos em íons cloretos, ambientes propícios ao desenvolvimento de processos de corrosão, apreende-se que a metodologia utilizada se caracteriza como uma ferramenta indispensável no desenvolvimento e qualificação de um biomaterial metálico, visto que é possível prever o comportamento do material frente à agressividade do meio e através da análise realizada é possível estimar o tempo de vida útil do material a partir dos valores de densidade de corrente de corrosão obtidos.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros.

- Análise comparativa da resistência a corrosão eletroquímica da Liga Ti-6Al-4V prototipada e laminada para aplicações biomédicas.
- Análise do comportamento de corrosão em fadiga da Liga Ti-6Al-4V prototipada para aplicações biomédicas.
- Investigação dos processos inflamatório e infeccioso, por modelagem experimental, verificando o comportamento da Liga Ti-6Al-4V prototipada para

aplicações biomédicas, quando exposta a enzimas e proteínas envolvidas no controle e neutralização dos mesmos.

REFERÊNCIAS

ASSIS, S. L. de. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. 2006. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F136** - 12a Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS56401).

AZEVEDO, C. R. F. Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos. **Metalurgia & Materiais**. Caderno Técnico, São Paulo, v. 59, n. 535, p.445-447, 2003.

BERTOL, L. S. et al. Projeto, fabricação e avaliação de implantes craniofaciais personalizados: proposta de utilização de materiais combinados. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 2, p.79-89, 2010.

BOWLIN, G. L.; WNEK, G. E. **Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering**. 2. ed. New York: Informa Healthcare USA. 2008. v. 1.

BRAGA, F. J. C. **Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas**. 2007. 158 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CIOCCA, L. et al. Direct metal laser sintering (DMLS) of a customized titanium mesh for prosthetically guided bone regeneration of atrophic maxillary arches. **Medical and Biological Engineering and Computing**, Stevenage, v. 49, n. 11, p. 1347-1352, 2011.

COSTA, M. H. M. **Prótese total da articulação temporomandibular (ATM): indicações e técnicas cirúrgicas**. 2010. 55 f. Monografia (Residência Odontológica em Cirurgia e Traumatologia Bucomaxilofacial) – Hospital Municipal Dr. Mário Gatti, Campinas, 2010.

EOS Gmbh. **Operating manual: EOSINT M270 Xtended**, 2000-2004.

ESPERTO, L.; OSÓRIO, A. Rapid tooling: sinterização directa por laser de metais. **Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões**, Lisboa, v. 15, p. 117-124, 2008.

FAVERO, E. K. **Disfunção da articulação têmporomandibular: uma visão etiológica e terapêutica multidisciplinar**. 1999. 66 f. Monografia (Especilização) - Centro de Especialização em Fonoaudiologia Clínica, São Paulo, 1999.

FERREIRA, J. T. L. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos**. 2005. 241 f. Tese (Doutorado em

Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GALVANI, E. T. et al. Avaliação do desenvolvimento microestrutural da liga Ti-6Al-4V sinterizada a vácuo e por sinterização direta de metais a laser a partir de pós pré-ligados. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 7, 2012, Natal. **Anais...** Natal: Colaob, 2012.

GIORDANI, E. J., **Propriedades e mecanismos de nucleação de trincas por fadiga em meio neutro e meio fisiológico artificial de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais.** 2001. 300 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **ICDD.** Ficha JCPDS 44_1294, 1994.

KHALIL, A. M. V. **Estudo do processo de aspersão térmica a plasma para deposição de titânio.** 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

LABORATÓRIO DE BIOMATERIAIS E BIOMECÂNICA. **LABIOMEC.** CA-POP-AM-011, Unicamp, Campinas, 2008.

LAROSA, M. A. et al. Produção de implantes customizados em liga de titânio através de sinterização direta de metais por laser (DMLS) – caracterização microestrutural e mecânica. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 7, 2012, Natal. **Anais...** Natal: Colaob, 2012.

MEURER, E. et al. Os biomodelos de prototipagem rápida em cirurgia e traumatologia buco maxilo facial. In: _____. **Fundamentos em cirurgia e traumatologia buco maxilo facial.** Porto Alegre: Artmed, 2003. p. 995-1022.

MOURA, C. E. B. **O bombardeamento da superfície de titânio com íons de argônio influencia a resposta biológica de pré-osteoblastos.** 2007. 105 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NORITOMI, P. Y. et al. Construção de Scaffolds para engenharia tecidual utilizando prototipagem rápida **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v.12, n.2, p.373-382, 2007.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa.** 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. v.1.

OLIVEIRA, M. F. **Aplicações da prototipagem rápida em projetos de pesquisa.** 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

PEREIRA, M. M.; BUONO, V. T. L.; ZAVAGLIA, C. A. de C. Materiais Metálicos: Ciência e Aplicação como Biomateriais. In: ORÉFICE, R. L. (Org.). **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p.39-58.

PICON, C. A. **Estudos químicos e físicos do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V, antes e após fusão odontológica**. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PIEHLER, H. R. The future of medicine: biomaterials – materials challenges for next century. **MRS Bulletin**, Pittsburgh, v. 25, n. 8, p. 67-73, 2000.

RATNER, B. D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 30. ed. Waltham: Elsevier. 2013.

SANCHES, J. F. **Biomateriais substitutos ósseos na implantodontia**. 2010. 56 f. Monografia (Especialização) – Instituto de Ciências da Saúde, Manaus, 2010.

UZUMAKI, E. T. **Desenvolvimento de filmes de carbono tipo diamante (DLC) obtidos pelo processo de imersão em plasma para implantes osteoarticulares**. 2006. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ULBRICH, C. B. L. **Inspeção por digitalização em aplicações de prototipagem rápida na medicina**. 2007. 287 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VOLPATO, N.; FERREIRA, C. V.; SANTOS, J. R. L. **Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 244 p.

WOHLERS, T. T. **Rapid prototyping & tooling: state of the Industry 1998 worldwide progress report**. Colorado: Wohlers Associates, Inc, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 2237 p.