



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Araçatuba

THIAGO MACHADO

**Avaliação microestrutural e eletroquímica da liga
Ti-6Al-4V com superfície usinada e tratada com
óxido de alumínio ou duplo ataque ácido em
diferentes níveis de pH salivar.**

ARAÇATUBA-SP

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Araçatuba

THIAGO MACHADO

**Avaliação microestrutural e eletroquímica da liga
Ti-6Al-4V com superfície usinada e tratada com
óxido de alumínio ou duplo ataque ácido em
diferentes níveis de pH salivar.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Odontologia de Araçatuba da
Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho" –
UNESP, como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de Bacharel em Odontologia.

Orientador: Prof. Adj. Wirley Gonçalves Assunção

ARAÇATUBA-SP

2014

A Regina Célia Machado, minha mãe, e Profa. Dra. Maria Regina Rodrigues Machado, minha avó, que sempre me guiaram, baseadas em valores inabaláveis, proporcionando o apoio necessário para que meus sonhos pudessem se tornar realidade após tantos anos de renúncia e dedicação.

Aos meus irmãos Patrícia Machado e Emiliano Machado, que sempre dedicados proporcionaram a mim, em todos os momentos, um porto seguro.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na pessoa da diretora da Faculdade de Odontologia de Araçatuba Profa. Ana Maria Pires Soubhia e do vice-diretor Prof. Wilson Roberto Poi.

Ao Dr. Leonardo Perez Faverani, que, nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Adj. Wirley Gonçalves Assunção, pela atenção, dedicação e apoio durante toda a orientação em minha graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (CNPq-PIBIC), pela concessão da bolsa de Iniciação Científica para a realização da pesquisa.

“Precisamos dar um sentido humano às
nossas construções. E, quando o amor
ao dinheiro, ao sucesso nos estiver
deixando cegos, saibamos fazer pausas
para olhar os lírios do campo e as aves
do céu.”

Érico Veríssimo

Avaliação microestrutural e eletroquímica da liga Ti-6Al-4V com superfície usinada e tratada com óxido de alumínio ou duplo ataque ácido em diferentes níveis de pH salivar.

Resumo

O titânio (Ti) possui propriedades essenciais para que ocorra a osseointegração, tais como energia de superfície, biocompatibilidade e boa resistência mecânica. Todavia, situações danosas ao biomaterial, como mudança de pH, presença de flúor, alterações térmicas, químicas e mecânicas, presença de biofilme e saliva, observadas em algumas condições da cavidade bucal, essa camada de óxido pode ser degradada e íons são liberados tanto para o meio externo quanto o interno, como ocorre nos casos de corrosão da superfície do implante. Deste modo, o presente estudo teve como proposta avaliar o potencial de corrosão e alteração microestrutural da liga Ti-6Al-4V com superfície usinada e com tratamento de superfície (jateada com óxido de alumínio ou duplo ataque ácido) em 3 níveis de pH salivar (3, 6,5 e 9). Para o ensaio eletroquímico (n=5), testes padrões como potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e teste potenciodinâmico foram conduzidos em saliva artificial com pH 3, 6,5 ou 9 nos três tipos de superfície do Ti-6Al-4V. A densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), densidade de corrente de passivação (I_{pass}), potencial de corrosão (E_{corr}), capacitância (C_{dl}) e resistência de polarização (R_p) da camada de óxido de Ti foram determinadas. As superfícies dos discos foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e perfilometria, a qual forneceu a rugosidade superficial da superfície dos discos nos dois momentos do experimento, antes do teste eletroquímico (*baseline*) e após o teste. Os parâmetros de corrosão foram comparados pelo teste estatístico ANOVA a 2 fatores. Para os resultados que mostraram significância estatística, o teste Tukey foi aplicado. Para a análise da rugosidade de superfície (R_a) dos espécimes antes e após o processo de corrosão, aplicou-se o teste ANOVA a 1 fator. O nível de significância de 0,05 foi usado para todos os testes. Os valores de E_{corr} e I_{corr} não apresentaram diferenças entre os grupos (ANOVA, $p>0,05$). Para I_{pass} , em pH=3 houve tardiamento na passivação para os discos jateados com óxido (Tukey, $p=0,01$). Os maiores valores de R_p foram encontrados nos discos polidos em comparação ao duplo ataque ácido (Tukey, $p=0,018$) e a maior C_{dl} foi encontrada nos discos jateados com óxido (Tukey, $p<0,05$). As imagens dos espécimes nos períodos *baseline* e pós-teste eletroquímico, tanto pela MEV quanto pela MFA não mostraram modificações na microestrutura superficial. A rugosidade superficial (R_a) não apresentou diferenças estatisticamente significantes em nenhuma das situações testadas (ANOVA, $p=0,284$).

Palavras-chave: Titânio, Corrosão, pH, Saliva.

Microstructural and electrochemical evaluation of Ti-6Al-4V alloy with machined surface and treated with aluminum oxide or double acid attack in different levels of salivary pH.

Abstract

Titanium (Ti) has essential properties for osseointegration such as surface energy, good biocompatibility and mechanical strength. However, the harmful situations to the biomaterial, such as pH change, presence of fluorine, thermal, chemical and mechanical changes, presence of plaque and saliva observed in some conditions of the oral cavity, the oxide layer may be degraded and ions released for both external and internal medium, as in cases of corrosion of the implant surface. Thus, the present study aimed to evaluate the potential for corrosion and microstructural changes of Ti-6Al-4V alloy with machined surface and surface treatment (sandblasted with aluminum oxide etching or double) in three levels of salivary pH (3, 6,5 and 9). For the electrochemical assay (n = 5), standards as open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic tests were conducted in artificial saliva at pH 3, 6.5 or 9 in the three types of surface Ti 6Al-4V. The density of corrosion current (I_{corr}) passivation current density (I_{PASS}), the corrosion potential (E_{corr}), capacitance (C_{dl}) and polarization resistance (R_p) of the Ti oxide layer were determined. Disc surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and profilometry, which provided the roughness of the surface discs in the two times of the experiment, before the electrochemical test (baseline) and after testing. The corrosion parameters were compared by ANOVA to two factors. For results showed statistical significance, the Tukey test was applied. For the analysis of surface roughness (R_a) of the specimens before and after the corrosion process, we applied ANOVA 1 factor. The significance level of 0.05 was used for all tests. The values of E_{corr} and I_{corr} no differences between groups (ANOVA, $p > 0.05$). To i_{Pass} , at pH = 3 was delayed on passivation for oxide blasted discs (Tukey, $p = 0.01$). The highest values of R_p were found in polished discs compared to the double etching (Tukey, $p = 0.018$) and the highest was found in C_{dl} oxide blasted discs (Tukey, $p < 0.05$). The images of the specimens in the baseline and post-test electrochemical both by SEM and by AFM and no changes in the surface microstructure were detected. The surface roughness (R_a) showed no statistically significant differences in any of the tested conditions (ANOVA, $p = 0.284$).

Keywords: titanium, corrosion, pH, Saliva.

Lista de figuras

Figura 1- Curva de polarização cíclica representativa para a liga Ti-6Al-4V **página 16**

Figura 2- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) representativa pelo plote de Bode para a liga Ti-6Al-4V **página 17**

Figura 3- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) representativa pelo plote de Nyquist **página 18**

Figura 4- Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga Ti-6Al-4V **página 19**

Figura 5- Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para a liga Ti-6Al-4V **página 20**

Figura 6- Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: densidade de corrente de passivação (i_{pass}) para a liga Ti-6Al-4V **página 21**

Figura 7- Dados de corrosão da EIS: resistência de polarização (R_p) para a liga Ti-6Al-4V **página 22**

Figura 8- Dados de corrosão da EIS: capacitância (C_{dl}) para a liga Ti-6Al-4V **página 24**

Figura 9- Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V (baseline) **página 26**

Figura 10- Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície polida após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9) **página 27**

Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície condicionada com ataque ácido, após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9) **página 28**

Figura 12- Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície jateada com óxido de alumínio, após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9) **página 28**

Figura 13- Microscopia de força atômica da liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ataque ácido e jateada com óxido de alumínio, no período *baseline* e após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9) **página 29**

Figura 14- Valores de Rugosidade Superficial nos períodos Pré e pós corrosão. **Página 30**

Lista de tabelas

Tabela 1- Grupos do experimento divididos em função do nível de pH e do tipo de superfície dos discos de Ti-6Al-4V **página 12**

Tabela 2- Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para E_{corr} **página 19**

Tabela 3- Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para I_{corr} **página 19**

Tabela 4- – Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para I_{pass} **página 20**

Tabela 5- Teste Tukey para a variável superfície (I_{pass}) **página 21**

Tabela 6- Teste Tukey para a variável superfície com pH 3 (I_{pass}) **página 21**

Tabela 7- Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para R_p **página 22**

Tabela 8- Teste Tukey para a variável superfície (R_p) **página 22**

Tabela 9- Teste Tukey para a variável superfície com pH 9 (R_p) **página 23**

Tabela 10- Teste Tukey para a variável pH na superfície óxido (R_p) **página 23**

Tabela 11- Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para C_{dl} **página 23**

Tabela 12- Teste Tukey para a variável superfície (C_{dl}) **página 24**

Tabela 13- Teste Tukey para a variável superfície com pH 3 (C_{dl}) **página 24**

Tabela 14- Teste Tukey para a variável superfície com pH 6,5 (C_{dl}) **página 24**

Tabela 15- Teste Tukey para a variável superfície com pH 9 (C_{dl}) **página 25**

Lista de abreviaturas e siglas

Ti- Titânio

Ti-6V-4Al – Liga de Titânio Alumínio Vanádio

Icorr – Densidade da corrente de corrosão

Ecorr – Potencial de corrosão

Ipass- Densidade da corrente de passivação

Cdl – Capacitância

Rp – Resistência de polarização

Ra – Rugosidade superficial

LPS - Lipopolissacarídeo

HA – Hidróxiapatita

TPS- plasma de spray de tit

1 – Introdução

O Ti possui propriedades essenciais para que ocorra a osseointegração, tais como energia de superfície, biocompatibilidade e boa resistência mecânica (1-4). Todavia, situações danosas ao biomaterial, como mudança de pH, presença de flúor, alterações térmicas, químicas e mecânicas, presença de biofilme e saliva, observadas em algumas condições da cavidade bucal, essa camada de óxido pode ser degradada e íons são liberados tanto para o meio externo quanto o interno, como ocorre nos casos de corrosão da superfície do implante (5, 6).

Os metais, inclusive o Ti são altamente tóxicos para o organismo humano, o que pode acarretar danos irreversíveis, quando o Ti é liberado para a corrente sanguínea (7-9). Neste contexto, estudos realizados na mucosa periimplantar e em cadáveres (10-15), evidenciaram partículas de Ti na região periimplantar e em órgãos como fígado, rim, baço e linfonodos próximos aos implantes ou a distância (9, 16).

A Odontologia nas últimas décadas vem desenvolvendo modificações topográficas e físico-químicas da superfície dos implantes dentários (17-20), principalmente buscando o aumento da resistência mecânica e à corrosão dos implantes de Ti, além de proporcionar aumento da porcentagem de contato osso-implante, em especial nas áreas de tecido ósseo de baixa densidade (17-20).

Diversas técnicas de tratamento das superfícies dos implantes de Ti estão disponíveis no mercado e também descritas na literatura. Destacam-se as técnicas de adição que promovem uma superfície do implante com saliências (recobertas por plasma spray de titânio - TPS e de hidroxiapatita - HA, recobrimentos com HA e outros fosfatos de cálcio, deposição de íons) (21-23) ou técnicas de subtração por meio da criação de poros e *pits* na superfície do implante (eletropolimento, polimento mecânico, tratamentos com ácido, associados ou não ao jateamento com óxido de titânio – TiO_2 ou óxido de alumínio – Al_2O_3 , oxidação e irradiação com laser) (24, 25).

Barao et al. (2011) (26) investigaram as propriedades de corrosão do Ti usinado na presença de componente patogênico presente na parede de bactérias gram-negativas (lipopolissacarídeo (LPS) em saliva artificial com três níveis de pH (ácido – pH=3, neutro – pH=6,5 e básico – pH=9). O LPS e pH afetaram o comportamento corrosivo do Ti. Em geral, o pH mais baixo (pH=3) e a maior concentração do LPS acelerou a corrosão do Ti. No grupo controle, o aumento do pH reduziu significativamente a taxa de corrosão e aumentou a troca iônica entre o meio e o Ti. Portanto, faz-se necessário a avaliação da superfície do Ti com modificações na superfície em diferentes níveis de pH salivar, uma vez que no estudo prévio, o pH ácido mostrou maior potencial corrosivo na superfície usinada (26).

2 – Objetivo

Esta pesquisa tem como proposta avaliar o potencial de corrosão e alteração microestrutural da liga Ti-6Al-4V com superfície usinada e com tratamento de superfície (jateada com óxido de alumínio ou duplo ataque ácido) em 3 níveis de pH salivar (3, 6,5 e 9). A hipótese nula apresentada é que a variável superfície da liga Ti-6Al-4V (3 superfícies) teria comportamento eletroquímico semelhante nos diferentes níveis de pH salivar (3 níveis).

3 - Material e Métodos

Foram confeccionados 45 discos de liga Ti-6Al-4V nas dimensões de 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Os espécimes foram divididos em 3 grupos (n=15) em função do pH salivar testado e subdivididos em 3 grupos de acordo com a superfície dos discos (n=5) como discriminado na tabela 1.

Tabela 1 – Grupos do experimento divididos em função do nível de pH e do tipo de superfície dos discos de Ti-6Al-4V.

Nível de pH	Tipos de superfície dos discos:
3 (n=15)	USINADA (n=5)
	TRATADA (Duplo ataque ácido) (n=5)
	TRATADA (óxido de alumínio) (n=5)
6,5 (n=15)	USINADA (n=5)
	TRATADA (Duplo ataque ácido) (n=5)
9 (n=15)	TRATADA (óxido de alumínio) (n=5)
	USINADA (n=5)
	TRATADA (Duplo ataque ácido) (n=5)

3.1 – Confecção e tratamento de superfície dos discos

Os discos foram polidos e limpos através de métodos padronizados de metalografia (26-29). O polimento foi realizado em polidora automática (ECOMET 250PRO/ AUTOMET 250, Buehler), com lixas de gramaturas #320, #400, #600 e #800 (Carbimet 2, Buehler, Lake Bluff, IL, EUA). O polimento final foi dado com pasta diamantada (MetaDi 9-micron,

Buehler) em pano de polimento (TextMet Polishing Cloth, Buehler) e sílica coloidal (MasterMed, Buehler) em disco de borracha pano (Chemomet I, Buehler), até que a superfície do Ti-6Al-4V estivesse espelhada.

3.2 - Discos com superfície polida (mimetizando a superfície usinada)

15 destes discos polidos foram aleatoriamente separados para os testes correspondentes à superfície usinada.

3.3 - Modificações da superfície por ácido ou jateamento com óxido de alumínio

Os demais discos (n=30) foram submetidos à modificação da superfície de acordo com a disponibilidade do mercado. Para a obtenção da superfície tratada, os discos polidos foram tratados quimicamente com duplo ataque utilizando três ácidos (ácido nítrico, sulfúrico e clorídrico -n=15) ou com jateamento com óxido de alumínio (n =15), conforme normas da empresa.

3.4 - Teste eletroquímico

O teste eletroquímico foi realizado conforme protocolos já publicados (26, 27, 29, 30). Uma célula eletroquímica de polissulfona com três células de eletrodo foi utilizada para a mensuração dos parâmetros de corrosão, seguindo as normas da Sociedade Americana para Testes de Materiais (*American Society for Testing of Materials* (ASTM) (G61 e G31-72). Para cada teste eletroquímico utilizou-se 10 ml de saliva artificial em três níveis de pH (3, 6,5 ou 9), como eletrólito.

Os discos de Ti-6Al-4V foram submetidos inicialmente a um potencial catódico (-0,9 V vs SCE) para padronizar a camada de óxido formada na superfície do metal. Em seguida, monitorou-se o potencial de circuito aberto por 3600 segundos para analisar o potencial do material diante da solução (saliva artificial), além de estabilizar o sistema.

Para a investigação da formação eletroquímica da camada de óxido na superfície do Ti-6Al-4V e as propriedades desta camada de óxido (cinética de corrosão), foi utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Sendo assim, o processo eletroquímico foi representado por um circuito elétrico equivalente e as propriedades do filme de óxido (capacitância e resistência) foram quantificadas. As mensurações da EIE foram efetuadas na frequência de 100 KHz a 5 mHz, com a curva AC numa amplitude de 10 mV aplicada ao eletrodo (26, 29, 30). Esses valores foram usados para determinar os componentes real (Z') e imaginário (Z'') da impedância para a plotagem no plote de Nyquist ou impedância total ($|Z|$) e ângulo de fase. Por fim, os discos foram submetidos a uma polarização anódica (-0,8 V a 1,8 V).

As curvas de polarização potenciodinâmica forneceram os parâmetros de corrosão e o método de Tafel foi usado para investigar a taxa de corrosão (densidade de corrente de corrosão - I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) da liga Ti-6Al-4V. A corrente de densidade de passivação (I_{pass}) refere-se ao valor da corrente na transição entre a região ativa e passiva da na curva de polarização do Ti-6Al-4V. Para a obtenção dos dados da EIE (capacitância da camada de óxido (dupla camada) - C_{dl} e resistência de polarização - R_p), foi utilizado o *software* Echem Analyst (Gamry Instrumentsm Warminster, PA, EUA).

3.5 –Avaliação Microestrutural

3.5.1. Caracterização microestrutural – MEV e MFA

Para a caracterização de superfície dos discos de liga Ti-6Al-4V foram obtidas imagens em microscopia eletrônica de varredura - MEV (Jeol, modelo JSM-7401F, Oregon, EUA). As imagens foram comparadas nos períodos pré e pós-corrosão, para analisar as diferentes superfícies dos discos e níveis de pH salivar.

A análise tridimensional foi realizada através de imagens do microscópio de força atômica - MFA (AFM; Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA, EUA). As imagens foram transportadas do microscópio para um microcomputador e no *software* Nanoscope Analysis (2004 Veeco Instruments Inc., Santa Barbara, CA, EUA), para inicialmente serem

submetidas aos filtros (“flatten” e “plane fit”). Finalmente, as imagens tridimensionais foram obtidas para possibilitar uma análise comparativa entre os grupos experimentais.

3.5.2. Rugosidade superficial

As alterações superficiais da liga Ti-6Al-4V promovidas pelo processo de corrosão foram mensuradas pelos valores de rugosidade média (Ra - média aritmética da rugosidade de superfície). Utilizou-se um perfilômetro (Dektak d-150; Veeco, Plainview, Nova York, EUA) e as mensurações foram realizadas em dois momentos do experimento, antes (*baseline*) e após os testes eletroquímicos (28, 29). Os valores de Ra foram obtidos usando cutoff de 500 μm , num tempo constante de 12 segundos. Três leituras foram feitas sobre cada superfície e a média foi calculada. Aleatoriamente foi realizada a leitura no centro do espécime, e duas leituras paralelas, à direita e à esquerda desse centro (28, 29).

3.6 –Análise Estatística

Os parâmetros de corrosão E_{corr} , I_{corr} , I_{pass} , C_{dl} e R_p foram comparados pelo teste estatístico ANOVA a 2 fatores (superfície dos discos: polido, duplo ataque ácido e óxido de alumínio) e pH da saliva artificial (3, 6,5 e 9). Para os resultados que mostraram significância estatística, o teste Tukey foi aplicado. Para a análise da rugosidade de superfície (Ra) dos espécimes antes e após o processo de corrosão, aplicou-se o teste ANOVA a 1 fator. O nível de significância de 0,05 foi usado para todos os testes.

4 – Resultados

Eletroquímica

A representação dos dados eletroquímicos a partir da curva de polarização cíclica e EIS (R_p e C_{dl}) podem ser visualizadas nas figuras 1, 2 e 3.

A curva potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V evidenciou regiões de transição ativa-passiva em todos os grupos (superfícies polidas, condicionadas com ácido ou óxido) e pH analisados (3, 6,5 e 9). A formação de histérese negativa foi observada para todas as situações avaliadas (Figura 1). Foi observada menor áreas de passivação para os discos com superfície jateada com óxido de alumínio em pH 3 e 9 (Figura 1).

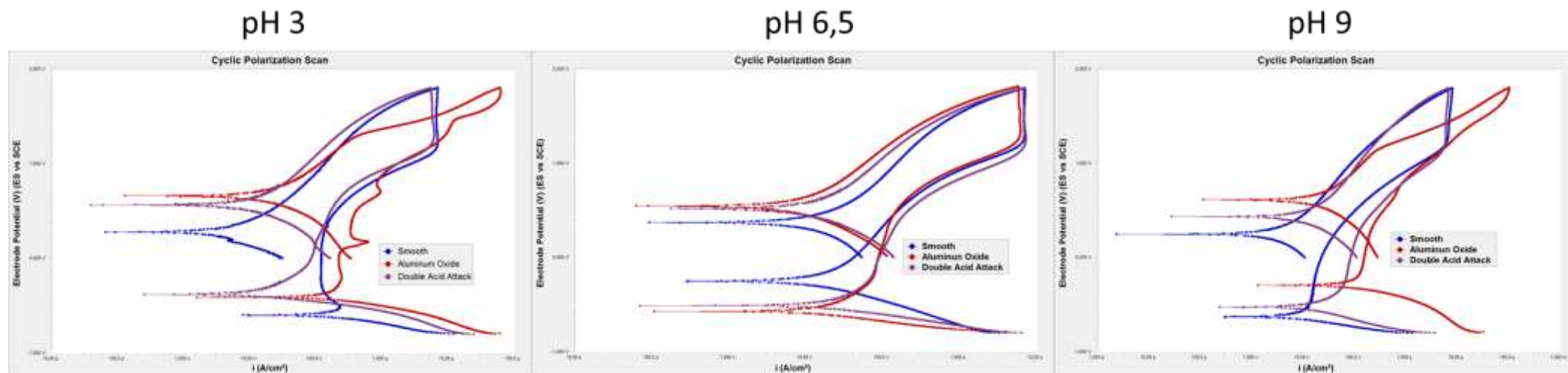


Figura 1 - Curva de polarização cíclica representativa para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

O plote de Bode que representou a cinética de corrosão da liga Ti-6Al-4V, mostrou no ângulo de fase somente uma constante em todas as situações testadas. Além disso, notou-se que em alta e baixa frequências, os valores de impedância total foram semelhantes para todos os grupos (Figura 2).

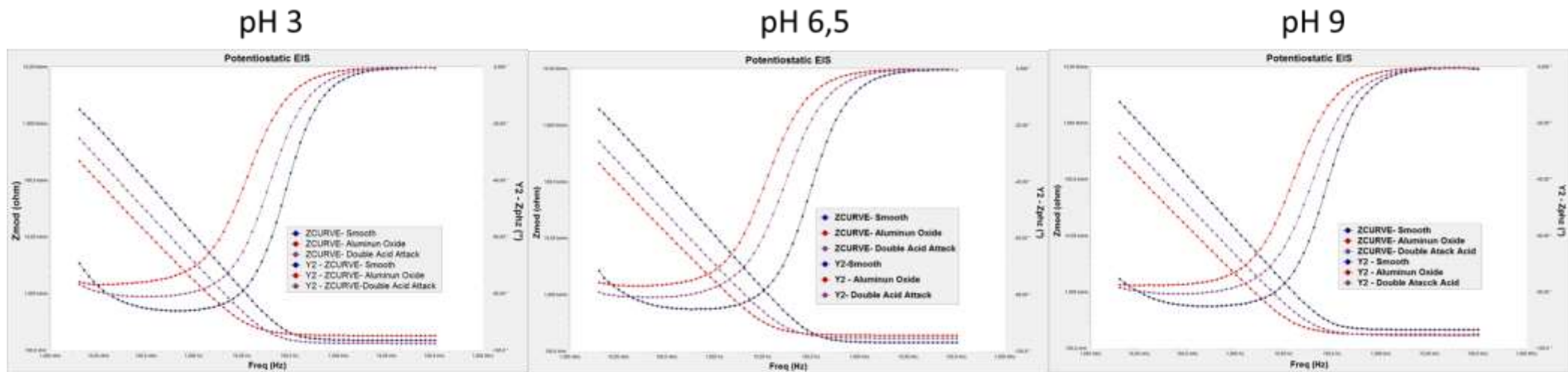


Figura 2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) representativa pelo plote de Bode para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Ainda para a cinética de corrosão representativa, o plote de Nyquist mostrou que os espécimes com superfície condicionada com óxido de alumínio diminuíram a semicircunferência da impedância total da liga Ti-6Al-4V (Figura 3).

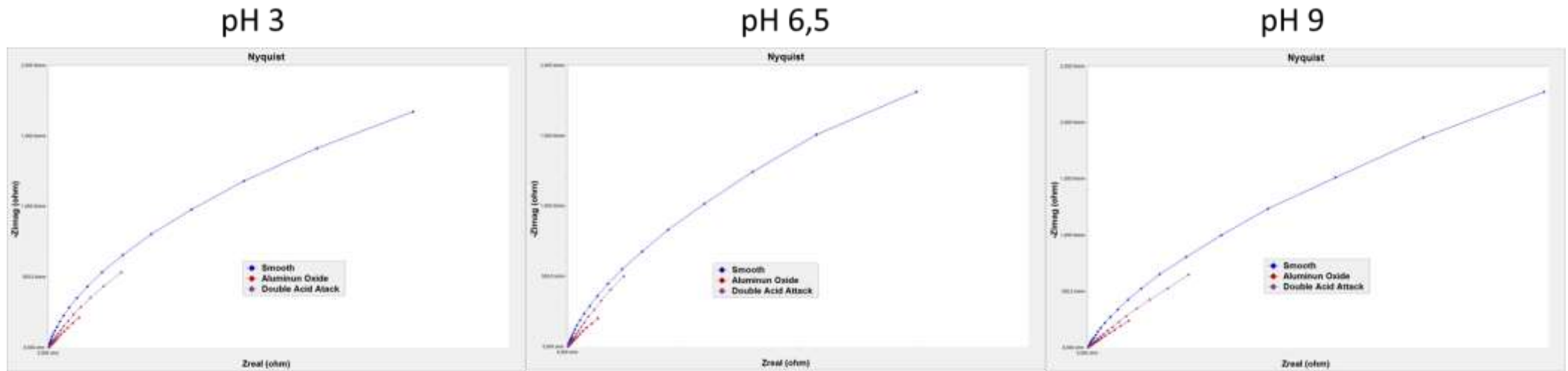


Figura 3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) representativa pelo plote de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

As comparações para os 3 níveis de pH, 3 tipos de superfície do Ti-6Al-4V e pH vs superfície para a variável E_{corr} não mostraram diferenças estatisticamente significantes (Tabela 2). Notou-se maior tendência à eletronegatividade para a superfície polida no pH salivar 9 (Figura 4)

Tabela 2 – Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para E_{corr}

Varição da fonte	DF	SS	MS	F	P
pH	2	0,0518	0,0259	0,696	0,512
Superfície	2	0,0270	0,0135	0,362	0,701
pH x Superfície	4	0,228	0,0571	1,532	0,235
Residual	18	0,670	0,0372		
Total	26	0,977	0,0376		

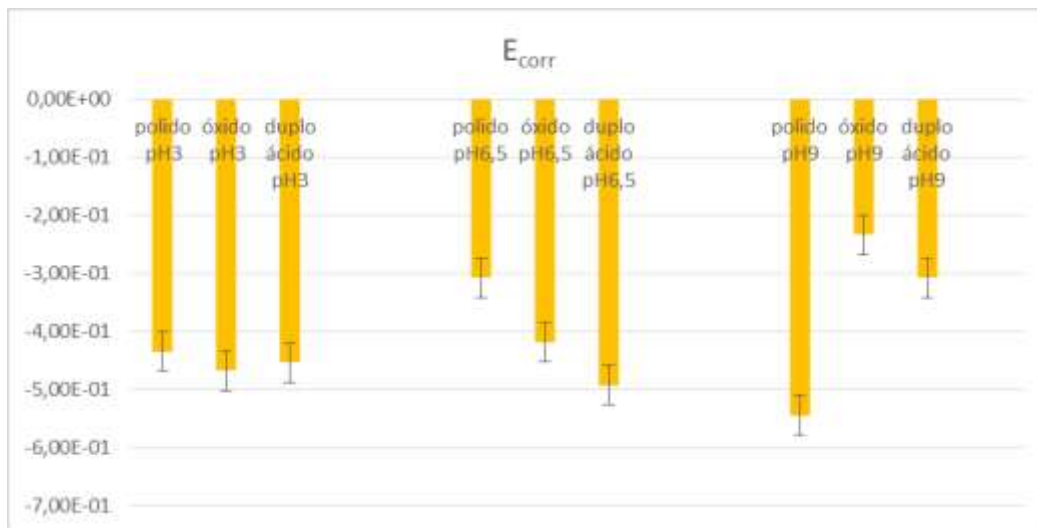


Figura 4 - Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Da mesma forma, não foi observada diferenças nas comparações para a variável I_{corr} (Tabela 3). Os maiores valores de I_{corr} foram para os espécimes com superfície atacada com duplo ataque ácido em pH = 9 (Figura 5).

Tabela 3 – Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para I_{corr}

Varição da fonte	DF	SS	MS	F	P
pH	2	3,523E-013	1,762E-013	0,826	0,454
Superfície	2	3,294E-013	1,647E-013	0,772	0,477
pH x Superfície	4	9,037E-013	2,259E-013	1,059	0,405
Residual	18	3,839E-012	2,133E-013		
Total	26	5,425E-012	2,086E-013		

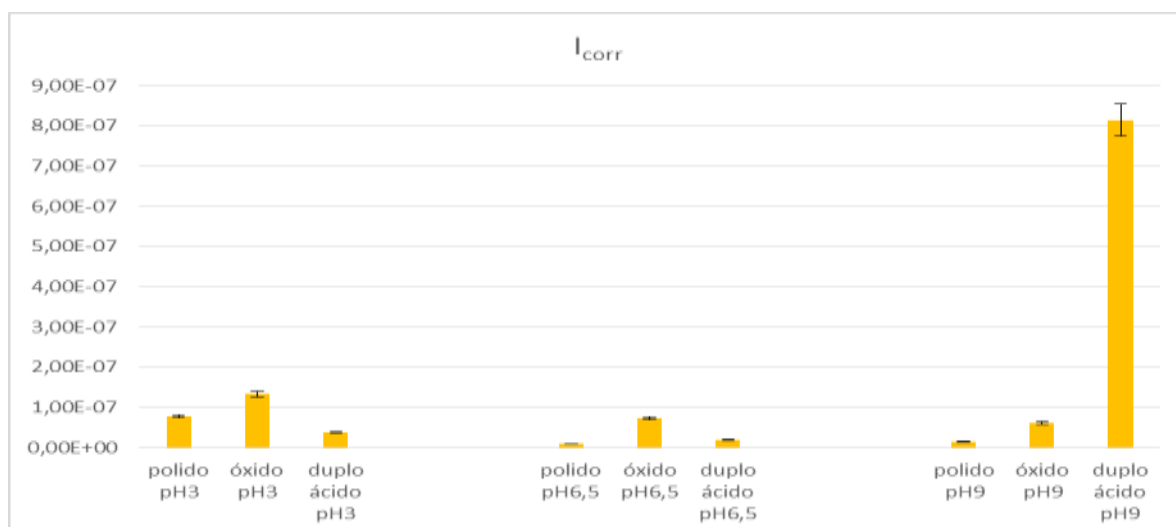


Figura 5 - Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Em relação aos valores de I_{pass} , foi encontrada diferenças estatisticamente significantes na comparação entre os tratamentos de superfície do Ti-6Al-4V (ANOVA, $p=0,001$) (Tabela 4).

Tabela 4– Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para I_{pass}

Varição fonte	da	DF	SS	MS	F	P
pH		2	4,486E-012	2,243E-012	0,938	0,410
Superfície		2	4,882E-011	2,441E-011	10,214	0,001
pH x Superfície		4	2,658E-011	6,644E-012	2,780	0,058
Residual		18	4,302E-011	2,390E-012		
Total		26	0,000000000123	4,727E-012		

O tratamento de superfície por meio do jateamento com óxido de alumínio apresentou tardiamento da passivação no pH 3, comprovada pelos valores de I_{pass} , os quais foram estatisticamente significantes em relação aos grupos tratados com duplo ataque ácido (Teste Tukey, $p=0,02$) e polido (Teste Tukey, $p=0,006$). Não foi observada diferença entre os tratamentos com duplo ataque ácido e polido (Teste Tukey, $p=0,822$) (Tabela 5 e Figura 6).

Tabela 5 – Teste Tukey para a variável superfície (I_{pass})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,00000305	3	5,910	0,002
ÓXIDO vs. DUPLO	0,00000261	3	5,063	0,006
ÁCIDO vs. DUPLO	0,000000437	3	0,848	0,822

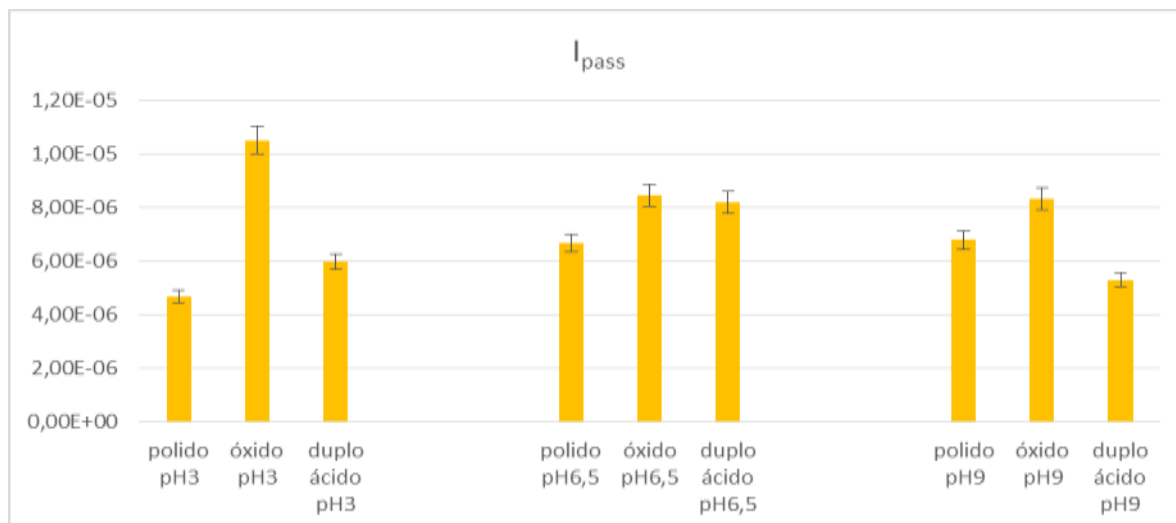


Figura 6 - Dados de corrosão da curva de polarização cíclica potenciodinâmica: densidade de corrente de passivação (I_{pass}) para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Somente houve alterações significantes nos tratamentos de superfície para o pH 3 (Teste Tukey, $p < 0,05$) (Tabela 6 e Figura 7). Nos demais valores de pH, não foram notadas diferenças entre os grupos analisados ($p > 0,05$).

Tabela 6 – Teste Tukey para a variável superfície com pH 3 (I_{pass})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,00000582	3	6,524	<0,001
ÓXIDO vs. DUPLO	0,00000453	3	5,080	0,006
ÁCIDO vs. DUPLO	0,00000129	3	1,445	0,573

A resistência de polarização (R_p) apresentou diferenças estatisticamente significantes somente para o quesito tratamento de superfície (ANOVA, $p = 0,018$), em que os diferentes níveis de pH comparados ou as interações pH vs superfície do Ti-6Al-4V não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) (Tabela 7).

Tabela 7– Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para R_p

Varição da fonte	da	DF	SS	MS	F	P
pH		2	5,169E+012	2,585E+012	0,620	0,549
Superfície		2	4,188E+013	2,094E+013	5,022	0,018
pH x Superfície	x	4	3,585E+013	8,962E+012	2,150	0,116
Residual		18	7,504E+013	4,169E+012		
Total		26	1,579E+014	6,074E+012		

Somente na comparação entre os tipos de superfície dos discos (polido vs duplo ácido) houve significância estatística, com maior R_p para a superfície polida e menores valores para a superfície com duplo ataque ácido (Teste Tukey, $p=0,018$). As demais interações (polido vs óxido e óxido vs duplo ácido) não foram estatisticamente significantes (Teste Tukey, $p>0,05$) (Tabela 8 e Figura 4).

Tabela 8– Teste Tukey para a variável superfície (R_p)

Comparação	Diferença	p	q	P
POLIDO vs. DUPLO ÁCIDO	2930577,778	3	4,306	0,018
POLIDO vs. ÓXIDO	2198988,889	3	3,231	0,084
ÓXIDO vs. DUPLO ÁCIDO	731588,889	3	1,075	0,732

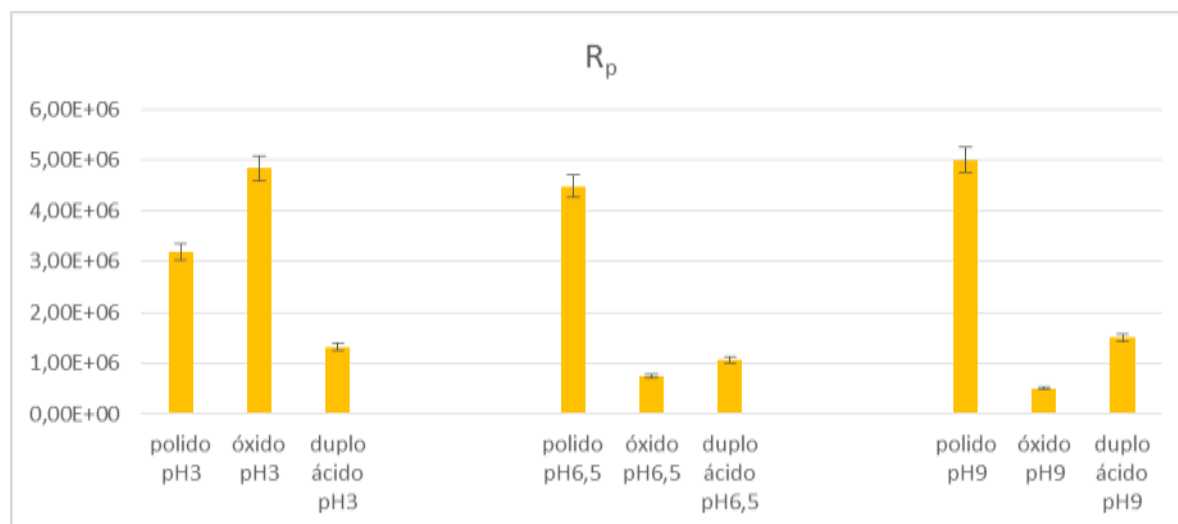


Figura 7 - Dados de corrosão da EIS: resistência de polarização (R_p) para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Somente para os tratamentos de superfície (polido vs óxido) no pH 9, houve maiores valores de R_p para os espécimes com superfície polida e menores valores com superfície com óxido (Teste Tukey, $p=0,037$) (Tabela 9 e Figura 8).

Tabela 9– Teste Tukey para a variável superfície com pH 9 (R_p)

Comparação	Diferença	p	q	P
POLIDO vs. ÓXIDO	4497233,333	3	3,815	0,037
POLIDO vs. DUPLO ÁCIDO	3499133,333	3	2,968	0,118
DUPLO ÁCIDO vs. ÓXIDO	998100,000	3	0,847	0,823

Nas comparações entre os valores de pH, para cada superfície analisada, observou-se maior valor de R_p na superfície jateada com óxido, no pH= 3, com diferença estatisticamente significativa na interação (pH 3 vs pH 9) (Teste Tukey, $p=0,046$) (Tabela 10 e Figura 4).

Tabela 10– Teste Tukey para a variável pH na superfície óxido (R_p)

Comparação	Diferença	p	q	P
3,000 vs. 9,000	4333533,333	3	3,676	0,046
3,000 vs. 6,500	4092000,000	3	3,471	0,061
6,500 vs. 9,000	241533,333	3	0,205	0,989

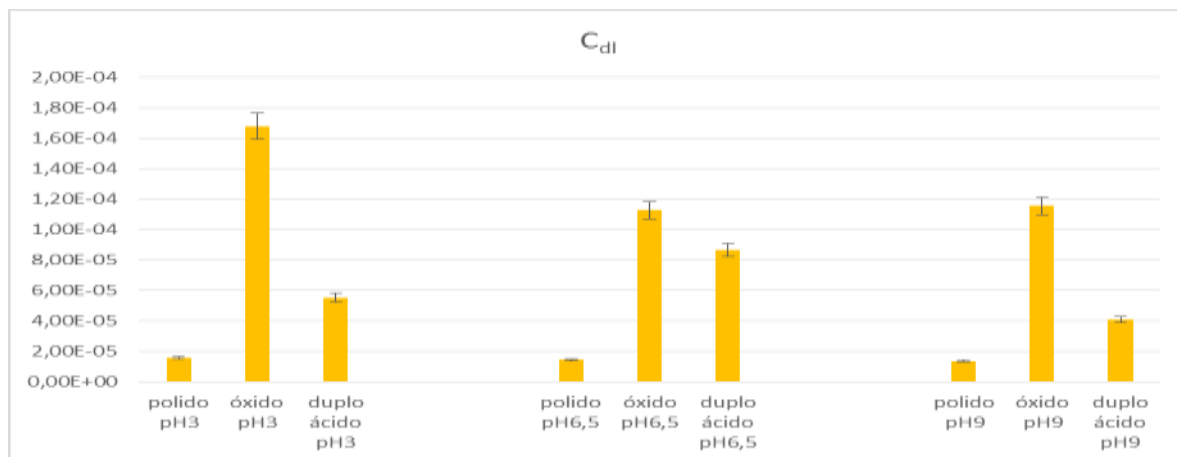
Os valores de capacitância (C_{dl}) mostraram significância estatística também na variável tratamento de superfície (ANOVA, $p<0,001$) (Tabela 11), em que os maiores valores foram obtidos nos espécimes com superfície jateada com óxido, seguida de duplo ácido e polida (Teste Tukey, $p<0,05$) (Tabela 12 e Figura 5).

Tabela 11– Teste ANOVA a 2 fatores (pH vs superfície) para C_{dl}

Variação da fonte	DF	SS	MS	F	P
pH	2	0,00000000246	0,00000000123	1,514	0,247
Superfície	2	0,0000000631	0,0000000315	38,803	<0,001
pH x Superfície	4	0,00000000663	0,00000000166	2,039	0,132
Residual	18	0,0000000146	0,000000000813		
Total	26	0,0000000868	0,00000000334		

Tabela 12– Teste Tukey para a variável superfície (C_{dl})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,000117	3	12,365	<0,001
ÓXIDO vs. DUPLO ÁCIDO	0,0000713	3	7,500	<0,001
DUPLO ÁCIDO vs. POLIDO	0,0000462	3	4,866	0,008

Figura 8 - Dados de corrosão da EIS: capacitância (C_{dl}) para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ácido e óxido, em saliva artificial com pH = 3, 6,5 ou 9.

Para o pH 3, as diferenças estatisticamente significantes foram encontradas nas comparações óxido vs polido e óxido vs duplo ácido (Teste Tukey, $p < 0,001$) (Tabela 13). No pH 6,5, as diferenças foram notadas nas relações óxido vs polido ($p = 0,002$) e duplo ácido vs polido ($p = 0,017$) (Tabela 14). Já para o pH 9, as interações óxido vs polido ($p = 0,001$) e óxido vs duplo ácido ($p = 0,013$) foram estatisticamente significantes (Tabela 15).

Tabela 13– Teste Tukey para a variável superfície com pH 3 (C_{dl})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,000152	3	9,252	<0,001
ÓXIDO vs. DUPLO ÁCIDO	0,000113	3	6,843	<0,001
DUPLO ÁCIDO vs. POLIDO	0,0000397	3	2,409	0,231

Tabela 14– Teste Tukey para a variável superfície com pH 6,5 (C_{dl})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,0000984	3	5,977	0,002
ÓXIDO vs. DUPLO ÁCIDO	0,0000264	3	1,604	0,506
DUPLO ÁCIDO vs. POLIDO	0,0000720	3	4,373	0,017

Tabela 15– Teste Tukey para a variável superfície com pH 9 (C_{dl})

Comparação	Diferença	p	q	P
ÓXIDO vs. POLIDO	0,000102	3	6,189	0,001
ÓXIDO vs. DUPLO ÁCIDO	0,0000748	3	4,544	0,013
DUPLO vs. POLIDO	0,0000271	3	1,645	0,489

Microestrutura da liga Ti-6Al-4V baseline e pós-teste eletroquímico

A liga Ti-6Al-4V com superfície polida tanto no período *baseline* como após o teste eletroquímico, para os 3 níveis de pH analisados (3, 6,5 e 9) não mostrou alteração microestrutural, em que os espécimes apresentara superfície lisa, plana, sem manifestações de “pites ou frestas” (magnificações de 300X, 2000X e 10.000X) (Figuras 9 e 10). Para as superfícies condicionadas com duplo ataque ácido e jateadas com óxido de alumínio, na comparação entre o período *baseline* e após o ensaio de corrosão, não foi evidenciada qualquer alteração entre os grupos testados, independente do pH analisado (Figuras 11 e 12). O Ti-6Al-4V com superfície condicionada pelos tratamentos de superfície apresentou estriações em toda a superfície, com a microestrutura rugosa de forma uniforme.

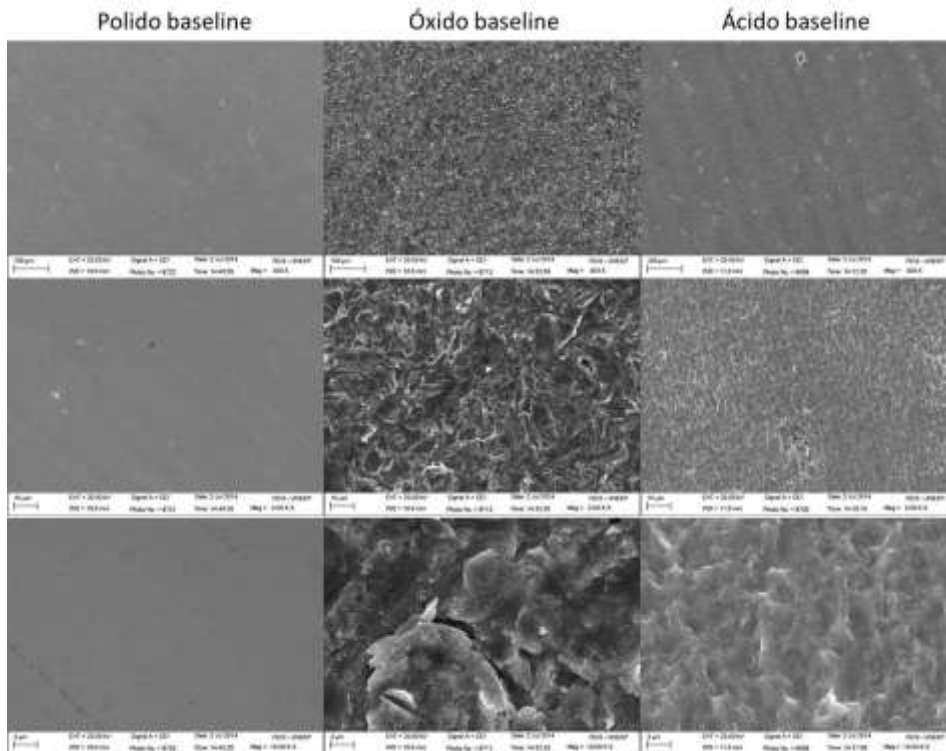


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ataque ácido e jateada com óxido de alumínio no período *baseline*.

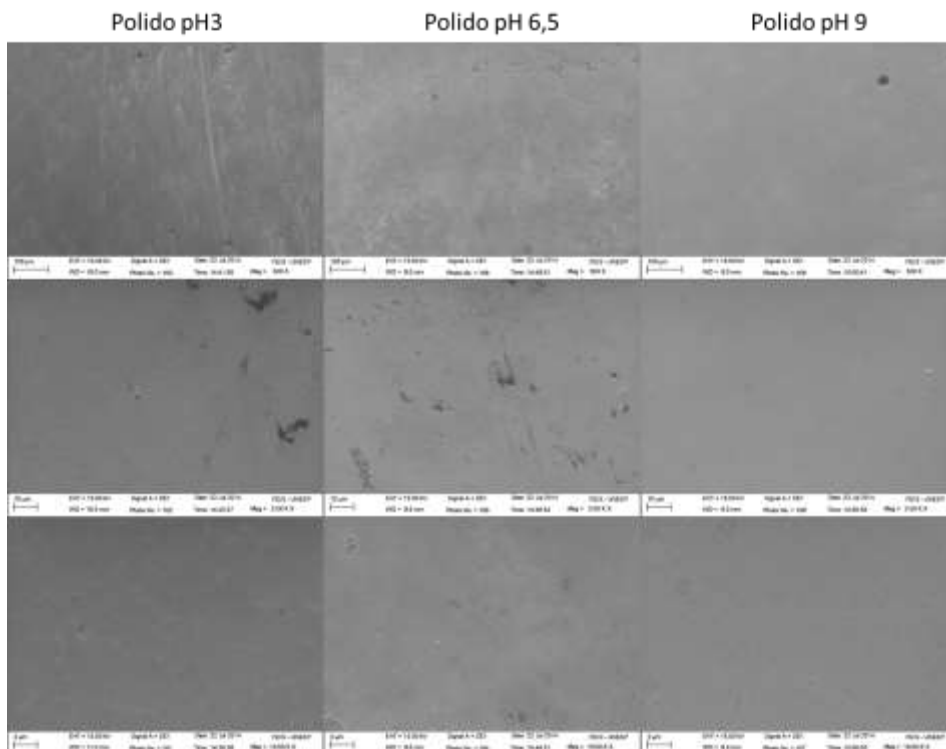


Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície polida após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9).

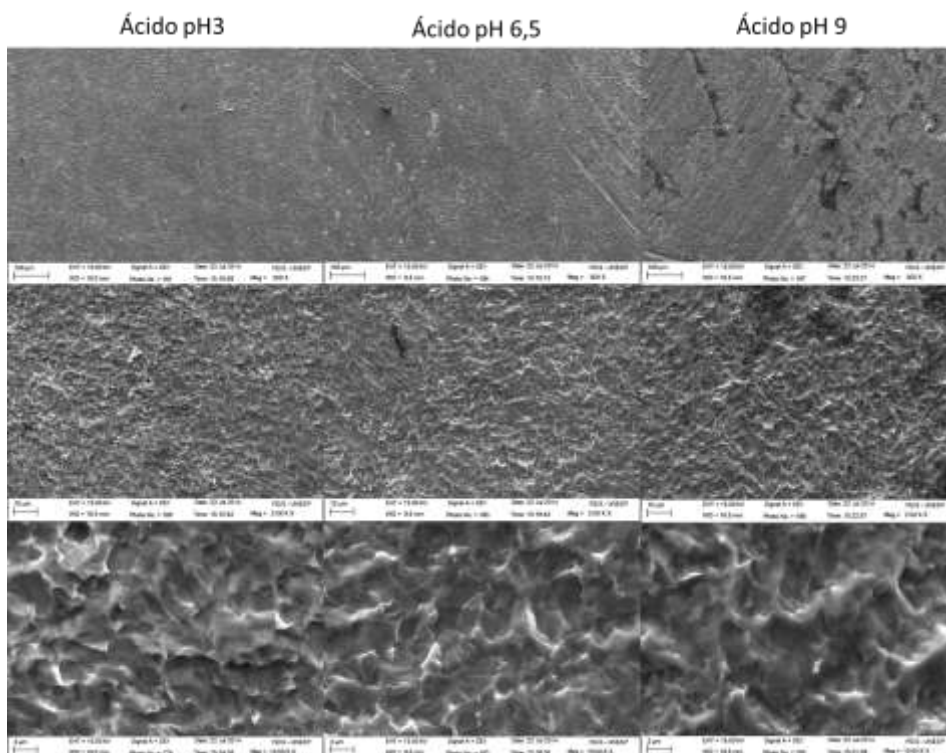


Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície condicionada com ataque ácido, após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9).

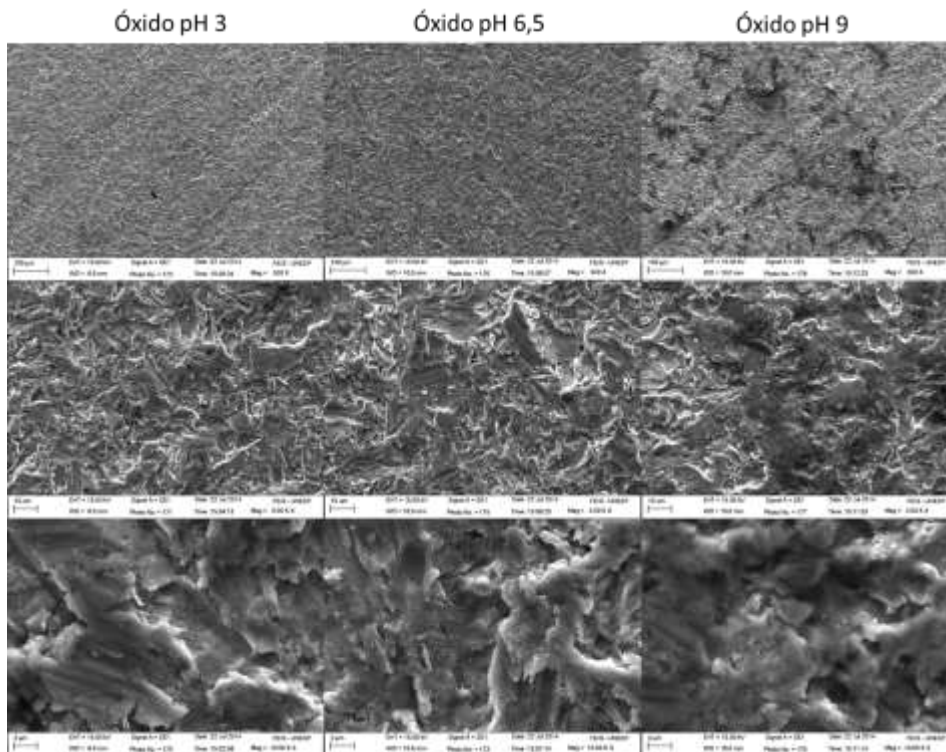


Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura (300x, 2000x e 10000x) da liga Ti-6Al-4V com superfície jateada com óxido de alumínio, após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9).

A MFA semelhantemente como observada na análise por meio da MEV, mostrou imagens tridimensionais da superfície da liga Ti-6Al-4V no período *baseline* e após o teste eletroquímico, sem diferenças aparentes entre os grupos analisados, independente do pH analisado ou entre as superfícies condicionadas (Figura 13).

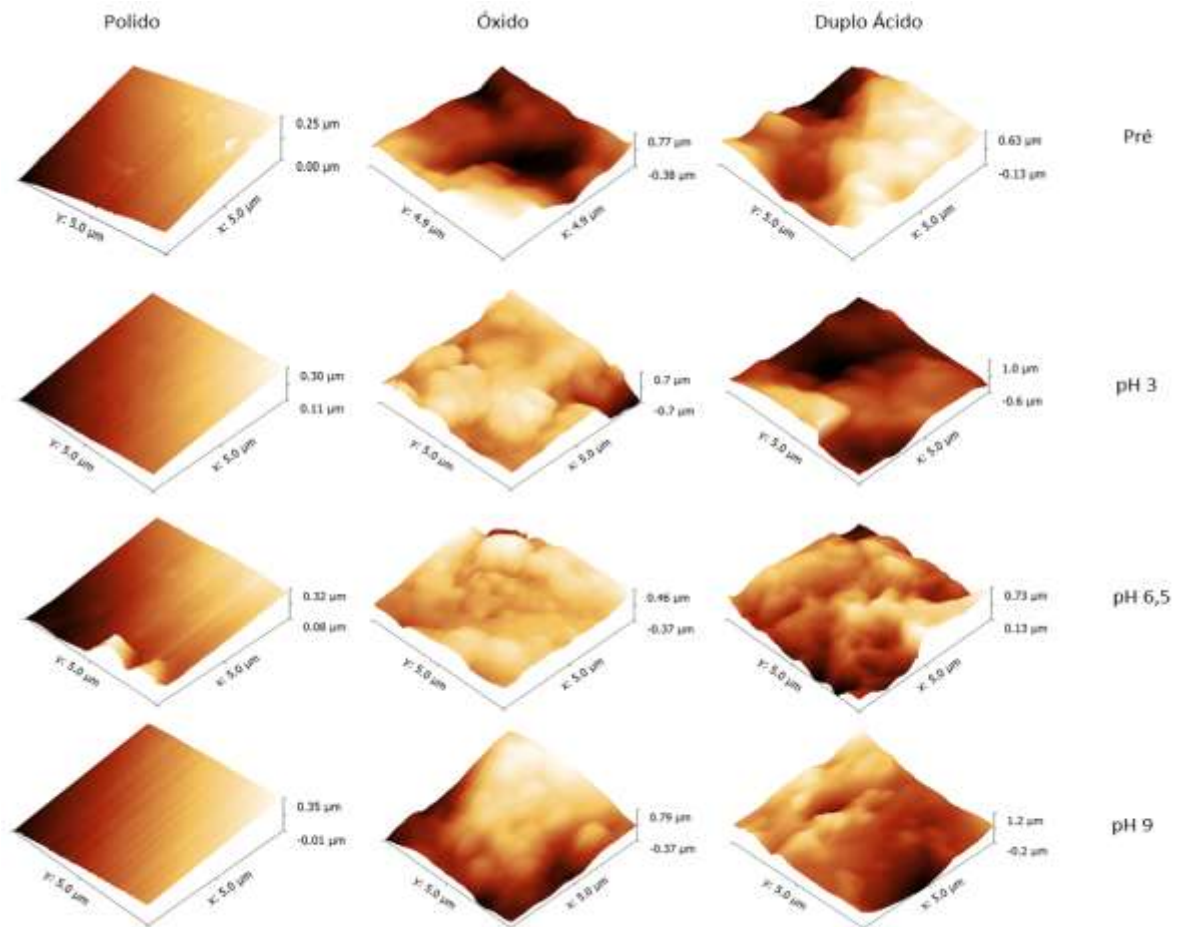


Figura 13 – Microscopia de força atômica da liga Ti-6Al-4V com superfície polida, condicionada com ataque ácido e jateada com óxido de alumínio, no período *baseline* e após o teste eletroquímico nos 3 níveis de pH (3, 6,5 e 9).

Rugosidade Superficial

As comparações dos valores de Ra para todas as superfícies estudadas (polida, condicionada por ataque ácido e jateada com óxido), não mostraram diferenças estatisticamente significantes, quando comparadas cada superfície entre os períodos *baseline* e após o teste eletroquímico (ANOVA, $p=0,284$).

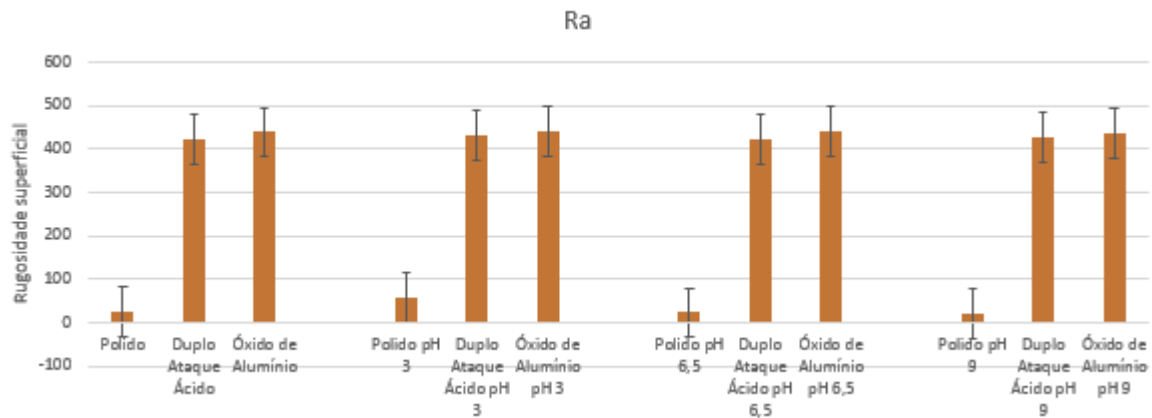


Figura 14 – Valores de Rugosidade superficial (Ra) não apresentaram diferenças significativas, demonstrando a manutenção das características microestruturais quanto à rugosidade.

5 – Discussão

O comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V foi afetado pelos níveis de pH de saliva artificial e pelos diferentes condicionamentos de superfície ($p < 0,05$). Diante destes resultados, a hipótese nula que o comportamento eletroquímico seria semelhante entre as diferentes variáveis (níveis de pH e condicionamento da superfície), foi rejeitada.

Mesmo que os parâmetros de corrosão E_{corr} e I_{corr} não apresentaram alterações significativas, independente do pH salivar ou da superfície analisada da liga Ti-6Al-4V (ANOVA, $p > 0,05$), ficou explícito que em pH 3 a superfície jateada com óxido de alumínio apresentou aumento significativo dos valores de I_{pass} (Tukey, $p = 0,018$). Com isso, a liga Ti-6Al-4V mostrou tardiamento da passivação para a formação do filme de óxido na superfície do metal, com o intuito de protegê-lo frente à alguma alteração no ambiente eletrolítico (31, 32). Como explicado por estudos prévios (33, 34), esta camada de óxido formada na

superfície é porosa e apresenta irregularidades, que em função de alguns agentes como as soluções ácidas, pode ser degradada (35, 36) e assim, aumentar a taxa de corrosão (27).

A saliva com pH 3 promoveu a maior troca de íons entre a superfície da liga Ti-4V-6Al e o ambiente eletrolítico (saliva artificial) de forma significativa nas superfícies tratadas, revelada pelo aumento dos valores de C_{dl} para a superfície jateada com óxido (Tukey, $p < 0,05$) e pela menor R_p da superfície condicionada com duplo ataque ácido em comparação aos maiores valores para a superfície polida ($p = 0,018$). Estes resultados foram corroborados pela curva de polarização cíclica da liga Ti-6Al-4V em função dos níveis de pH salivar, os quais evidenciaram menor área de passivação para o pH 3 na superfície jateada com óxido. Além disso, o plote de Nyquist mostrou que esta superfície para todas as situações testadas, diminuiu o diâmetro semicircular do “loop” da capacitância, indicando menor resistência à corrosão.

Outras pesquisas já mostraram estes mesmos achados em saliva artificial ou solução de ringer em pH ácido, para diferentes ligas de Ti (TiCp, Ti-6Al-4V, Ti-13Nb-13Zr, NiTi e NiTiCo) com superfície polida (2, 27, 36). O diferencial neste trabalho é a avaliação de duas superfícies rotineiramente utilizadas no mercado de implantes dentários, para o condicionamento dos mesmos em comparação com a superfície polida. A literatura afirma que a modificação na microestrutura superficial do Ti por meio das técnicas de adição ou subtração, proporciona além da melhor resposta biológica para a osseointegração, o aumento da resistência mecânica e à corrosão do Ti (17-19, 25). Em relação à resistência a corrosão, poucos são os estudos que avaliaram esta condição. Faverani et al (2014) (29) observaram maior taxa de corrosão na superfície da liga Ti-6Al-4V condicionada com duplo ataque ácido em comparação a superfície polida, em função de diferentes concentrações de dextrose e lipopolissacarídeo. Esses achados são congruentes com o presente estudo e contraria algumas afirmações da literatura, a respeito da maior resistência a corrosão com o aumento da rugosidade nos condicionamentos de superfície do Ti.

Provavelmente, diante das diversas técnicas para modificação na microestrutura da superfície do Ti, algumas podem apresentar falhas no processamento técnico,

possibilitando menor homogeneidade microestrutural. Com isso, o atrito mecânico ocasionado durante a instalação dos implantes, em especial nos ossos de maior densidade, pode promover o desprendimento de partículas de Ti para a região periimplantar, induzindo reação de corpo estranho como observado por Tavares et al (2007) (20). Este desprendimento irá desnudar a superfície dos implantes e aumentará a tendência à corrosão. Outra implicação proposta seria a própria fragilidade na superfície causada pela técnica de condicionamento, que na presença de alterações no pH do ambiente eletrolítico da cavidade bucal, provoca reações eletroquímicas na superfície dos implantes com desprendimento de Ti e aumenta a corrosão do material.

Neste contexto, outro fator importante para ser ressaltado com os resultados deste trabalho é a implicação clínica pela troca de íons de Ti com o ambiente eletrolítico, na presença de saliva ácida. Além das alterações microestruturais, o desprendimento de íons de Ti, Al e V para a região periimplantar podem ocasionar danos muito mais preocupantes, no âmbito sistêmico. Esses metais são altamente tóxicos ao organismo, com potencial para causar danos em órgãos de metabolização e doenças neurológicas (9, 16). Avaliações na mucosa periimplantar mostraram partículas de Ti com reação de corpo estranho, evidenciada por macrófagos englobando algumas partículas e também outras dispersas no tecido (12-14, 31). Permanece a dúvida se a reação de corpo estranho é capaz o suficiente para fagocitar as partículas de Ti no ambiente periimplantar, ou haverá alterações metabólicas em órgãos vitais, tais como hepatopatias, nefropatias, alterações neurológicas, em função da intoxicação por metais pesados.

Por mais que a rugosidade superficial da liga Ti-6Al-4V polida, representada pelos valores de Ra aumentou após os testes eletroquímicos, na comparação entre os períodos, não houve diferença estatisticamente significativa (ANOVA, $p=0,284$) e não foram observadas alterações nas imagens de MEV e AFM (Figuras 9 a 13). Entretanto, é importante salientar que a liberação de íons de Ti no processo de corrosão, não causará de forma mandatória o aumento significativo da Ra. Substratos como os polissacarídeos são mais propensos para o aumento da rugosidade do Ti, como verificado por estudos

anteriores (29, 37, 38). E este aumento de rugosidade principalmente na superfície polida e em pH 3 está atrelada a possibilidade de maior adesão de microrganismos e causar as periimplantites (39).

Diante dos resultados obtidos por este estudo, fica evidente a necessidade de realizar estudos futuros com as diferentes técnicas de condicionamento da superfície do Ti, para assim conhecermos as topografias modificadas, não somente no que diz respeito à aceleração da osseointegração, por melhores forças de adesão das células da linhagem osteoblástica, mas também por causar maior resistência à corrosão, reduzindo a possibilidade de desprendimento de partículas de Ti para a região periimplantar, toxicidade do Ti, e assim, diminuir as falhas dos implantes dentários.

6 – Conclusão

Dentro dos limites de um estudo eletroquímico *in vitro* pode-se concluir que:

1. A maior taxa de corrosão foi encontrada na liga Ti-6Al-4V com superfície jateada com óxido de alumínio, em função da saliva artificial ácida (pH 3);
2. Os pacientes que possuem implantes dentários deveriam restringir a dieta com alimentos ácidos;
3. Os pacientes que apresentam alteração no fluxo salivar e/ou pH salivar poderão apresentar maior tendência à corrosão dos implantes.

7 - Referências

1. Cortada M, Giner L, Costa S, Gil FJ, Rodriguez D, Planell JA. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci Mater Med.* 11. United States: 2000 Kluwer Academic Publishers; 2000. p. 287-93.
2. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M, Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials.* 2002 May;23(9):1995-2002. PubMed PMID: 11996041. Epub 2002/05/09. eng.
3. Mabboux F, Ponsonnet L, Morrier JJ, Jaffrezic N, Barsotti O. Surface free energy and bacterial retention to saliva-coated dental implant materials--an in vitro study. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 39. Netherlands2004. p. 199-205.
4. Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear.* 2006 //;261(9):994-1001.
5. Nikolopoulou F. Saliva and dental implants. *Implant Dent.* 15. United States2006. p. 372-6.
6. Correa CB, Pires JR, Fernandes-Filho RB, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and fluoride corrosion on *Streptococcus mutans* adherence to titanium-based implant/component surfaces. *J Prosthodont.* 18. Denmark2009. p. 382-7.
7. Mjoberg B, Hellquist E, Mallmin H, Lindh U. Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. *Acta Orthop Scand.* 1997 Dec;68(6):511-4. PubMed PMID: 9462346. Epub 1998/02/14. eng.
8. Karrholm J, Frech W, Nivbrant B, Malchau H, Snorrason F, Herberts P. Fixation and metal release from the Tifit femoral stem prosthesis. 5-year follow-up of 64 cases. *Acta Orthop Scand.* 1998 Aug;69(4):369-78. PubMed PMID: 9798444. Epub 1998/11/03. eng.
9. Jacobs JJ, Skipor AK, Patterson LM, Hallab NJ, Paprosky WG, Black J, et al. Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty. A prospective, controlled, longitudinal study. *J Bone Joint Surg Am.* 1998 Oct;80(10):1447-58. PubMed PMID: 9801213. Epub 1998/11/04. eng.
10. Lator PA, Revell PA, Gray AB, Wright S, Railton GT, Freeman MA. Sensitivity to titanium. A cause of implant failure? *J Bone Joint Surg Br.* 1991 Jan;73(1):25-8. PubMed PMID: 1991768. Epub 1991/01/01. eng.
11. Matthew IR, Frame JW, Browne RM, Millar BG. In vivo surface analysis of titanium and stainless steel miniplates and screws. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 1996 Dec;25(6):463-8. PubMed PMID: 8986551. Epub 1996/12/01. eng.
12. Olmedo D, Guglielmotti MB, Cabrini RL. An experimental study of the dissemination of Titanium and Zirconium in the body. *J Mater Sci Mater Med.* 13. United States2002. p. 793-6.
13. Olmedo DG, Paparella ML, Brandizzi D, Cabrini RL. Reactive lesions of peri-implant mucosa associated with titanium dental implants: a report of 2 cases. *Int J Oral Maxillofac Surg.* 39. Denmark: 2009 International Association of Oral and Maxillofacial Surgeons. Published by Elsevier Ltd; 2010. p. 503-7.
14. Olmedo DG, Paparella ML, Spielberg M, Brandizzi D, Guglielmotti MB, Cabrini RL. Oral mucosa tissue response to titanium cover screws. *J Periodontol.* 2012 Aug;83(8):973-80. PubMed PMID: 22141355. Epub 2011/12/07. eng.
15. Flatebo RS, Hol PJ, Leknes KN, Kosler J, Lie SA, Gjerdet NR. Mapping of titanium particles in peri-implant oral mucosa by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and high-resolution optical darkfield microscopy. *J Oral Pathol Med.* 2011 May;40(5):412-20. PubMed PMID: 20969628. Epub 2010/10/26. eng.
16. Urban RM, Jacobs JJ, Tomlinson MJ, Gavrilovic J, Black J, Peoc'h M. Dissemination of wear particles to the liver, spleen, and abdominal lymph nodes of patients with hip or knee replacement. *J Bone Joint Surg Am.* 2000 Apr;82(4):457-76. PubMed PMID: 10761937. Epub 2000/04/13. eng.

17. Wennerberg A, Albrektsson T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clin Oral Implants Res.* 2009 Sep;20 Suppl 4:172-84. PubMed PMID: 19663964. Epub 2009/08/12. eng.
18. Xavier SP, Carvalho PS, Beloti MM, Rosa AL. Response of rat bone marrow cells to commercially pure titanium submitted to different surface treatments. *J Dent.* 31. England2003. p. 173-80.
19. Buser D, Brogini N, Wieland M, Schenk RK, Denzer AJ, Cochran DL, et al. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. *J Dent Res.* 2004 Jul;83(7):529-33. PubMed PMID: 15218041. Epub 2004/06/26. eng.
20. Tavares MG, de Oliveira PT, Nanci A, Hawthorne AC, Rosa AL, Xavier SP. Treatment of a commercial, machined surface titanium implant with H₂SO₄/H₂O₂ enhances contact osteogenesis. *Clin Oral Implants Res.* 18. Denmark2007. p. 452-8.
21. Gotfredsen K, Berglundh T, Lindhe J. Bone reactions adjacent to titanium implants with different surface characteristics subjected to static load. A study in the dog (II). *Clin Oral Implants Res.* 2001 Jun;12(3):196-201. PubMed PMID: 11359475. Epub 2001/05/22. eng.
22. Lin A, Wang CJ, Kelly J, Gubbi P, Nishimura I. The role of titanium implant surface modification with hydroxyapatite nanoparticles in progressive early bone-implant fixation in vivo. *The International journal of oral & maxillofacial implants.* 2009 Sep-Oct;24(5):808-16. PubMed PMID: 19865620. Epub 2009/10/30. eng.
23. Wennerberg A, Albrektsson T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clin Oral Implants Res.* 2009 Sep;20 Suppl 4:172-84. PubMed PMID: 19663964. Epub 2009/08/12. eng.
24. Trisi P, Lazzara R, Rebaudi A, Rao W, Testori T, Porter SS. Bone-implant contact on machined and dual acid-etched surfaces after 2 months of healing in the human maxilla. *Journal of periodontology.* 2003 Jul;74(7):945-56. PubMed PMID: 12931756. Epub 2003/08/23. eng.
25. Pai PS, Mathew MT, Stack MM, Rocha LA. Some thoughts on neural network modelling of microabrasion-corrosion processes. *Tribol Int.* 2008 Jul;41(7):672-81. PubMed PMID: ISI:000255496200011. English.
26. Barao VA, Mathew MT, Assuncao WG, Yuan JC, Wimmer MA, Sukotjo C. The role of lipopolysaccharide on the electrochemical behavior of titanium. *J Dent Res.* 2011 May;90(5):613-8. PubMed PMID: 21335537. Epub 2011/02/22. eng.
27. Barao VA, Mathew MT, Assuncao WG, Yuan JC, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH - an electrochemical study. *Clin Oral Implants Res.* 2012 Sep;23(9):1055-62. PubMed PMID: 22092540. Epub 2011/11/19. eng.
28. Faverani LP, Barao VA, Ramalho-Ferreira G, Ferreira MB, Garcia-Junior IR, Assuncao WG. Effect of bleaching agents and soft drink on titanium surface topography. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2013 May 10. PubMed PMID: 23661581. Epub 2013/05/11. Eng.
29. Faverani LP, Assuncao WG, de Carvalho PS, Yuan JC, Sukotjo C, Mathew MT, et al. Effects of dextrose and lipopolysaccharide on the corrosion behavior of a Ti-6Al-4V alloy with a smooth surface or treated with double-acid-etching. *PLoS One.* 2014;9(3):e93377. PubMed PMID: 24671257. PMCID: Pmc3966875. Epub 2014/03/29. eng.
30. Barao VA, Mathew MT, Assuncao WG, Yuan JC, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH – an electrochemical study. *Clin Oral Implants Res.* 2011;in press.
31. Olmedo DG, Tasat DR, Duffo G, Guglielmotti MB, Cabrini RL. The issue of corrosion in dental implants: a review. *Acta Odontol Latinoam.* 2009;22(1):3-9. PubMed PMID: 19601489. Epub 2009/07/16. eng.
32. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res.* 2009 Jan-Mar;20(1):91-8. PubMed PMID: 19336868. Epub 2009/04/02. eng.

33. Abey S, Mathew MT, Lee DJ, Knoernschild KL, Wimmer MA, Sukotjo C. Electrochemical behavior of titanium in artificial saliva: influence of pH. *J Oral Implantol*. 2014 Feb;40(1):3-10. PubMed PMID: 22103963. Epub 2011/11/23. eng.
34. Assis SL WS, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* 2006. p. 1815-9.
35. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J*. 2002 Jun;21(2):83-92. PubMed PMID: 12238790. Epub 2002/09/20. eng.
36. Souza ME, Lima L, Lima CR, Zavaglia CA, Freire CM. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *J Mater Sci Mater Med*. 2009 Feb;20(2):549-52. PubMed PMID: 18987951. Epub 2008/11/07. eng.
37. Messer RL, Tackas G, Mickalonis J, Brown Y, Lewis JB, Wataha JC. Corrosion of machined titanium dental implants under inflammatory conditions. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009 Feb;88(2):474-81. PubMed PMID: 18561292. Epub 2008/06/19. eng.
38. Messer RL, Seta F, Mickalonis J, Brown Y, Lewis JB, Wataha JC. Corrosion of phosphate-enriched titanium oxide surface dental implants (TiUnite) under in vitro inflammatory and hyperglycemic conditions. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010 Feb;92(2):525-34. PubMed PMID: 20024965. Epub 2009/12/22. eng.
39. Bollen CM, Papaioanno W, Van Eldere J, Schepers E, Quirynen M, van Steenberghe D. The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri-implant mucositis. *Clin Oral Implants Res*. 1996 Sep;7(3):201-11. PubMed PMID: 9151584. Epub 1996/09/01. eng.