



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Ana Elisa Vilicev Italiano

Processos de caracterização microestrutural e corrosão eletroquímica na liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta modificada por feixe de laser a ser utilizada na Implantodontia

Araraquara

2020



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Ana Elisa Vilicev Italiano

Processos de caracterização microestrutural e corrosão eletroquímica na liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta modificada por feixe de laser a ser utilizada na Implantodontia

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Odontologia, Araraquara para obtenção do título de Mestre em Odontologia, na Área de Biomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Luiz dos Santos

Araraquara

2020

Italiano, Ana Elisa Vilicev

Processos de caracterização microestrutural e corrosão eletroquímica na liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta modificada por feixe de laser a ser utilizada na Implantodontia / Ana Elisa Vilicev Italiano.-- Araraquara: [s.n.], 2020
60 f.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Luiz dos Santos

1. Corrosão 2. Ligas dentárias 3. Titânio 4. Implantes dentários I. Título

Ana Elisa Vilicev Italiano

Processos de caracterização microestrutural e corrosão eletroquímica na liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta modificada por feixe de laser a ser utilizada na Implantodontia

Comissão julgadora

Dissertação para obtenção de grau Mestre em Odontologia

Presidente e orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

2º Examinador: Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena

3º Examinador: Prof. Dr. Leandro Fernandes

Araraquara, 20 de março de 2020

Dados curriculares

Ana Elisa Vilicev Italiano

Nascimento: 05/outubro/1979 – Santa Fé do Sul – SP

Filiação: Maria Tereza Moretti Vilicev
Elio Vilicev

1999 – 2003 Graduação em Odontologia
Faculdades Integradas de Santa Fé do Sul – FUNEC/FISA

2008 – 2010 Especialização em Implantodontia
Sociedade de Promoção Social ao Fissurado Lábio - Palatal –
PROFIS – Bauru/SP

2018-2020 Mestrado em Odontologia – Área de Concentração: Biomateriais,
Faculdade de Odontologia de Araraquara – FOAr/UNESP, Araraquara, São Paulo

Dedico este trabalho especialmente

***A meus pais Elio e Maria Tereza
e minhas irmãs Karina, Ana Teresa e Ana Maria***

***A meu esposo Claudio
e meus filhos Rafael e Gabriel***

Agradecimentos

À Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -Campus de Araraquara, pela aprovação de meu nome e aceitação de meu projeto de pesquisa junto ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia dessa.

À CAPES (Portaria 2006 de 4 de setembro de 2018):

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Ao Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz, pela orientação, pela disponibilidade, pela confiança e por toda a atenção dedicada ao longo desses dois anos.

Ao Prof. Dr. Márcio Luiz dos Santos, pela co-orientação e delineamento do projeto de pesquisa e auxílio na execução dos ensaios e discussão dos resultados obtidos.

Ao doutorando Pedro Akira Bazaglia Kuroda, do Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Bauru – UNESP, pela colaboração e dedicação no trabalho de fusão da liga em estudo.

Ao pós- doutorando Dr. Leandro Fernandes, do departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara pelo auxílio nos testes laboratoriais, além de todo seu conhecimento e experiência repassados.

Ao pós- doutorando Dr. Fernando Santos da Silva do Instituto de Química – UNESP de Araraquara, pela sua disponibilidade e dedicação em dividir seus conhecimentos nos ensaios de corrosão.

Ao doutorando Virgílio Pereira Ricci do Departamentos de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – SP, pela colaboração no trabalho de caracterização da liga.

A meus familiares e amigos que estiveram sempre presentes ao longo desta trajetória e que, de alguma maneira, sempre se mostram prontos e dispostos a me ajudar, porque acreditaram que este seria mais um projeto de Deus em minha vida.

A minhas irmãs Karina, Ana Teresa e Ana Maria, pela força e companheirismo com que sempre me apoiaram e colaboraram dentro de suas possibilidades.

A meus pais Elio e Maria Tereza por estarem sempre presentes em todos os momentos de minha vida com seu amor, exemplo de vida, apoio e confiança; e pelo incentivo dado a meus estudos, fato que me incentivou a seguir este caminho com coragem e determinação.

A meus filhos Rafael e Gabriel, por serem luz em minha vida e a força que impulsionou a conclusão desta etapa.

A meu esposo Cláudio, pela paciência, compreensão e companheirismo em todos os momentos envolvidos pelo amor que nos une.

A Deus, toda honra e toda glória.

Esperança, coragem, paciência, disciplina, dedicação... São tantas as palavras que compõem esta realização, que compõem, na verdade, a receita de qualquer vitória que se queira alcançar. A minha força foi multiplicada, a crença em mim mesma, em meu próprio potencial e poder de fazer as coisas acontecerem. E tudo isso porque eu acreditei e não desisti.

Lívia Barros Calado

Italiano AEV. Processos de caracterização microestrutural e corrosão eletroquímica na liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta modificada por feixe de laser a ser utilizada na Implantodontia [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2020.

RESUMO

O sucesso dos implantes dentários em longo período depende da interação do biomaterial com o ambiente bucal, a qual envolve reações eletroquímicas, resistência mecânica (tração, compressão, fadiga) e desgaste mecânico. A fim de aperfeiçoar as propriedades do titânio (Ti), elementos de liga são adicionados, sendo a liga Ti6Al4V a mais comum. Sabe-se que o vanádio e o alumínio são considerados tóxicos. Isto demonstra a importância do desenvolvimento de novas ligas de Ti ultra resistentes e biocompatíveis, a partir do sistema TiNbZr. O objetivo deste trabalho é caracterizar as interações físico-químicas que envolvem as modificações de superfícies da liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta irradiada com feixe de laser, que favorece a incorporação de substâncias químicas que estão presentes na parte inorgânica do osso e que promove a osseointegração. Para a realização deste estudo, os elementos da liga quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta foram fundidos em forno a arco voltaico com atmosfera inerte, controlada por bomba de vácuo e fluxo de argônio. Em seguida os lingotes obtidos foram usinados e cortados nas medidas 8 mm de diâmetro x 2 mm de espessura. Todo o estudo foi realizado com um número de 15 amostras, que foram divididas em três grupos: Grupo I (sem tratamento), Grupo II (laser 20 Hz) e Grupo III (laser 35 Hz). A modificação de superfície consistiu na irradiação por feixe de laser Yb:YVO₄. As análises consistiram na caracterização química metalúrgica e os processos de corrosão eletroquímica da liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta a ser sugerida para utilização na Implantodontia. Para a caracterização, foram utilizadas as técnicas de análise química e metalográfica. Para tanto, usou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX) e a difratometria de raios X (DRX); assim como, foi posta em uso a resistência à corrosão, empregando-se técnicas eletroquímicas tradicionais (potencial a circuito aberto, polarização potenciodinâmica e polarização cíclica) em meios e condições que simulassem o ambiente bucal. Estudos comprovam que a adição de elementos β – estabilizadores à liga de titânio influencia positivamente no desempenho de bioatividade do biomaterial. A análise metalográfica mostrou a formação de uma camada de óxidos de titânio sobre a superfície da liga, sugerindo uma eficiente inércia química. Este filme passivo formado na superfície da liga Ti35Nb7Zr5Ta apresentou melhor comportamento eletroquímico, como observado nas curvas de polarização, caracterizando a liga em estudo como uma liga passivável em que o potencial de repassivação (E_r) é maior do que aquele de corrosão (E_{corr}), demonstrando ser um biomaterial de características favoráveis a serem consideradas para a fabricação de implantes dentários.

Palavras – chave: Corrosão. Ligas dentárias. Titânio. Implantes dentários

Italiano AEV. Microstructural characterization processes and electrochemical corrosion in the Ti-35Nb-7Zr-5Ta quaternary metallic alloy modified by laser beam to be used in Implantology. [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2020.

ABSTRACT

The success of dental implants over a long period depends on the interaction of biomaterial with the oral environment, which involves electrochemical reactions, mechanical resistance (traction, compression, fatigue) and mechanical wear. In order to improve the properties of titanium (Ti), alloy elements are added, with Ti6Al4V alloy being the most common. Vanadium and aluminum are known to be toxic. This demonstrates the importance of the development of new ultra-resistant and biocompatible Ti alloys, starting from the TiNbZr system. The objective of this work is to characterize the physical-chemical interactions that involve surface modifications of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta quaternary metal alloy irradiated with a laser beam, which favors the incorporation of chemical substances that are present in the inorganic part of the bone and that promotes osseointegration. For this study, the elements of the quaternary alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta were melted in an arc furnace with an inert atmosphere, controlled by a vacuum pump and argon flow. Then, the obtained ingots were machined and cut to size 8 mm in diameter x 2 mm in thickness. The entire study was carried out with a number of 15 samples, which were divided into three groups: Group I (without treatment), Group II (laser 20 Hz) and Group III (laser 35 Hz). The surface modification consisted of Yb: YVO₄ laser beam irradiation. The analyzes consisted of the metallurgical chemical characterization and the electrochemical corrosion processes of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta quaternary metallic alloy to be suggested for use in Implantology. For the characterization, the techniques of chemical and metallographic analysis were used. For this, scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX) and X-ray diffractometry (XRD) were used; as well as, corrosion resistance was used, using traditional electrochemical techniques (open circuit potential, potentiodynamic polarization and cyclic polarization) in means and conditions that simulate the oral environment. Studies show that the addition of β - stabilizing elements to the titanium alloy positively influences the bioactivity performance of the biomaterial. The metallographic analysis showed the formation of a layer of titanium oxides on the alloy surface, suggesting an efficient chemical inertia. This passive film formed on the surface of the Ti35Nb7Zr5Ta alloy showed better electrochemical behavior, as observed in the polarization curves, characterizing the alloy under study as a passive alloy in which the potential for repassivation (E_r) is greater than that of corrosion (E_{corr}), demonstrating to be a biomaterial with favorable characteristics to be considered for the manufacture of dental implants.

Keywords: Corrosion. Dental alloys. Titanium. Dental implants.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Forno de fundição á arco voltaico, controlado por bomba a vácuo e fluxo de argônio.....	30
Figura 2 - Liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta em lingote, após fundição dos elementos.....	30
Figura 3 - Liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta após usinada e cortada.....	30
Figura 4 - a) Equipamento de excitação por impulso Sonelastic, b) software para processamento do sinal.....	32
Figura 5 - Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).	33
Figura 6 - Equipamento de Difração de energia dispersiva de raios X.....	34
Figura 7 - Equipamento de ensaio de corrosão Potenciostato/ Galvanostato.....	35
Figura 8 - Célula eletroquímica montada com os respectivos eletrodos de referência, contra-eletrodo e trabalho(substrato).	36
Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para ligas metálicas: (1) Passiváveis, (2) Pseudo-passiváveis, (3) Não passiváveis.....	37
Figura 10 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo I (sem tratamento), abordagem da região central da superfície da amostra.	40
Figura 11 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo II (laser 20 Hz), abordagem da região central da superfície da amostra.	41
Figura 12 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo III (laser 35 Hz), abordagem da região central da superfície da amostra.	42
Figura 13 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra sem tratamento da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta.	44
Figura 14 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com irradiação à laser a 20 Hz.	44
Figura 15 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com irradiação à laser a 35 Hz.	44
Figura 16 - Difração de raios X da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, nas condições: sem tratamento e com modificação de superfície por irradiação de feixe de laser a 20 Hz e 35 Hz, respectivamente.	45

Figura 17 - Curvas de potencial a circuito aberto versus tempo em solução NaCl 0,9%, da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, (a) sem tratamento de superfície, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser a 35Hz.	47
Figura 18 - Curva de Polarização Potenciodinâmica, da Ti35Nb7Zr5Ta, em solução NaCl 0,9%, velocidade de varredura = 1,0 mV/s, (a)sem tratamento, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser de 35 Hz. Ecorr = potencial de corrosão	49
Figura 19 - Curva de Polarização Cíclica, da Ti35Nb7Zr5Ta, em solução NaCl 0,9%, velocidade de varredura = 1,0 mV/s, (a)sem tratamento, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser de 35 Hz. Ecorr = potencial de corrosão. Er = potencial de repassivação	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Elementos α - estabilizadores e β - estabilizadores.....	22
Tabela 2- Parâmetros utilizados para irradiação a laser na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta....	31
Tabela 3- Características da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para uso em dispositivos biomédicos, em relação ao osso cortical.....	39
Tabela 4 - Composição da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta nas três condições analisadas em relação a composição ideal em massa.	43

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo
EDX	espectroscopia por dispersão de energia de raios X
DRX	difratometria de raios X
Ti	elemento químico titânio
Ticp	titânio comercialmente puro
Nb	elemento químico nióbio
Zr	elemento químico zircônio
Ta	elemento químico tântalo
TNZZT	sistema de ligas à base de titânio com elementos de liga nióbio, zircônio e tântalo
Al	elemento químico alumínio
Si	elemento químico silício
Mo	elemento químico molibdênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 PROPOSIÇÃO	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 Biomateriais	21
3.2 Titânio e Suas Ligas	21
3.2.1 Nióbio, zircônio e tântalo	23
3.3 Modificação de Superfície	24
3.3.1 Irradiação por feixe de laser	25
3.4 Corrosão	25
3.5 Biocompatibilidade	26
3.6 Osseointegração	27
4 MATERIAL E MÉTODO	29
4.1 Obtenção da Liga	29
4.2 Preparo das Amostras Empregando Feixe de Laser	31
4.3 Caracterização Microestrutural e Propriedades	31
4.3.1 Avaliação do módulo de elasticidade	31
4.3.2 Análise metalográfica	32
4.3.3 Difratometria de raios X	33
4.4 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão	34
4.4.1 Potencial de circuito aberto	35
4.4.2 Polarização potenciodinâmica	36
4.4.3 Polarização cíclica	38
5 RESULTADOS	39
6 DISCUSSÃO	53
7 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Segundo Schoeder¹ e Willians², o biomaterial consiste em uma substância ou combinação de substâncias, com exceção dos fármacos, que podem ser originários de forma natural ou sintética, com a finalidade de incrementar ou substituir tecidos, órgãos ou funções que promovam a tenacidade, e complementariedade física, amplificando e alterando a qualidade de vida do paciente em tempo indeterminado.

Dessa forma, a área dos biomateriais desenvolveu-se e apropriou-se de diferentes tipos de materiais para confecções cada vez mais precisas em direção de uma apresentação de propriedades que visam o desempenho e aplicações que não foram atingidas pelos materiais convencionais, evidenciando assim, os implantes ortopédicos e dentários. Para que esses materiais sejam elaborados, utilizam-se metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos, que, não necessariamente precisar ser são novos materiais, mas sim, materiais dos quais se possam obter um incremento de novas propriedades mediante a diferentes composições ou um processo de fabricação².

Percebe-se assim, que, o grande desafio da área revela-se na necessidade de substituição de tecidos vivos danificados através dos dispositivos de implantes, pois, há a necessidade de englobar artificialmente propriedades que são resultantes de milhões de anos de otimização da evolução humana, e que possuem a capacidade de crescimento, regeneração e reparo. Sendo necessário para esse reparo ou restauração do corpo, materiais artificiais que possam ajustar-se através das características físicas, mecânicas e biológicas³.

Em um biomaterial dentário é necessário que atuem diversos tipos de esforços, como, tração, compressão, fadiga, cisalhamento para que haja níveis de resistência mecânica maiores e módulo de elasticidade próximos ou compatíveis com o osso⁴.

Para as aplicações dentárias e ortopédicas, o titânio tem um longo histórico de utilização de sucesso para o uso em biomateriais devido a sua biocompatibilidade. Com uma camada altamente ativa de óxido, esse material é muito bem aceito pelos tecidos locais. Foi demonstrado que a liga titânio/alumínio/vanádio, Ti-6Al-4V, combina as propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento), químicas (resistência à corrosão) e biocompatibilidade exigidas para os biomateriais metálicos⁵.

Outros possíveis elementos de adição em ligas de Ti são os metais Zr, Al, Nb, Ta que apresentam excelente biocompatibilidade, sendo pertencentes ao grupo de baixa toxicidade na interação com o tecido, tais como a liga de Titânio-Zircônio (Ti-Zr) que apresenta grande consideração, prometendo ter maior resistência à fadiga e 50% a mais de resistência a tração de alongamento quando comparada ao Titânio comercialmente puro (Ticp)⁶.

Estudos na área evidenciam as utilizações destes elementos e comprovam suas interações de forma positiva ou não, como no caso das investigações de Chai et al.⁷ e Lopez et al.⁸, que apresentaram o desenvolvimento de novas ligas à base de Ti de baixa toxicidade e livres de vanádio, tais como, Ti-7Nb-6Al, Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb, para uso como biomateriais, demonstrando a formação espontânea de camada de óxidos em contato com o ar, utilizando-se espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), sendo que os resultados compreenderam na difusão de Zr e Al em direção à superfície da liga para formar óxidos, enquanto o Nb foi o menos favorecido sendo que, a camada passiva das três ligas de Ti é formada por uma mistura de óxidos de Ti, Al ou Zr, e em menor proporção, óxidos de Nb.

Já Abdel-Hady et al.⁹ e Matsuno et al.¹⁰, utilizando testes histológicos e técnicas de análise de imagem em implantes testados em animais, estudaram ligas com elementos Nb e Ta, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-13Ta, e ligas onde o Zr é substituinte do Al, Ti-13Zr-13Nb, paralelamente à testes de biocompatibilidade, e, observaram que, os metais Ti, Nb, Ta e também Hf e Re formavam a base para uma boa compatibilidade e osteogênese, devido à não dissolução metálica, consequência do excelente comportamento de resistência à corrosão. Para o efeito de íons metálicos gradualmente liberados durante um longo período para um implante em meio de células relacionadas com o crescimento ósseo, fibroblastos e osteoblastos, analisaram-se as taxas de crescimento relativo testadas para Ti, Al, V, Zr, Ta, Nb e outros elementos presentes em ligas convencionalmente utilizadas em implantes, percebendo-se que, os elementos Ti, Zr, Nb e Ta não tiveram efeito evidente na taxa de crescimento relativo das células. Os íons Al e V exibiram toxicidade para concentrações $\geq 0,2$ ppm. Este efeito do alumínio nas células tende a aumentar fortemente em meio contendo pequenas quantidades de íons V, $\leq 0,03$ ppm¹¹⁻¹³.

Recentemente, as ligas do tipo $\alpha + \beta$ para implantes não contendo V, tais como Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-6Nb-1Ta e Ti-5Al-3Mo-4Zr e ligas do tipo nova β , Ti-15Mo, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si, estão sendo desenvolvidas para aplicação como

implantes na medicina, as quais demonstraram excelente propriedades mecânicas quando comparada com a liga Ti-6Al-4V¹⁴.

De acordo com os estudos analisados, entende-se que metais, Nb, Ta, Ti e Zr têm a propriedade de serem rapidamente passivados, além da alta resistência à polarização destes materiais que aumenta com a adesão de osteoblastos e diminui com a adesão de bactérias. Assim, em especial, a liga metálica Ti-13Nb-13Zr é reportada por possuir uma elevada adesão de osteoblastos e baixa adesão de bactérias em relação ao Ti cp e à liga Ti-6Al-4V¹²⁻¹⁴.

Dessa forma, compreende-se que, ainda que as ligas metálicas possuam propriedades compatíveis para aplicação como implantes, elas nada ou pouco contribuem na integração com os tecidos adjacentes da área implantada¹⁵⁻¹⁹. Demonstrando que, a modificação da superfície do implante/prótese para melhor integrar-se aos tecidos hospedeiros, pode ser citada como um desafio em empreendimento no campo da ortopedia e odontologia. Considerando que os componentes metálicos utilizados para reabilitação em Implantodontia (implante, parafuso, intermediário protético) estão constantemente submetidos a meios agressivos, o estudo da corrosão é de fundamental importância para o entendimento de seu desempenho e funcionalidade, quando aplicados clinicamente¹⁶.

Na prática, a superfície de qualquer material sempre estará sujeita a influência do ambiente que o envolve. Deste modo, a superfície pode ser considerada como uma parte importante de qualquer produto técnico como é o caso de materiais utilizados em implantes ortopédicos. Assim, uma série de técnicas de tratamentos de superfícies tem sido utilizada para modificar a camada superficial do material, com o objetivo de atender a um melhor desempenho funcional do produto.

A modificação da superfície pode promover melhoria da resistência à corrosão do material, aumento da bioatividade característica dos óxidos de titânio formados espontaneamente sobre a superfície, apresentando resultados promissores na interação com o tecido, pois a biocompatibilidade (inerticidade ou bioatividade) é determinada por processos químicos que ocorrem na interface entre a prótese e o tecido vivo^{15,20-23}. Atualmente, uma infinidade de tratamentos/modificações de superfícies tem sido aplicada aos implantes de titânio e suas ligas, envolvendo desde tratamentos puramente mecânicos que visam o aumento da rugosidade superficial até tratamentos químicos que envolvem mudanças estruturais na camada de óxido, onde

podem ser citados: implantação iônica, deposição em fase de vapor, recobrimentos por projeção térmica, tratamentos por difusão e laser e outros^{15, 16, 20, 22, 24, 25}.

Uma das modificações de superfícies mais promissoras é por irradiação pelo feixe de laser, sendo uma técnica que consiste em proporcionar na superfície do material uma grande irregularidade de maneira “limpa” com o objetivo de criar uma morfologia com grande área específica e propriedades físico-químicas adequadas para promover a interação das apatitas e proporcionar a formação de uma grande diversidade de óxidos que visam induzir o fenômeno da osseointegração de maneira mais eficaz e de forma satisfatória. Portanto, o objetivo dos tratamentos ou modificações de superfícies de um biomaterial é o estabelecimento de uma ligação química e mecânica do osso ao material do implante, visando à criação de uma superfície físico-quimicamente favorável, para que ocorra a osseointegração. Estudos realizados acerca da superfície de titânio nos mostra que a oxidação e a nitratação de tais superfícies com ablação a laser se faz torna importante pois aumenta a área de abrangência dessa superfície, além de os óxido e nitrato de titânio serem biocompatíveis²⁶.

.

2 PROPOSIÇÃO

O desenvolvimento de novas ligas a base de titânio é assunto em grande expansão, isto posto, novas ligas, que apresentam em sua composição elementos como Nb, Zr, Ta, Mo, considerados β -estabilizadores, que não causam efeitos tóxicos no organismo estão sendo estudadas para possível aplicação biomédica. As propriedades da liga quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta, já foi testada em outras condições como se verifica em Vaz²⁷ e Miotto²⁸, incentivando a busca por outras características que propiciam a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta ao uso em dispositivos biomédicos, logo, o presente trabalho propõe a avaliação da caracterização química, metalúrgica e o estudo da corrosão da liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta, observando-se as fases cristalinas geradas através de caracterização metalográfica por MEV, conferência das composições químicas por EDX avaliando sua distribuição homogênea por toda a liga e DRX. Os testes de corrosão foram realizados para verificar a estabilidade do material frente a uma solução salina (NaCl 0,9%), além do potencial de corrosão, uma vez que as amostras foram submetidas a modificação de superfície por feixe de laser, verificando a eficiência do tratamento de superfície quando o biomaterial é exposto a um meio potencialmente agressivo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomateriais

A ciência dos biomateriais é “o estudo da estrutura e das propriedades dos biomateriais; os mecanismos pelos quais eles interagem com os sistemas biológicos e seu desempenho no uso clínico”. O biomaterial é definido como o “material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo².

O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e frequentemente requer um esforço colaborativo entre engenheiros de materiais e cientistas, patologistas, engenheiros biomédicos e clínicos. Um implante metálico tem que possuir algumas características específicas para servir de forma segura e correta por um longo período sem uma resposta negativa. As considerações importantes são biocompatibilidade (não-toxicidade), alta resistência à corrosão e ao desgaste e osseointegração^{29, 30}.

3.2 Titânio e Suas Ligas

O titânio por sua estrutura reage rapidamente a altas temperaturas e à presença de oxigênio, deve, portanto, ser trabalhado numa atmosfera inerte ou vácuo, a fim de que não haja redução de sua resistência.

O titânio possui duas estruturas cristalinas, conhecidas como fases α e β . A fase α está relacionada à estrutura estável em temperatura ambiente, denominada estrutura hexagonal compacta (hc). Ao elevar a temperatura a cerca de 883°C, a fase α se transforma em β , representada por uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc)³¹⁻³³.

Pode-se utilizar dois métodos para estabilizar uma fase, utilizando-se altas temperaturas ou adicionando-se novos elementos. Para a fase α , são mais atualmente utilizados: alumínio, oxigênio, nitrogênio, carbono. Para obtenção da fase β , usa-se o molibdênio, vanádio, tântalo, ferro, tungstênio, cromo, silício, cobalto, níquel, manganês, hidrogênio e nióbio. O zircônio é um elemento neutro, entretanto, combinado a β -estabilizadores potencializa sua ação³⁴.

A Tabela 1 apresenta os elementos e seu comportamento estrutural quando adicionados às ligas a base de titânio.

Tabela 1- Elementos α - estabilizadores e β - estabilizadores.

ELEMENTOS	ESTRUTURA
Alumínio	Estabilizador da fase α
Estanho	Estabilizador da fase α
Vanádio	Estabilizador da fase β
Molibdênio	Estabilizador da fase β
Nióbio	Estabilizador da fase β
Tântalo	Estabilizador da fase β
Zircônio	Fortalecedor das fases α/β

Fonte: Duvaizem JH³⁸, Pinto GRR⁵³.

A seleção dos elementos a serem adicionados irão controlar aspectos que interferem em propriedades das ligas de titânio, tais como: ductilidade, resistência, resistência a fadiga e tenacidade a fratura.

O Ticp (Titânio comercialmente puro) , embora apresente propriedades mais adequadas em relação a outros metais utilizados em dispositivos biomédicos, não constitui material eletivo para utilização em placas e parafusos, em razão da sua baixa resistência ao cisalhamento além de elevadas taxas de desgaste que pode resultar em formação e liberação de debris (produtos da degradação do metal) na corrente sanguínea, provocando reações inflamatórias³⁵.

A liga Ti6Al4V, que constitui uma liga $\alpha + \beta$, é a mais utilizada na fabricação de implantes médicos e odontológicos, em razão de suas excelentes propriedades mecânicas (resistência a fadiga, compressão, tração) e alta resistência a corrosão; seu módulo de elasticidade que compreende um valor de 110GPa, é maior do que o do osso que fica a cerca de 10 a 40 GPa³¹. Além de ser eletroquimicamente instável, o que favorece o processo de lixiviação, provocando um aumento de concentração de vanádio e alumínio nos tecidos moles, que pode causar várias doenças à exemplo de osteomalácia, neuropatia periférica e doença de Alzheimer³⁶. Isto leva a uma grande preocupação quanto à assistência à saúde humana, estabelecendo a necessidade de pesquisa de outros materiais para implantes que previnam possíveis danos à saúde humana. Acompanhando esse raciocínio, outras ligas com componentes não tóxicos como, por exemplo, Nb, Ta, Zr, Mo estão sendo pesquisadas³⁴.

Estudo recente relata que as ligas β do sistema TNZT, como a liga metálica quaternária Ti35Nb7Zr5Ta, associada a um tratamento a laser, venha a ser uma opção promissora para aplicações de implantes de suporte de carga, em razão de suas características, como: resistência ao desgaste, resistência a corrosão, biocompatibilidade, bioatividade³⁷.

3.2.1 Nióbio, zircônio e tântalo

Embora o nióbio ainda tenha papéis biológicos pouco conhecidos em humanos, apresenta-se como eficiente β -estabilizador numa concentração de 35%. Entretanto, promove a precipitação da fase ômega, que aumenta o módulo de elasticidade razão pela qual propõe-se a adição de zircônio, pois apresenta-se como elemento solidificador inibindo a formação da fase ômega. O nióbio como elemento de liga é considerado fisiologicamente inerte e com características hipoalergênicas. Por estes motivos, o nióbio é encontrado em muitos dispositivos médicos implantáveis³⁸.

O zircônio e titânio apresentam semelhanças com relação à estrutura cristalina, o que favorece a formação de solução sólida para toda gama de composições de ligas a base desses elementos. A biocompatibilidade do zircônio se apresenta de bom comportamento quando comparado aos demais metais utilizados como elementos de liga em biomateriais. Além disso, é relatado que compostos de zircônio apresentam baixa toxicidade. Porém, sabe-se que, a exposição a curto prazo ao zircônio e seus compostos, na forma de pó, podem causar irritação à pele e aos pulmões³⁹.

O tântalo apresenta uma completa solubilidade sólida em tungstênio, nióbio, molibdênio e solubilidade elevada em háfnio, zircônio, rênio e vanádio, disponibilizando uma variada gama de elementos de liga disponíveis para endurecimento do metal base por solução sólida é também usado para produzir uma série de ligas que possuem altos pontos de fusão, alta resistência e boa ductilidade. Por ser não-irritante e totalmente imune à ação dos fluidos corporais, é usado para produzir equipamentos e implantes cirúrgicos na medicina e odontologia. Apresentando-se como um elemento muito versátil em termos de aplicações, principalmente devido à sua elevada massa em volume e elevado ponto de fusão, boa conformabilidade e resistência à fratura, boa condução do calor e da eletricidade,

resistência à corrosão e soldabilidade e baixa reatividade química, justifica-se a adição desse elemento em liga metálicas a base de titânio, em razão de sua excelente biocompatibilidade, flexibilidade e sua resistência à corrosão, que é aproximadamente a mesma do vidro, não apresentando papel biológico conhecido nem toxicidade, sendo indicado, portanto, para uso em dispositivos implantáveis⁴⁰.

3.3 Modificação de Superfície

Sabe-se, a superfície de qualquer material sempre estará sujeita a influência do ambiente que o envolve. Deste modo, a superfície pode ser considerada como uma parte importante de qualquer produto técnico como é o caso de materiais utilizados em implantes ortopédicos. Assim, uma série de técnicas de tratamentos de superfícies tem sido utilizada para modificar a camada superficial do material, com o objetivo de atender a um melhor desempenho funcional do produto⁴¹.

A modificação da superfície química do Ti6Al4V e do Ti-6Al-4V é semelhante, pois ambos possuem superfícies compostas principalmente do óxido TiO_2 , que possui benéficos processos metabólicos e fisiológicos, dentre eles boa resistência à corrosão e biocompatibilidade¹⁵.

A modificação da superfície pode promover melhoria da resistência à corrosão do material, aumento da bioatividade característica dos óxidos de titânio formados espontaneamente sobre a superfície, apresentando resultados promissores na interação com o tecido, pois a biocompatibilidade (inertividade ou bioatividade) é determinada por processos químicos que ocorrem na interface entre a prótese e o tecido vivo^{15, 20-23}.

Atualmente, uma infinidade de tratamentos/modificações de superfícies tem sido aplicada aos implantes de titânio e suas ligas, envolvendo desde tratamentos puramente mecânicos que visam o aumento da rugosidade superficial até tratamentos químicos que envolvem mudanças estruturais na camada de óxido, onde pode ser citados: implantação iônica, deposição em fase de vapor, recobrimentos por projeção térmica, tratamentos por difusão e laser e outros^{15, 16, 20, 22, 24, 25}. Uma das modificações de superfícies mais promissoras é por irradiação pelo feixe de laser, considerando ser esta uma técnica que proporciona à superfície do material um aumento da rugosidade com o objetivo de criar uma topografia com grande área específica e propriedades físico-químicas adequadas para promover a interação das apatitas e proporcionar a

formação de uma grande diversidade de óxidos que visam induzir interação osso e implante de maneira mais eficaz e de forma satisfatória. Portanto, o objetivo dos tratamentos ou modificações de superfícies de um biomaterial é o promover de uma ligação química e mecânica do osso ao material do implante, tendo em vista à criação de uma superfície físico-quimicamente favorável, para que ocorra a osseointegração²⁶.

3.3.1 Irradiação por feixe de laser

A modificação de superfície por feixe de laser tem se destacado por ser uma técnica que não deixa vestígios de contaminação da superfície, visto que os processos de texturização podem causar contaminação do implante. Pode -se citar dois tipos de Laser: CO₂ e Nd:YAG (*Neodymium – Yttrium Aluminum Garnet*), ambos podem ser usados em aplicações de modificações de superfície⁴². Hallgren et al.⁴³, em estudo onde utilizam Laser Nd;YAG, verificaram que os implantes com superfícies modificadas por feixe de laser, apresentam melhor e mais estável fixação ao osso em relação aos usinados, e atribui tal característica ao processo de oxidação da superfície que contribui de uma forma favorável para o processo de osseointegração, proporcionando aumento na dureza e resistência a corrosão, como também a melhora da molhabilidade e aumento energia superficial livre.

3.4 Corrosão

A principal causa de deterioração metálica é a oxidação e corrosão. A definição de corrosão pode ser entendida como a reação interfacial irreversível de um material com o meio que o envolve resultando na degradação do material. Entende-se, portanto, que os efeitos da corrosão comprometem a utilização do material⁴⁴.

Os chamados elétrons da camada de valência dos metais ficam fracamente ligados aos núcleos, e podem ser facilmente removidos, partindo de uma reação de oxidação anódica que produz elétrons. Uma reação de redução ou reação catódica que consome os elétrons é considerada a mais relevante para a corrosão do implante, uma vez que tal corrosão ocorre em pH quase neutro. Uma tensão externa pode levar a corrosão por estresse ou fadiga; a maioria dos implantes estão submetidos a este tipo de corrosão. A transferência de elétrons ocorre devido a diferenças na

composição, nível de energia e ambiente eletrolítico, onde o limite de resistência (fadiga) do metal ou liga metálica pode ser reduzido por esse processo, o eletrodo com maior potencial ou energia torna-se o ânodo que corrói. A maioria dos metais e ligas metálicas formam um filme de óxido no ar que retardará a dissolução dos íons metálicos no meio em questão. Alguns metais como o titânio e cromo formam um filme de óxido fino coerente e, portanto, são altamente resistentes à corrosão, apesar de sua posição relativa de potencial. A formação de uma camada protetora de óxido é chamada passivação, sabe-se que a resistência à corrosão de metais em salina, que é similar às condições in vivo, é diferente para cada metal e depende da sua passividade. Se o filme de passivação quebrar, a corrosão ocorrerá naquele ponto que se torna anódico e o resto do material se torna catódico⁴⁵.

Na Odontologia, considera-se mais comum a corrosão galvânica ou por pits. A dissolução da liga de titânio deve ser considerada uma fonte de metais que pode ser tóxica. Estudos relatam que o Tícp é mais estável à corrosão do que as ligas de titânio e por isso é, por muitos anos tem sido o material de escolha para implantes ortopédicos. No processo de degradação e corrosão os íons liberados são transportados em pequenas partículas através de fluidos celulares para tecidos distantes como cérebro, pele e trato gastrointestinal⁴⁶. Pesquisadores como Lopes et al.³⁴ analisaram a quantidade de titânio liberada por implantes dentários, comparando titânio comercialmente puro (Tícp) e ligas de titânio, com e sem cobertura de hidroxiapatita. Encontraram titânio em todas as amostras de osso, com a distância de difusão para o titânio, isso geralmente ocorre na presença de íons flúor, cloreto e sulfeto que estão presentes em diferentes meios, atacando a camada passiva e fazendo com que ela se rompa em poços.

3.5 Biocompatibilidade

Adaptar cuidadosamente o biomaterial (ligas metálicas) para minimizar reações adversas é necessário para que se obtenha efeitos ótimos, quanto a aceitabilidade biológica dos metais que ocorre em função de seu comportamento à corrosão. Os íons metálicos liberados podem levar a reações teciduais locais dependendo da sua taxa de corrosão, uma vez que dependem da dose; reações alérgicas independem da dose. A liga Ti6Al4V é reconhecida por sua boa resistência à corrosão havendo, entretanto, evidências de titânio nos tecidos⁴⁶. Estudos realizados desde a década de

60, tanto in vitro como in vivo relatam que a corrosão de biomateriais tem relevância clínica significativa, tendo em vista que após a colocação de um implante à base de titânio, pôde-se constatar uma quantidade de titânio em amostras do fígado, baço, rim, pulmão e músculo^{47, 48}. No entanto, em uma maioria de casos, níveis elevados de titânio foram detectados no baço e no pulmão. Dada a variedade de espécies de animais utilizadas em pesquisa e ainda a variedade de procedimentos de implantes e técnicas de recuperação empregadas, torna-se difícil avaliar a significância desse fenômeno. Os tipos de células variam em suas respostas às superfícies de titânio modificadas. Foram realizados estudos usando diferentes células (macrófagos, fibroblastos, células epiteliais de células periodontais, osteoblastos e condrócitos); demonstrando que a proliferação e diferenciação celular, bem como a produção de matrizes, são processos alterados pelas características que a superfície apresenta e a resposta a uma mesma superfície varia conforme os estágios de diferenciação das células. Assim sendo, o resultado da intersecção entre materiais artificiais e osso in vivo provavelmente apresentará variações em razão de períodos de tempos, do tipo e da maturação das células envolvidas^{31,49}.

3.6 Osseointegração

Osseointegração é um conceito biológico, que se refere a incorporação de um componente metálico dentro de um osso vivo. É na verdade, um mecanismo de ancoragem mecânica que permite a conexão de componentes protéticos aos ossos através das unidades de fixação⁵⁰.

Um implante dentário é um dispositivo de biomaterial inserido no osso da mandíbula para substituir a raiz de um dente ausente e obter uma conexão firme, estável e duradoura com o osso circundante em um processo chamado osseointegração. A osseointegração adequada está condicionada à aceitação do implante pelos tecidos vivos, bem como à formação de novo osso ao redor do implante. Essa conexão ou interface osso-implante dentário depende de fatores biológicos e fatores associados ao paciente, o desenho do implante e sua superfície, a distribuição de cargas entre o osso e o implante, e o procedimento cirúrgico para colocar o implante. Nessa interface, durante a cicatrização dos tecidos e a formação do novo osso, ocorrem uma série de eventos biológicos e bioquímicos que podem ser resumidos em quatro estágios: formação de coágulos sanguíneos, degradação de

coágulos (fibrinólise), formação de tecido granular (fibroplasia e angiogênese) e síntese de novo osso e mineralização (modelagem e remodelação óssea). No entanto, quando um corpo estranho, como um implante dentário, é inserido no corpo humano, sua superfície interage com os tecidos vivos, de modo que possa modificar a sequência de eventos biológicos. Portanto, o sucesso da cicatrização na interface osso-implante dentário depende de dois fenômenos adicionais: osteoindução e osteocondução⁵¹.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Obtenção da Liga

Os metais utilizados na obtenção da liga Ti-35 Nb-7Zr-5Ta foram pesados de acordo com as porcentagens em massa de aproximadamente: 53% Ti 35% Nb 7% Zr 5% Ta. A fundição dos metais foi feita em forno a arco voltaico com atmosfera controlada por bomba a vácuo e fluxo de argônio, composto por dois eletrodos, sendo um cadinho de cobre refrigerado à água e um eletrodo de Tungstênio (Figura 1), alocado no laboratório do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru - SP, sob a coordenação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e a colaboração do doutorando Pedro Akira Bazaglia Kuroda. Os lingotes fundidos foram submetidos ao tratamento térmico em ultra-alto vácuo numa taxa de aquecimento a 10° C/min até o patamar de 1000° C, por 8 horas; e resfriamento a ar, com finalidade de remover as tensões internas oriundas do processo de fundição. Em seguida, foram usinados e cortados nas dimensões de 8,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, e então foram separados em grupos, sendo n=5 por grupo. Grupo I (amostras sem modificação de superfície), Grupo II (amostras com superfície irradiada a laser a 20 Hz), Grupo III (amostras com superfície irradiada a laser a 35 Hz). As amostras foram polidas mecanicamente com lixas de granulação de 320 a 2000 mesh, e então foram submetidas a um processo de imersão em álcool isopropílico e água destilada, nessa ordem respectivamente, em equipamento de ultrassom, durando 30 minutos cada um. Em seguida, o polimento foi realizado em uma politriz elétrica (Arotec, Aropol 2V), com pano embebido em alumina de granulação de 0,5 µm e novamente foram submetidas à imersão em álcool isopropílico e água destilada, nessa ordem respectivamente, em equipamento de ultrassom, durando 30 minutos cada um. As amostras para os grupos II e III foram separadas e encaminhadas para irradiação a laser. A Figura 2 apresenta a liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta, em formato de lingote, após fusão dos elementos e tratamento térmico. A Figura 3 apresenta essa liga usinada e cortada.

Figura 1 - Forno de fundição á arco voltaico, controlado por bomba a vácuo e fluxo de argônio.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 2 - Liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta em lingote, após fundição dos elementos.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 3- Liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta após usinada e cortada.



Fonte: Elaboração própria.

4.2 Preparo das Amostras Empregando Feixe de Laser

As amostras da liga metálica Ti-35Nb-7Zr-5Ta dos Grupos II e III foram submetidas à irradiação com laser, no equipamento alocado no Instituto de Química – UNESP – Araraquara-SP, modelo OMNIMARK 20F Ytterbim:YAG (Yb:YAG). As superfícies foram modificadas, à pressão ambiente e a atmosfera.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros do laser configurados em frequência de 20Hz e 35Hz, os parâmetros dispostos foram selecionados após busca na literatura^{41, 52} e testes de bancada onde podemos selecionar a melhor condição para as irradiações. Após o processo de irradiação, as amostras foram submetidas a soluções de álcool etílico lavadas por ultrassom, acetona e água destilada separadamente.

Tabela 2- Parâmetros utilizados para irradiação a laser na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta.

PROPRIEDADE DO LASER	PARÂMETROS
Potência do feixe (W)	Máxima
Velocidade de varredura (mm/s)	100
Espaço entre as varreduras (mm)	0,01
Passo (número)	Único
Frequência de pulso (Hz)	20 -35
Área média de exposição (mm)	8,0

Fonte: Elaboração própria.

4.3 Caracterização Microestrutural e Propriedades

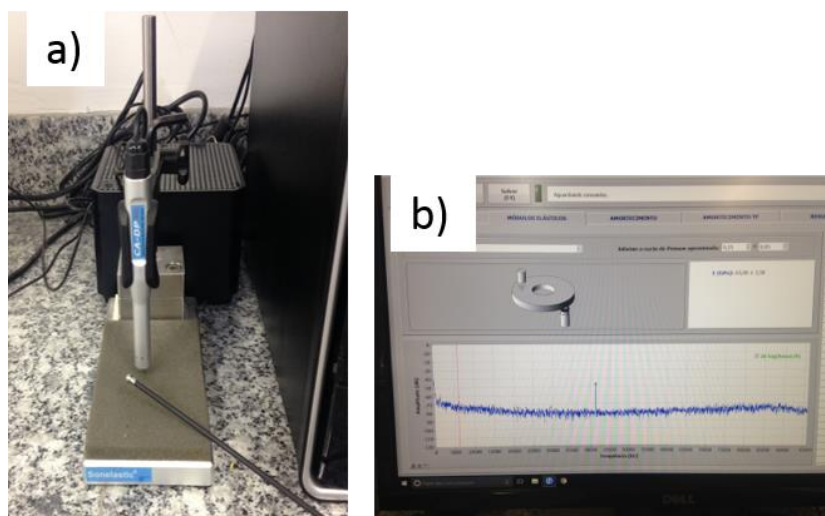
4.3.1 Avaliação do módulo de elasticidade

Em termos biológicos, quanto menor o módulo de elasticidade de um biomaterial, melhor será seu desempenho no contato com o osso no que diz respeito a esforços mecânicos sofridos pelo sistema. Este é um fator determinante na fixação do osso, visto que o problema de incompatibilidade mecânica entre ambos é minimizado⁵³. Alguns estudos que envolvem este assunto ressaltam o afrouxamento como

situação comum em implantes com carga cirúrgica. Da mesma forma, avaliam o módulo de elasticidade do biomaterial como um fator amplamente observado por pesquisadores, visto que, havendo uma incompatibilidade no módulo elástico do osso e do implante, pode-se levar à não obtenção das tensões necessárias para remodelação óssea, o que conduziria a um resultado contrário (a reabsorção óssea), devido ao estresse e assim acarretar o afrouxamento e perda do implante⁵⁴.

As medidas do módulo de elasticidade (GPa), foram realizadas por meio da técnica de excitação por impulso, de acordo com a norma ASTM E2804⁵⁵, que consiste em um ensaio não destrutivo. Utilizou-se o equipamento ATCP Sonelastic, conectado a um computador com software dedicado ao processamento de sinal (Figura 4). O equipamento está alocado no laboratório de microestrutura e propriedades em processos de solidificação (M2PS) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) –UFSCar/São Carlos – SP.

Figura 4 - a) Equipamento de excitação por impulso Sonelastic, b) software para processamento do sinal.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.2 Análise metalográfica

O MEV é uma das formas de caracterização de superfície mais utilizadas para analisar a estrutura dos materiais. Este equipamento produz um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, permite estudar sua morfologia; e, por apresentar excelente profundidade de foco, viabiliza também a análise de superfícies irregulares (ASM, 1992)⁵⁶. O MEV pode ter acoplado a si um EDX, que possibilita fazer

microanálises elementares de qualquer área da amostra irradiada por um feixe de elétrons, admite a análise qualitativa rápida dos constituintes principais⁵⁷.

No que diz respeito, à caracterização microestrutural da liga metálica Ti-35Nb-7Zr-5Ta, ela foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de missão de campo (JEOL / JMS-6610LV Japão), equipamento representado na Figura 5, acoplado a um analisador de energia dispersiva por raios X-EDX, que permite realizar uma microanálise qualitativa e semi quantitativa dos elementos da liga metálica.

Figura 5 - Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).



Fonte: <https://www.iq.unesp.br/#!/laboratorios-multiusuarios/feg-mev3371/>

4.3.3 Difratometria de raios X

A difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, porque permite identificar as fases presentes no material analisado (ASM Handbook)⁵⁶. As amostras sem e com o depósito de óxido de titânio foram submetidas a ela por um difratômetro (Figura 6) modelo SIEMENS D5000, com varredura angular entre 10° e 110°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($K\alpha_1$)

com passo de $0,03^\circ$ no tempo de 2 s. A identificação das fases foi realizada por meio do programa DIFRAC-AT, que possui uma base de dados atualizada do JCPDS – International Center for Diffraction Data.

E, sobre as amostras que se submeteram a tal processo de difração, cabe ainda informar que foram preparadas de forma idêntica aos ensaios metalográficos, de modo a se obter superfícies planas e polidas, sem sofrerem ataque químico.

Figura 6 - Equipamento de Difração de energia dispersiva de raios X.



Fonte: <https://www.iq.unesp.br/#!/laboratorios-multiusuarios/difracao-de-raio-x/>

4.4 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

O comportamento eletroquímico de um material, em certo meio, pode ser estudado qualitativa ou quantitativamente, por ensaios de potencial a circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, polarização cíclica entre outros, que são muito utilizados em processos de corrosão. Oferecem como vantagem a possibilidade de serem aplicadas em estudos in vitro em meios agressivos, o que possibilita a verificação da resistência à corrosão do filme passivo, oxidação da liga metálica ou dissolução do filme de óxido formado na superfície da liga^{57, 58}.

Tais informações foram-nos essenciais para se atingir plenitude e excelência dos ensaios de corrosão, que realizamos no Laboratório de Corrosão da Faculdade de Odontologia de Araraquara. Neles, as medidas foram efetuadas em um Potenciostato/Galvanostato/ZRA GAMRY- Reference 600 (Figura 7), associado a um computador para aquisição e tratamento de dados. Ademais, cabe dizer que: o eletrodo de trabalho foi a liga Ti-35Nb7Zr5Ta, em forma de disco, com área exposta de 0,8 cm²; como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl); como contra-eletrodo, foi utilizado um eletrodo de platina. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 0,9%, à temperatura ambiente, em meios e condições que simulam a agressividade dos fluidos do corpo humano.

Figura 7 - Equipamento de ensaio de corrosão Potenciostato/ Galvanostato



Fonte: Elaboração própria.

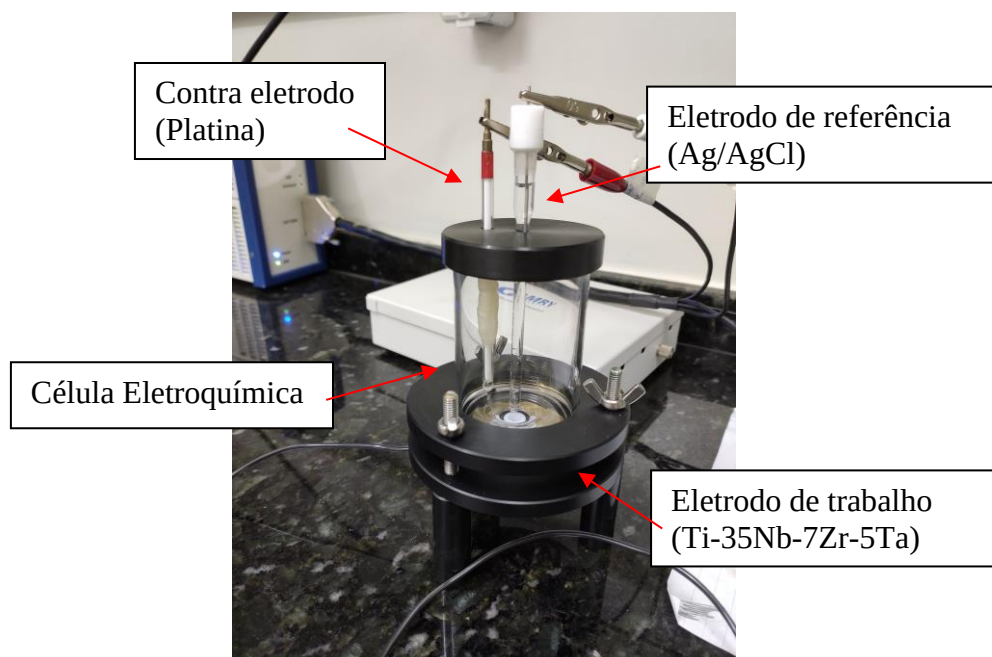
4.4.1 Potencial de circuito aberto

O objetivo desse ensaio é verificar a estabilidade do sistema, no meio empregado, na ausência de campo elétrico aplicado, para se obterem informações sobre o comportamento químico das ligas⁵⁹. O potencial de circuito aberto, entre uma liga metálica e um determinado meio em que está imersa, é usado para mostrar,

qualitativamente, que grupo de materiais é ou pouco resistente, ou moderadamente resistente, ou muito resistente à corrosão neste meio⁵⁹.

De posse das informações acima citadas, nosso procedimento experimental baseou-se na montagem de uma célula eletroquímica, como demonstrado na Figura 8, estando os eletrodos (trabalho, contra e referência) imersos no eletrólito NaCl 0,9% e por um período de 20h de imersão.

Figura 8 - Célula eletroquímica montada com os respectivos eletrodos de referência, contra-eletrodo e trabalho(substrato).



Fonte: Elaboração própria.

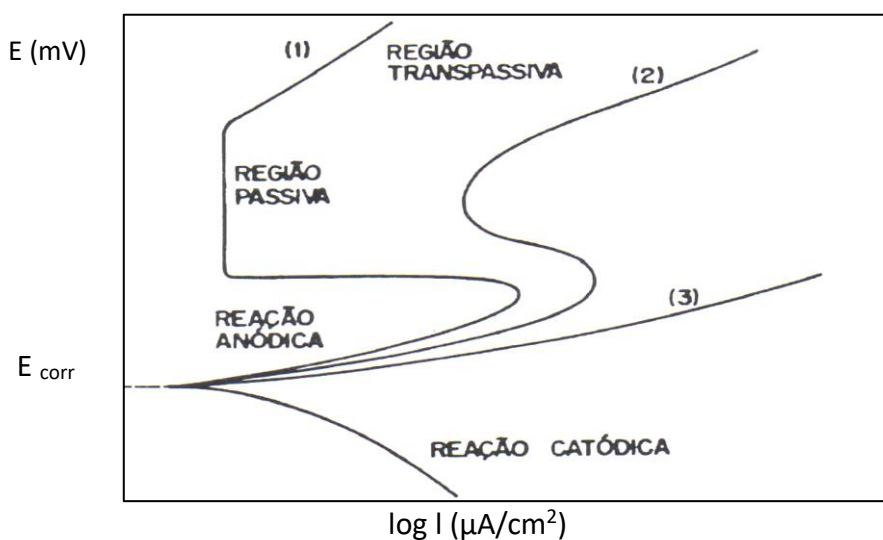
4.4.2 Polarização potenciodinâmica

O potencial de um eletrodo no estudo de qualquer processo é sempre medido em relação a um eletrodo de referência Ag/AgCl. O potencial deste eletrodo se mantém constante e a corrente flui por meio da célula eletrolítica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão, que é estabelecido pelo potencial de circuito aberto^{60, 61}.

A Figura 9 apresenta um esquema que utiliza curvas de polarização para estudos qualitativos, em que se observam três deferentes situações: 1) ligas

passiváveis: entende-se que o material (eletrodo de trabalho), quando imerso em um determinado meio agressivo (eletrólito), o produto de corrosão forma uma película que se adere à superfície metálica, interpondo-se entre o material e o meio; consequentemente, faz com que diminua a velocidade de corrosão, caracterizando a região passiva; 2) ligas pseudo-passiváveis: na mesma situação em que o material está imerso em um meio agressivo, o produto de corrosão torna-se semi-aderente a sua superfície, e parte dele passa para o meio fazendo com que a velocidade de corrosão seja intermediária nessa região; 3) ligas não passiváveis: nesta situação, o produto de corrosão não se adere ao material, passando, assim, totalmente para o meio, levando a um aumento da velocidade de corrosão, que poderíamos nomear região ativa.

Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para ligas metálicas: (1) Passiváveis, (2) Pseudo-passiváveis, (3) Não passiváveis.



Fonte adaptada de: Santos ML⁵⁷.

A obtenção da curva de polarização potenciodinâmica foi realizada após o término do processo de potencial de circuito aberto, no qual a amostra permaneceu imersa em solução salina por 20 horas, sem retirá-la da célula eletroquímica e sem fazer a troca da solução. Utilizou-se um potencial inicial $E = -0,1V$ e final $E = 2V$ com velocidade de varredura de 5 mV/s .

4.4.3 Polarização cíclica

A polarização potenciodinâmica cíclica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização. Prevê a varredura contínua do potencial, que se inicia ou no potencial de corrosão — aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto —, ou em potenciais em que predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial da taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente nas curvas de polarização é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de polarização cíclica anódica e catódica. Os valores referidos são tipicamente utilizados para caracterizar materiais metálicos e ligas metálicas, cuja resistência à corrosão depende da formação de filme passivo⁶².

Nesta técnica, é de interesse a representação de um comportamento potenciodinâmico típico de um processo corrosivo, em que a corrente anódica aumenta consideravelmente com o aumento do potencial aplicado em caso de materiais que não se passivam; ou ainda, com o aumento de potencial de rompimento do filme anódico⁵⁷.

A análise das curvas corrente *versus* potencial permitiu identificar as diferentes espécies eletroativas durante a varredura. Para a realização do experimento, as amostras passaram pelo processo de potencial de circuito aberto por 20 horas, e a análise de polarização cíclica iniciou-se imediatamente após isso, utilizando um potencial inicial $E = -0,1V$ até $E = 2V$ e velocidade de varredura de 5 mV/s .

5 RESULTADOS

As ligas β -titânio do sistema TNZT possuem como excelente propriedade o módulo de elasticidade que fica a cerca de 55-63 GPa⁵⁴. Está, dessa forma, mais próximo do módulo elástico do osso que é de 10-40 GPa⁶³, o que reduz a atividade osteoclástica e favorece a osseointegração. Realizou-se a análise do módulo de elasticidade em um disco de 8,0mm de diâmetro X 2,0 mm de espessura, em módulo planar, obtendo um resultado em torno de 63 GPa.

A Tabela 3 apresenta características microestruturais das ligas metálicas à base de titânio, faz uma comparação com as características do osso cortical e relata a proximidade do módulo elástico da liga em estudo Ti-35Nb-7Zr-5Ta, com o módulo de elasticidade do osso.

Tabela 3- Características da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para uso em dispositivos biomédicos, em relação ao osso cortical.

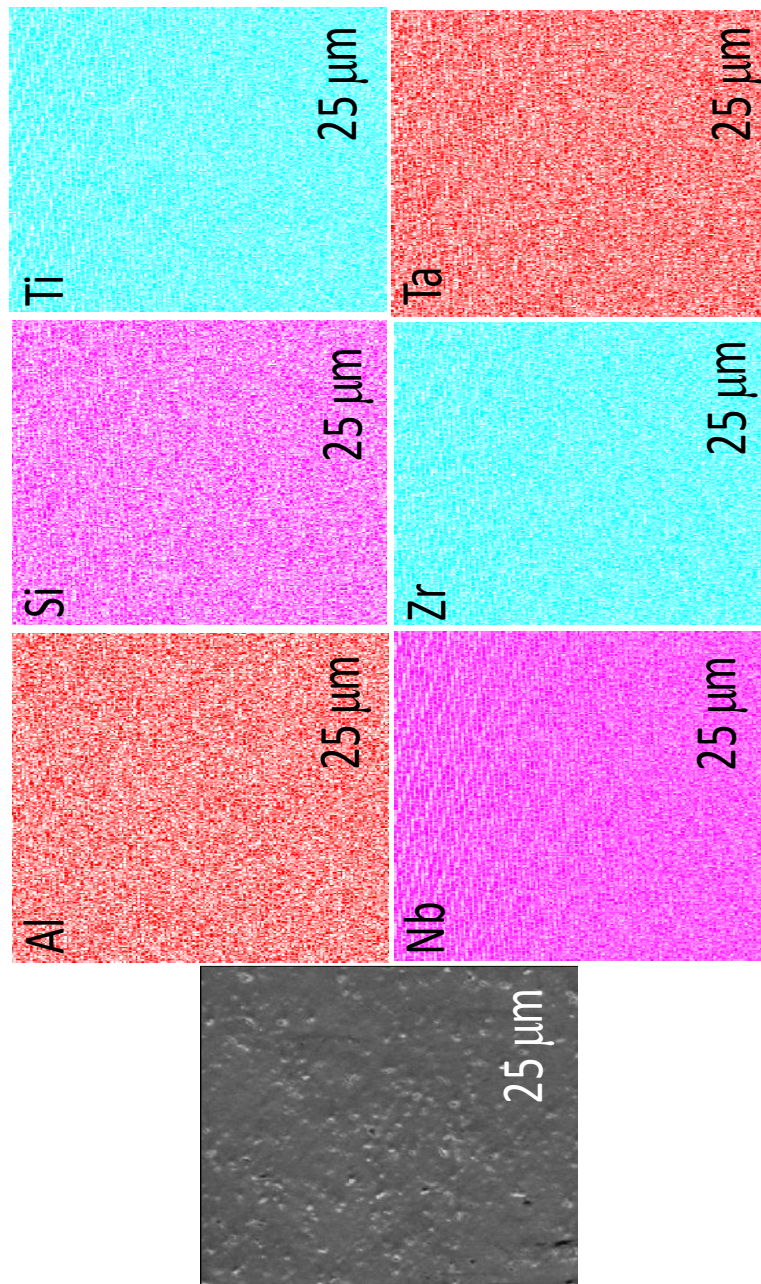
ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL	MICROESTRUTURA	MÓDULO DE ELASTICIDADE E(GPa)	REFERÊNCIAS
Ti.cp	α	105	Pinto GRR ⁵³
Ti-6Al-4V	α/β	101-110	Niinomi M ⁶⁹
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	β	55	Niinomi M ⁶⁹
		63	Próprio autor
Osso Cortical	Compósito viscoelástico (fosfato de cálcio/colágeno)	10-40	Long M ⁶³

Fonte: Elaboração própria.

O Zr é considerado como elemento neutro na estabilidade das fases, mas, em ligas de Ti- Nb-Zr, pode tornar-se um estabilizador da fase β em função da maior quantidade de Nb na liga. As fases α e β puderam ser observadas na microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta em análise de MEV³⁹. A fase β foi encontrada homogeneamente distribuída pela matriz α , sendo comprovado pelos testes de difratometria de raios X e EDX.

A Figura 10 apresenta a microscopia eletrônica de varredura realizada na liga quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta do Grupo I (sem tratamento de superfície). Nota-se uma distribuição homogênea de todos os elementos da liga. A presença de alumínio e silício deve-se pela contaminação durante o processo de preparação das amostras com lixas de carbeto de silício e alumina para polimento.

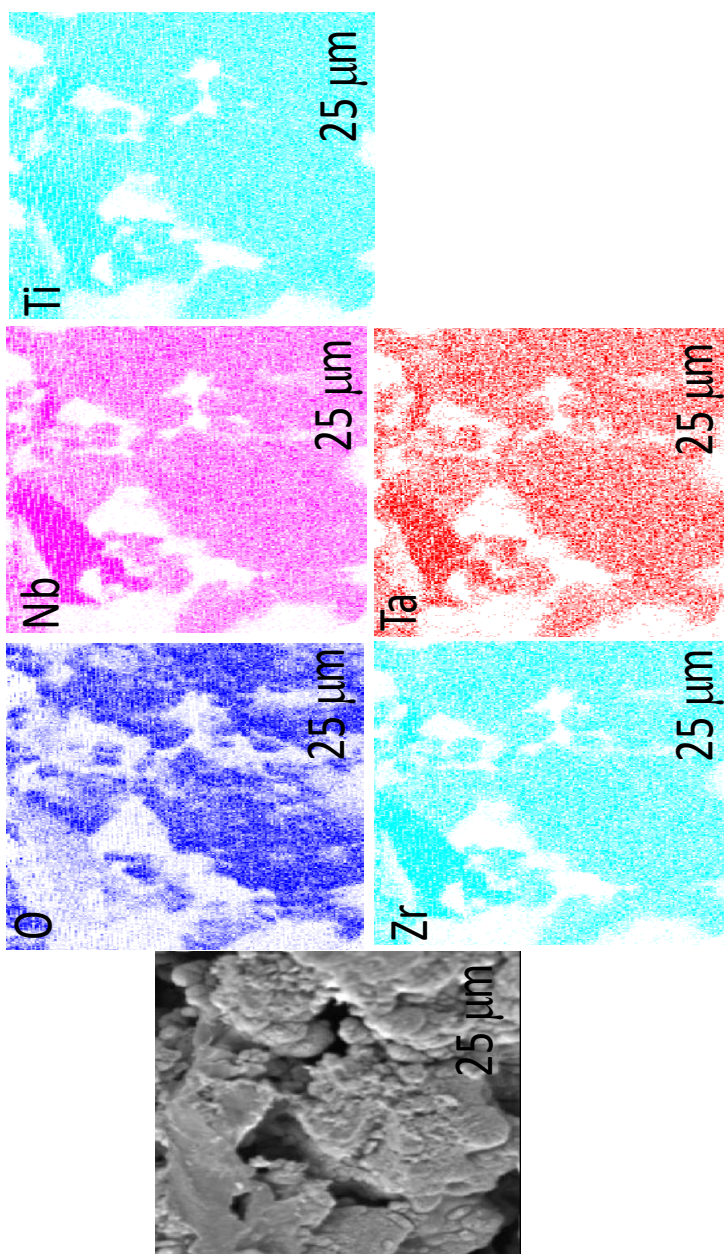
Figura 10 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo I (sem tratamento), abordagem da região central da superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria.

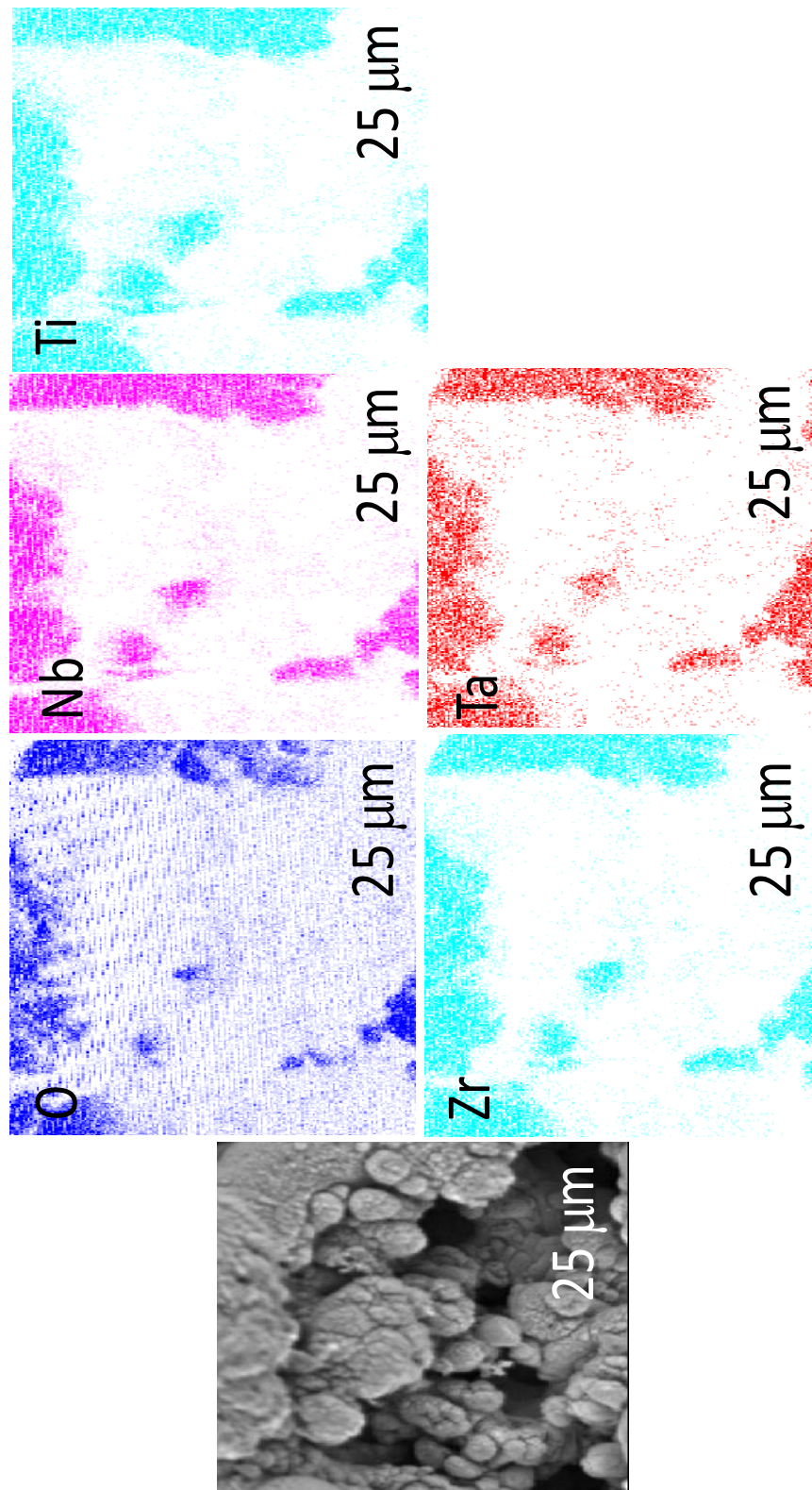
A Figura 11 representa o Grupo II (laser 20 Hz), apresentando a análise do MEV em que se podem constatar os elementos da liga, a presença marcante do oxigênio (O). Do mesmo modo, na Figura 12, em que se representam as amostras do Grupo III (laser de 35 Hz), vê-se que, devido à irradiação a laser, foi ocasionada: uma intensa rugosidade da superfície e a formação de uma camada de óxido de titânio (TiO); assim como notou-se a transformação da fase cristalina Rutilo, que se confirma com dados do DRX, conferindo à liga um filme de passivação.

Figura 11 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo II (laser 20 Hz), abordagem da região central da superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 12 - Análise microestrutural em MEV das amostras do grupo III (laser 35 Hz), abordagem da região central da superfície da amostra.



Fonte: Elaboração própria.

Os resultados que são encontrados nos estudos por MEV, realizados na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, assemelham-se aos dados da literatura em relação à liga comercial

Ti-6Al-4V em que pesquisadores analisaram a superfície de implantes osseointegráveis. Nessa análise foram utilizados discos da liga Ti6Al4V irradiados com feixe de laser (Nd:YAG). E frente à análise de MEV, observaram a formação da camada de óxidos de Ti em uma superfície com irregularidades e formações em esfera, característica de uma solidificação rápida⁶⁴.

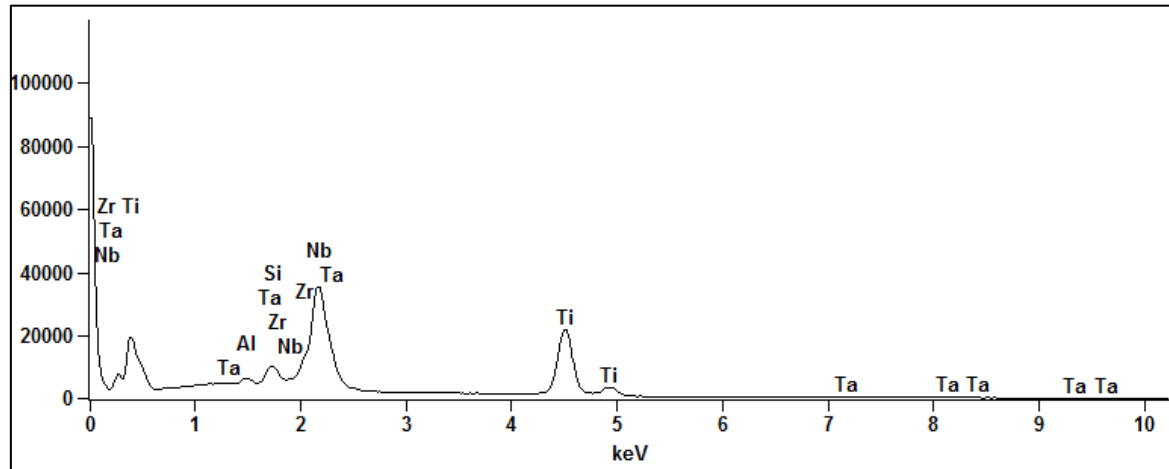
As análises químicas (EDX), no entanto, foram realizadas em região central, e os resultados mostram que a composição química real da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta está próxima dos valores nominais experimentais (Tabela 4), validando assim o processo de fusão. Como pode ser visto, todas as ligas apresentam pequena variação quando os valores experimentais foram comparados. A composição química da liga sem modificação de superfície foi homogênea, e foram encontradas diferenças expressivas entre o volume e a superfície em relação às amostras com superfícies irradiadas a laser, ocasionadas pela formação do óxido. Os resultados obtidos neste estudo mostram que a estrutura cristalina da liga à base de titânio com adição de elementos β -estabilizadores, como Nb, Zr e Ta, é sensível à concentração de tais elementos caracterizando sua homogeneidade. As Figuras 13, 14 e 15 apresentam a análise elementar dos elementos Ti, Nb, Zr, Ta com precipitados de Al, Si e O, correspondendo a uma distribuição homogênea.

Tabela 4 - Composição da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta nas três condições analisadas em relação a composição ideal em massa.

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO (%)			
	Ti-35Nb-7Zr5Ta (lingote porcentagem aproximada)	Ti-35Nb-7Zr5Ta (Sem modificação de superfície)	Ti-35Nb-7Zr5Ta Laser 20 Hz	Ti-35Nb-7Zr5Ta Laser 35 Hz
Titânio (Ti)	53	48.02	43.95	42.50
Nióbio (Nb)	35	35.33	18.72	20.96
Zircônio (Zr)	7	7.86	4.76	4.62
Tântalo (Ta)	5	7.79	2.44	3.31
Alumínio (Al)	_____	0.90	_____	_____
Silício (Si)	_____	0.09	_____	_____
Oxigênio (O)	_____	_____	30.12	28.61

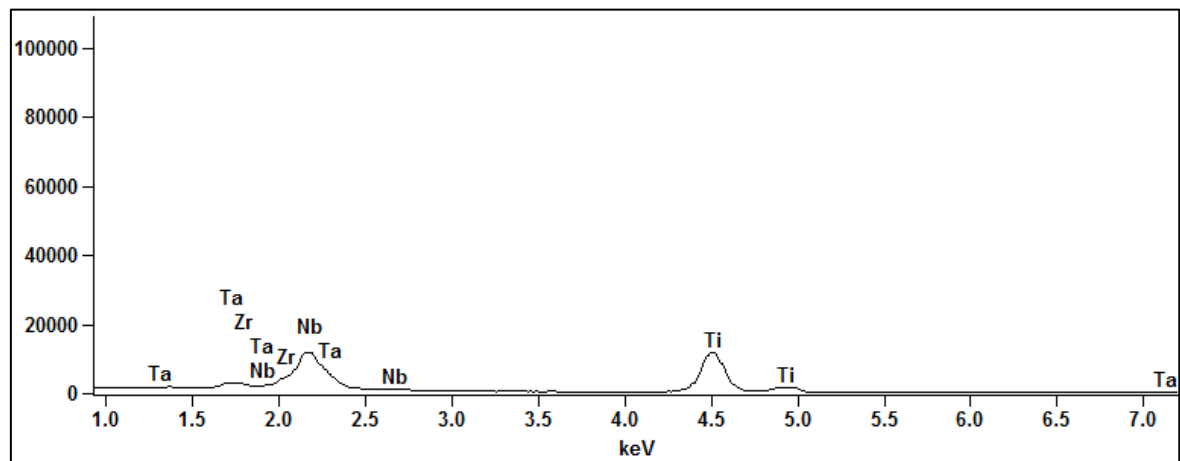
Fonte: Elaboração própria.

Figura 13 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra sem tratamento da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta.



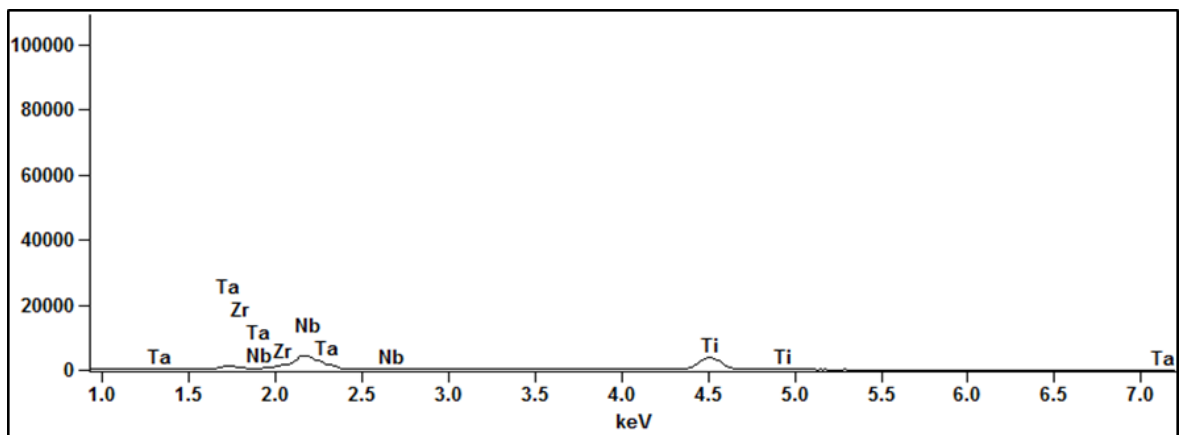
Fonte: Elaboração própria.

Figura 14 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com irradiação à laser a 20 Hz.



Fonte: Elaboração própria.

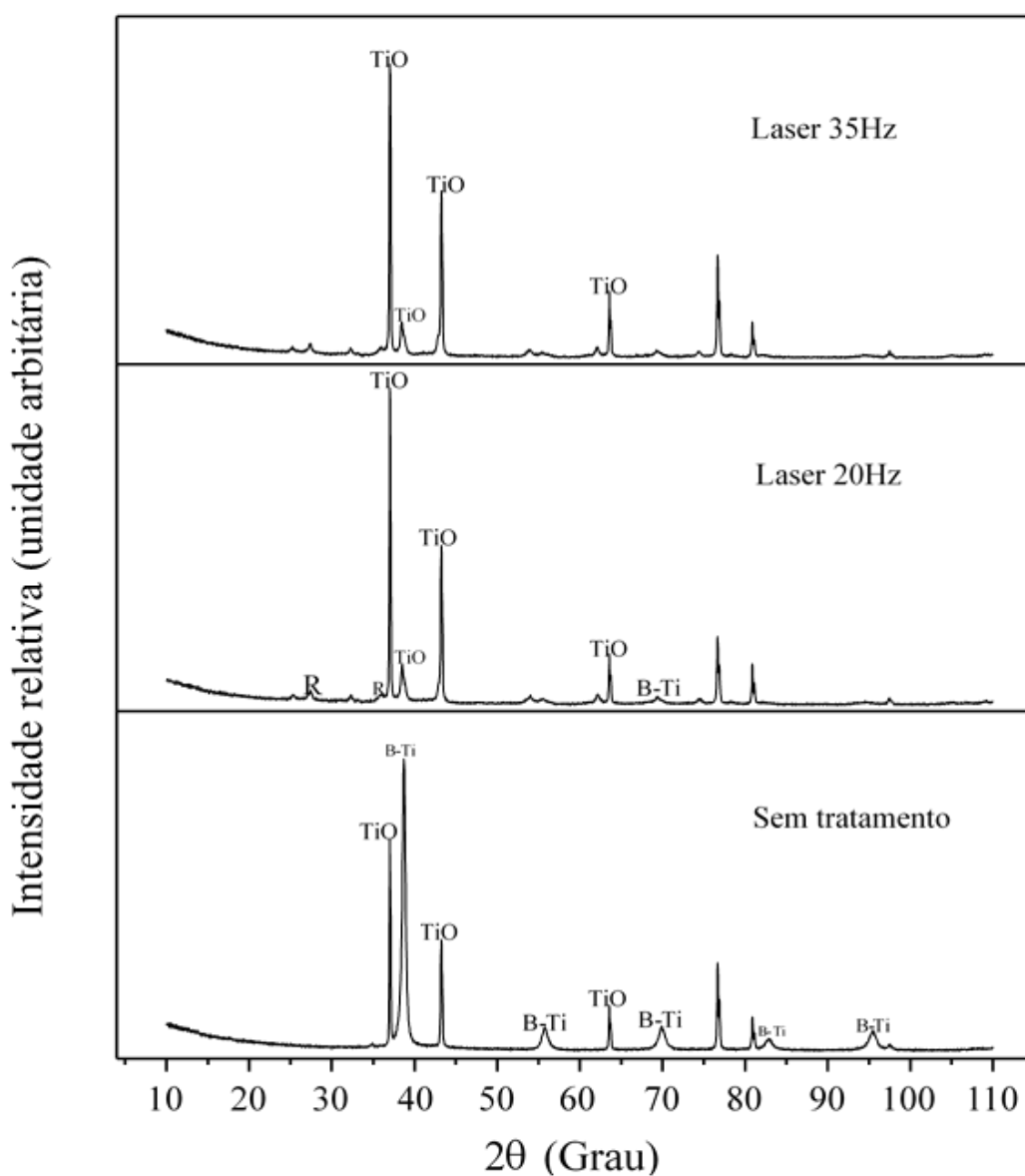
Figura 15 - Espectro de análise de EDX na superfície da amostra da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com irradiação à laser a 35 Hz.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 16 apresenta uma análise de difração de raios X da liga Ti35Nb7Zr5Ta na qual se nota a presença da camada de óxido sobre a superfície. Os resultados obtidos estão em concordância com as análises acima citadas (TiO: Óxido de titânio, Ficha JCPDS n° 65-2900, β -Ti: Beta Titânio, Ficha JCPDS n° 44-1288), além de indicarem a predominância da fase β , (R: TiO₂ Rutilo, Ficha JCPDS n° 86-147), nas superfícies irradiadas a laser tanto a 20Hz como a 35Hz, marca a presença da fase rutilo que é um mineral formado por meio do dióxido de titânio, considerado a forma mais estável desse óxido.

Figura 16- Difração de raios X da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, nas condições: sem tratamento e com modificação de superfície por irradiação de feixe de laser a 20 Hz e 35 Hz.

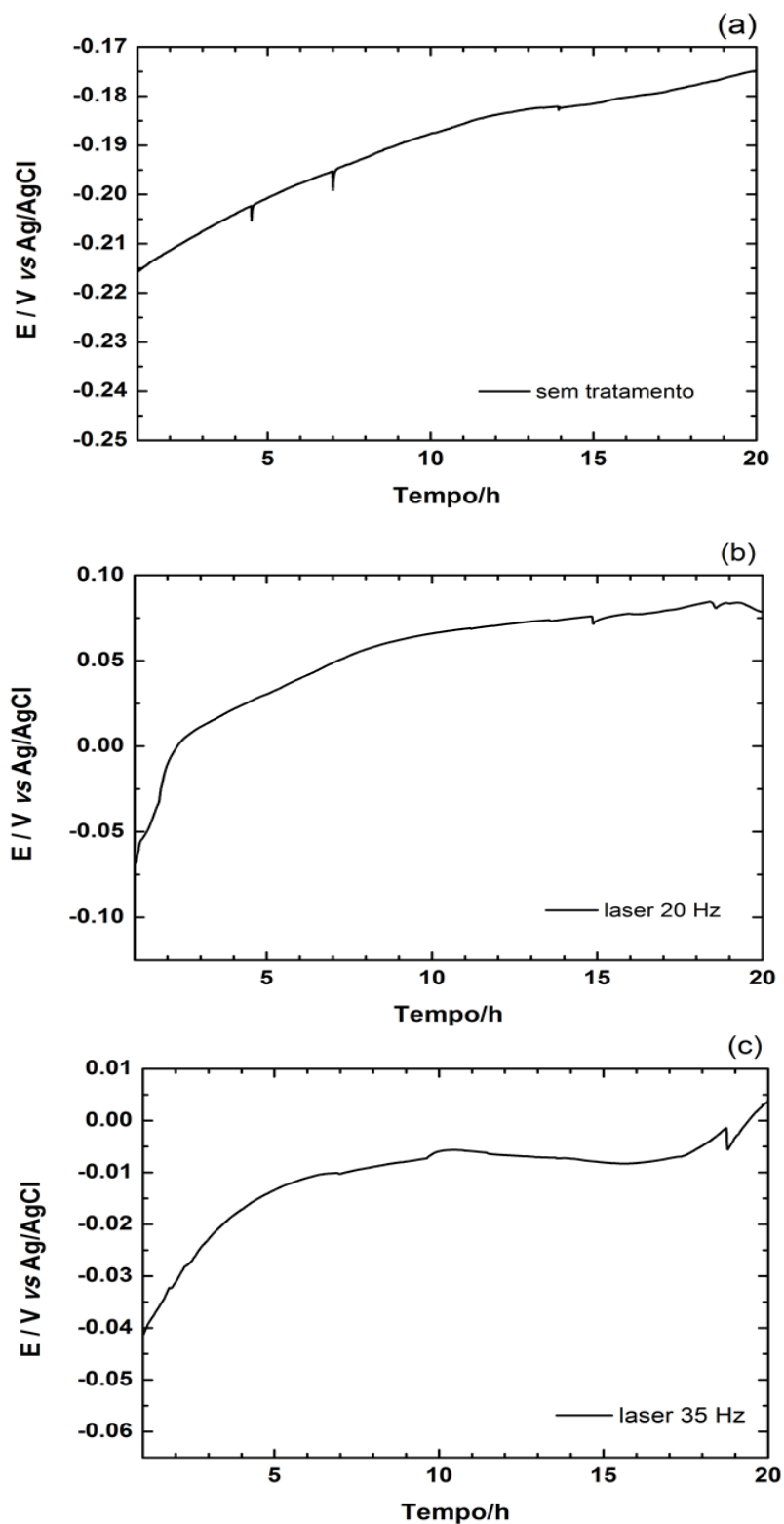


Fonte: Elaboração própria.

O potencial de circuito aberto é um processo espontâneo que permite medir o tempo necessário para formar o filme de óxido na superfície da amostra dos metais ou ligas metálicas. Este filme pode protegê-los contra a corrosão^{58,65}. Nas Figura 17 (a, b, c), podem ser observadas as curvas obtidas para a variação de potencial versus tempo para a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, em solução salina, durante 20 horas de análise. Esse tipo de comportamento, em que ocorre um aumento de potencial logo que o material metálico é exposto ao eletrólito, é típico de sistemas que apresentam a formação de um filme espesso. Porém, observa-se que a estabilização de potencial, nos três grupos em estudo, não ocorre devido ao contínuo crescimento do filme que poderá se estabilizar além de 20h, conferindo às regiões estudadas boa resistência à corrosão e grande estabilidade em meios agressivos.

Para a amostra do grupo I (sem tratamento) Figura 17(a), observa-se a formação da camada de óxido metálico devido às reações espontâneas que ocorrem na superfície do material. Para as amostras dos grupos II e III, Figuras 17 (b) e (c), oscilações do potencial são observadas ao longo das 20 horas. Estas oscilações podem ser atribuídas ao ataque da superfície por íons cloreto e formação/dissolução de óxidos na superfície. Após quatro horas, o potencial tende a estabilizar para as duas amostras. Estudos em superfícies de Ti mostraram que a composição do filme de óxido formado espontaneamente é principalmente TiO_2 e que outros óxidos podem estar presentes, como TiO , Ti_2O_3 , dependendo da posição do óxido na superfície do metal⁶⁶.

Figura 17 - Curvas de potencial a circuito aberto versus tempo em solução NaCl 0,9%, da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, (a) sem tratamento de superfície, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser a 35Hz.

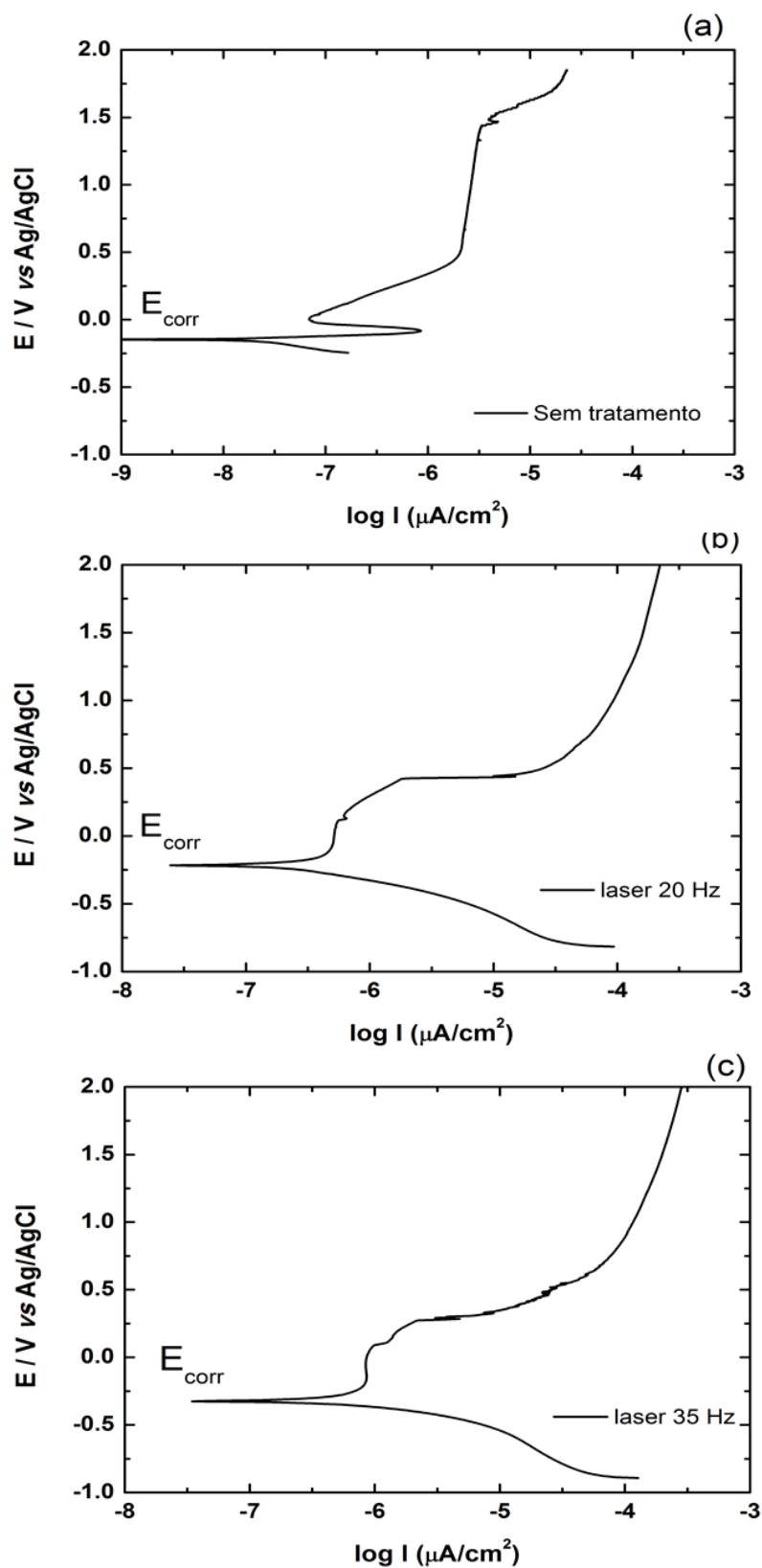


Fonte: Elaboração própria.

Figura 18 apresenta o comportamento da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta em análise das curvas de polarização potenciodinâmica, as quais foram realizadas no intervalo de potencial de -0,1 a 2,0V. Pode-se observar que as curvas de polarização da liga são semelhantes. Nota-se que todas as amostras exibiram comportamento de passivação espontânea. Isso indica que o filme de óxido — formado espontaneamente na superfície da liga nas três condições (sem tratamento, laser 20Hz e laser 35Hz), após imersão na solução de NaCl 0,9% — exibiu características de passivação, as mesmas observadas em estudos de ligas à base de Ti (67). Observou-se, na curva de polarização para as amostras do Grupo I, Figura 18 (a), um potencial de corrosão em torno de - 0,15V. Logo após o potencial de corrosão, ocorreu uma zona de ativação numa faixa de -0.13V a 0.48V; e, no intervalo de potencial de 0.5V a 1.48V, a passivação; a partir de 1.5V, observou-se uma possível região de transpassivação.

Para as amostras dos grupos II e III, Figuras 18 (b) e (c), respectivamente, observa-se um potencial de corrosão de 0.25V (para frequência de 20 Hz) e 0.32V (para frequência de 35 Hz); em seguida, para as amostras do grupo II verifica-se uma zona de ativação entre 0.24V e 0.49V. Nota-se em 0.5V a região de passivação. Para as amostras do grupo III, a zona ativa compreendeu-se entre -0.25V e 0.27V e um aumento da densidade de corrente, caracterizando uma região de passivação, devido a duas possibilidades: a oxidação de TiO e Ti₂O₃ ou crescimento do filme TiO₂ ⁵⁸.

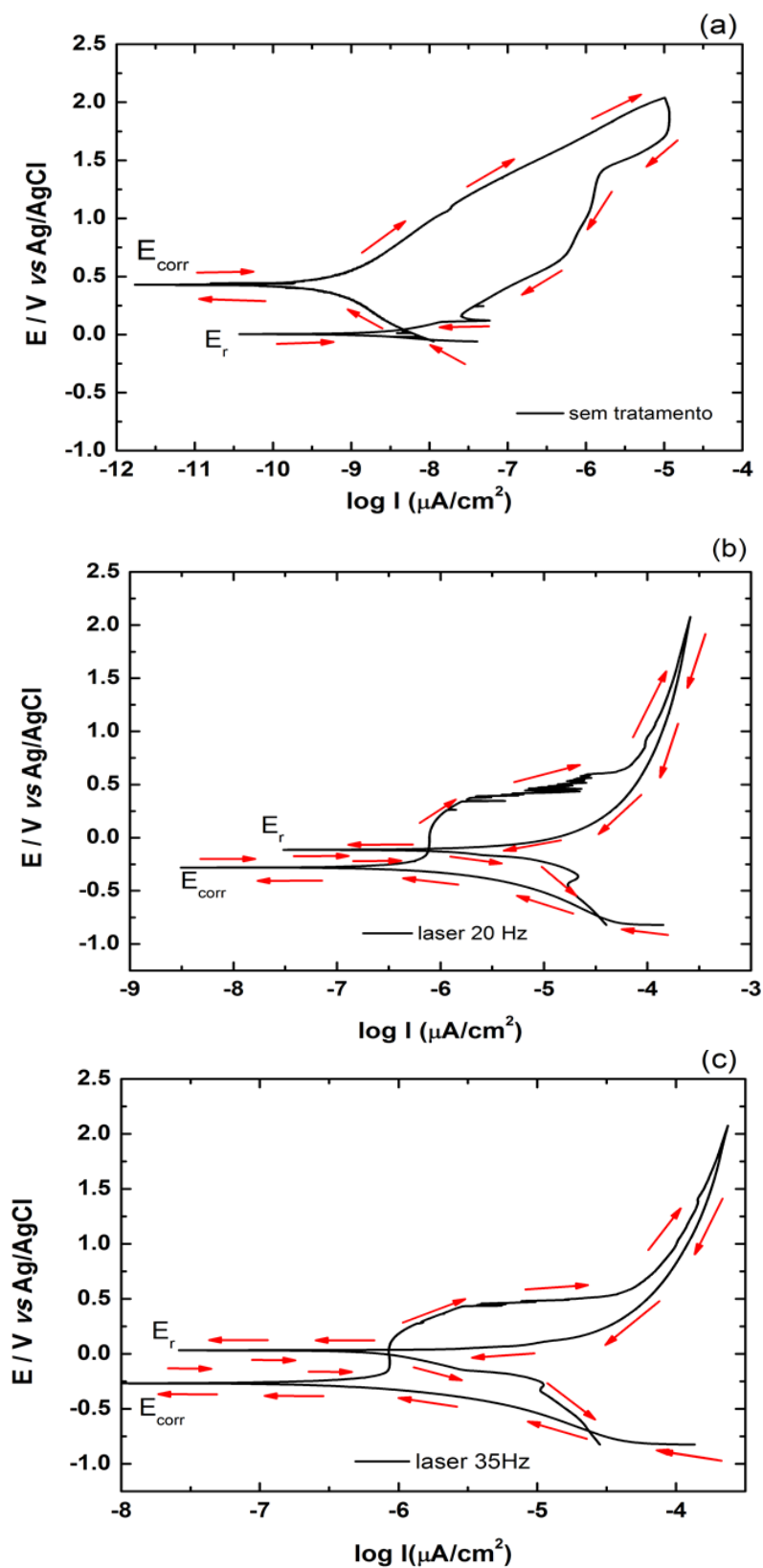
Figura 18 - Curva de Polarização Potenciodinâmica, da Ti35Nb7Zr5Ta, em solução NaCl 0,9%, velocidade de varredura = 1,0 mV/s, (a) sem tratamento, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser de 35 Hz. E_{corr} = potencial de corrosão.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 19 (a, b, c), foram observadas nas curvas de polarização cíclica, uma região de formação e crescimento de óxido anódico, o que caracteriza o aumento da densidade da corrente anódica. Não houve transpassivação na liga em potenciais até 2V. Observando-se as curvas do grupo I, Figura 19 (a), visualiza-se um potencial de corrosão em torno de 0.48V e uma região de ativação que ocorre entre os potenciais de 0.49V a 2V e corrente anódica de $5.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este comportamento sugeriu a formação e o crescimento de um filme de Ti. Na Figura 19 (b), observou-se as curvas de polarização cíclica do grupo I; um aumento de corrente elétrica variando de aproximadamente $-4.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ até próximo de $-6.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre os potenciais de -0.25 V a 1.5 V, sugerindo a formação e crescimento de um filme. Na varredura de repassivação, o valor da densidade foi reduzido para valores próximos de $-4.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sem redução da camada de óxido formada, levando a um potencial de repassivação próximo de -0.15V. Na Figura 19 (c), em que as curvas de polarização cíclica para as amostras do grupo III apresentam um aumento de corrente elétrica variando aproximadamente de $-6.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $-4.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entre potenciais de 0.2V a 0.48V. Na varredura de repassivação, o valor da densidade foi reduzido para valores próximos de $-4.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e potencial de repassivação próximo a 0.01V. Houve a passivação da liga, sugerindo, portanto, estabilidade do filme de óxido. As curvas de polarização cíclica apresentaram-se para as amostras tratadas a laser um potencial de repassivação maior em relação ao potencial de corrosão. Isto indica melhorias nas propriedades de corrosão da liga metálica quando tratada a laser.

Figura 19 - Curva de Polarização Cíclica, da Ti35Nb7Zr5Ta, em solução NaCl 0,9%, velocidade de varredura = 1,0 mV/s, (a) sem tratamento, (b) com irradiação a laser a 20 Hz e (c) com irradiação a laser de 35 Hz. E_{corr} = potencial de corrosão. E_r = potencial de repassivação.



Fonte: Elaboração própria.

As propriedades do filme (camada) formado (a) nas superfícies podem ser descritas quanto a presença de vários tipos de defeitos pontuais (irregularidades que se estendem sobre alguns átomos), deslocamentos dos planos e limites de grãos (o defeitos interfaciais, em materiais policristalinos, que separam grãos — cristais — com diferentes orientações). Nos materiais metálicos, os limites de grão formam-se durante o processo solidificação^{17, 68}. Quando elementos de liga estão presentes no filme de óxido, vantagens ou desvantagens podem ocorrer, dependendo dos seguintes fatores: a afinidade dos metais componentes entre si e com espécies não metálicas, particularmente, oxigênio; a taxa de difusão de átomos na liga e íons no óxido; a solubilidade mútua nas camadas de oxidação e os volumes relativos das diferentes fases¹⁷.

6 DISCUSSÃO

Como visto, os materiais com boas propriedades físico-químicas como, das ligas metálicas a base de titânio, são foco de pesquisas para se alcançar o sucesso a curto e longo prazo dos implantes. As ligas de titânio apresentam ampla variedade de propriedades decorrentes de sua composição química e dos tratamentos realizados em seu processamento. As pesquisas a cerca das ligas tipo β estão em grande expansão, por apresentarem em sua composição elementos que não causam efeitos tóxicos ao organismo.

A liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta, o material de escolha para este estudo, apresenta características favoráveis aos requisitos de um biomaterial. Objetivando neste, a realização de medidas para caracterização microestrutural, além de medidas de corrosão por meio de ensaios eletroquímicos em amostras sem modificação de superfície e em amostras modificadas por feixe de laser. Métodos para modificações das superfícies de dispositivos biomédicos implantáveis favorecem a proteção do biomaterial, assim como o processo de osseointegração. Neste caso influenciando de maneira positiva aspectos como: rugosidade, molhabilidade, aumento da energia de superfície, o que pode trazer melhorias na resposta celular.

Por meio das medidas de caracterização metalográfica, foi possível verificar que a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta é do tipo near- β , possui módulo elástico bem próximo ao do osso e menor que o da liga comercial utilizada nas confecções de implante e também uma distribuição homogênea dos elementos Nb, Zr e Ta, associados ao Ti.

Nos ensaios de corrosão as amostras analisadas nas três condições propostas apresentaram um contínuo crescimento da camada de filme de óxido e, embora as amostras nas duas condições propostas de tratamento de superfície por meio de irradiação por feixe de laser tenham mostrado um comportamento semelhante em relação a formação do filme de óxido de Ti e resistência a corrosão, pudemos avaliar que o grupo de amostras irradiadas a 35 Hz, apresentou melhores características, por ter formado um filme de óxido mais espesso na superfície, o que aumentou o potencial de repassivação em relação ao potencial de corrosão, indicando melhor desempenho quanto às propriedades de corrosão.

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e polarização cíclica, além das análises química e microestrutural, as seguintes conclusões podem ser mencionadas:

- a presença do filme de óxido formado na superfície da liga caracteriza uma proteção do material contra a agressividade do meio, não permitindo a degradação desse material, evitando assim possível contaminação do organismo por íons metálicos;

- a liga experimental Ti-35Nb-7Zr-5Ta caracterizada como uma liga near- β evidenciou que a presença do elemento Nb como a do elemento Ta, proporcionaram a formação de um filme de óxido estequiométrico, como o TiO_2 e resistência à corrosão;

- uma vez que foi confirmada a presença de óxido de titânio, o mesmo pode ser eficiente quanto a inércia química e possível melhora da biocompatibilidade.

Visto por este estudo que a liga metálica quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta apresenta características físico-químicas adequadas aos requisitos de um biomaterial, sugere-se observar outros ensaios como testes in vitro e in vivo a fim de estabelecer a eficiência e eficácia de tal material quando utilizado em dispositivos biomédicos implantáveis.

REFERÊNCIAS*

1. Schoeder A, Sutter F, Krekeler G . Implantodologia dental. SãoPaulo: Médica Panamericana. 1994.
2. Willians DF. Dictionary of biomaterials. Liverpool: Liverpool University.1999; p.42.
3. Oréfice RL. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica: Guanabara Koogan. 2012.
4. Lorenzana E R, Jason G. Foco na clínica: Um novo titânio-zircônio. Liga para implantes de diâmetro reduzido. Forum Implantologicum. 2010.
5. Mish EC. Implante odontológico contemporâneo. São Paulo: Pancast. 2000.
6. Sennerby L, Gottlow J. Clinical outcomes of immediate/ early loading of dental implants. A literature review of recent controlled prospective clinical studies. Aust Dent J. 2008; 53(1):S82-S8.
7. Chai YW, Kim HY, Hosoda H, Miyazaki S. Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys. Acta Mater. 2008; 56(13):3088-97.
8. Lopez M.F GA, Jimenez J.A. Surface characterization of new non - toxic titanium alloys for use as biomaterials. Surf Sci. 2001; 482: 300-5.
9. Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. Scr Mater. 2006; 55(5):477-80.
10. Matsuno H, Yokoyama A, Watari F, Uo M, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. Biomaterial. 2001; 22(11):1253-62.
11. Okazaki Y, Gotoh E, Manabe T, Kobayashi K. Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants. Biomaterials. 2004; 25(28):5913-20.

* De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: <http://www.foar.unesp.br/Home/Biblioteca/guia-de-normalizacaoatualizado.pdf>

12. Okazaki Y, Rao S, Tateishi T, Ito Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. *J Mater Sci Eng A*. 199; 243(1): 250-6.
13. Zhang D, Wong CS, Wen C, Li Y. Cellular responses of osteoblast-like cells to 17 elemental metals. *J Biomed Mater Res A*. 2017; 105(1): 148-58.
14. Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*. 200; 26(1): 11-21.
15. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Prog Mater Sci*. 2009; 54(3): 397-425.
16. Paital SR, Dahotre NB. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors, and methodologies. *Mater Sci Eng R Rep*. 2009; 66(1): 1-70.
17. Metikoš-Huković M, Tkalčec E, Kwokal A, Piljac J. An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol–gel derived hydroxyapatite coatings. *Surf Coat Technol*. 2003; 165(1): 40-50.
18. Ekkert T, Lemos A, Kang KW, Gatti F, Llorente C, Bilmes P. Efectos de tratamientos térmicos post-alcalinos sobre las propiedades superficiales de titanio para implantes dentales con diferentes recubrimientos. *Matéria*. 2018; 23(2).
19. Quek CH, Khor KA, Cheang P. Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite/Ti–6Al–4V composite coatings. *J Mater Process Technol*. 1999; 89-90: 550-5.
20. Rungsiyakull C, Li Q, Sun G, Li W, Swain MV. Surface morphology optimization for osseointegration of coated implants. *Biomaterials*. 2010; 31(27): 7196-204.
21. Liu X, Chu PK, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R Re*. 2004; 47(3): 49-121.
22. Casaletto MP, Ingo GM, Kaciulis S, Mattogno G, Pandolfi L, Scavia G. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. *Appl Surf Sci*. 2001; 172(1): 167-77.
23. Branemark PI, Zarb GA, Albrektsson T. Prótesis tejido – integradas: La oseointegración en la odontología clínica. Berlin; Quintessence Verlags-Gmbh. 1987.

24. Lee C, Choi H, Lee C, Kim H. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating. *Surf Coat Technol.* 2003; 173(2): 192-200.
25. Storz O, Gasthuber H, Woydt M. Tribological properties of thermal-sprayed magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}). *Surf Coat Technol.* 2001; 140(2): 76-81.
26. Queiroz TP, Souza FA, Guastaldi AC, Margonar R, Garcia-Junior IR, Hochuli-Vieira E. Commercially pure titanium implants with surfaces modified by laser beam with and without chemical deposition of apatite. Biomechanical and topographical analysis in rabbits. *Clin Oral Implants Res.* 2013; 24(8): 896-903.
27. Carneiro HL, Fais LMG, Vaz LG. Avaliação de propriedades de superfície da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta submetida à anodização e seus efeitos na adesão bacteriana [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da Unesp; 2014.
28. Miotto LN, Fais LM, Ribeiro AL, Vaz LG. Surface properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta: Effects of long-term immersion in artificial saliva and fluoride solution. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(1): 102-11.
29. Manam NS, Harun WSW, Shri DNA, Ghani SAC, Kurniawan T, Ismail MH, et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: a review. *J Alloys Comp.* 2017; 701: 698-715.
30. Minati L, Migliaresi C, Lunelli L, Viero G, Dalla Serra M, Speranza G. Plasma assisted surface treatments of biomaterials. *Biochim Biophys.* 2017; 29: 151-64.
31. Nicholson JW. Titanium and its alloys in: Nicholson JW. The chemistry of medical and dental materials. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistr. 2002; p. 118-29.
32. Park JB. Metallic implant materials. *Biomaterials science and engineering.* New York: Plenum. 1984; p. 212-28.
33. Park JB, Lakes RS. Metallic implant materials. *Biomaterials: an introduction.* 2nd ed. New York: Plenum. 1992; p. 89-107.
34. Lopes CSD, Donato MT, Ramgi P. Comparative corrosion behavior of titanium alloys (ti- 15mo and ti- 6al- 4v) for dental implants applications: a review. *Corrosão Proteção Materiais.* 2016; 35(2):5-14.

35. Ricci VP. Influência de modificações Superficiais na microestrututra, propriedades/biocompatibilidade e corrosão da liga beta Ti-40Nb para aplicações biomédicas [tese em andamento]: São Carlos; Universidade Federal. DEMa; 2019.
36. Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, Kato Y, Yashiro T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *J Mater Sci Eng A*. 1998; 243(1-2): 244-9.
37. Donaghy CL, Fadden RMc, Smith GC, Kelaini S, Cardon L, Malinov S et al. Fibre laser treatment of beta TNZT titanium alloys for load- bearing implant applications: effects of surface physical and chemical features on mesenchymal stem cell response and Staphylococcus aureus bacterial attachment. *Coatings*. 2019; 9(3): 186.
38. Duvaizem JH. Estudo das propriedades mecânicas e microestruturais de ligas à base de titânio-nióbio-zircônio processado com hidrogênio e metalurgia do pó para uso em implantes dentários [dissertação de mestrado]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP; 2009.
39. Thouas QCGA. Metallic implant biomaterials. *Mater Sci Eng R Rep*. 2015; 87: 1-57.
40. Valente CBM, Moragado T. Estudo do comportamento mecânico de uma liga de titânio-tântalo, Ti10Ta, produzida por LASER cladding [dissertação de mestrado]. Lisboa: FCT: DEMI da Universidade Nova de Lisboa; 2017.
41. Braga JJC, Guastaldi AC. Modificação de superfície empregando-se laser e recuperação de implantes dentários de titânio com apatitas [tese de doutorado]. Araraquara: Instituto de Química da Unesp; 2007.
42. Filho E A, Fraga AF, Bini RA, Guastaldi AC. Bioactive coating on titanium implants modified by Nd:YVO4 laser. *Appl Surf Sci*. 2011; 257(10): 4575-80.
43. Hallgren C, Reimers H, Chakarov D, Gold J, Wennerberg A. An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. *Biomaterial*. 2003; 24(5): 701-10.
44. Ramires I, Guastaldi AC. Estudo do biomaterial Ti- 6Al- 4V empregando- se técnicas eletroquímicas e XPS. *Quim Nova*. 2002; 25(1): 10-4.
45. Assis SLd, Wolyneec S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochim Acta*. 2006; 51(8): 1815-9.

46. Morais LSd, Guimarães GS, Elias CN. Liberação de íons por biomateriais metálicos. *Dental Press J Orthod*. 2007; 12(6): 48-53.
47. Ferguson ABJ, Laing PG, Hodge ES. The Ionization of Metal Implants in Living Tissues. *Bone Joint J*. 196; 42(1): 77 - 90.
48. Bhola R, Bhola SM, Mishra B, Olson DL. Corrosion in titanium dental implants/prostheses-a review. *Trends Biomater Artif Organs*. 2011; 25(1): 34.
49. Adya N, Alam M, Ravindranath T, Mubeen A, Saluja B. Corrosion in titanium dental implants: literature review. *J Indian Prosthodont Soc*. 2005; 5(3): 126-31.
50. Worthington P, Lang B R, Rubeinstein J E. *Osseointegração na odontologia- uma visão geral*. 2nd ed. São Paulo: Quintessence; 2005.
51. Acosta JCV. Interacción entre osteoblastos y superficies de titanio: aplicación en implantes dentales. *Cuban Mag Biom Invest*. 2010; 29(1): 1-13.
52. Braga FJC, Marques RFC, Filho EdA, Guastaldi AC. Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation. *Appl Surf Sci*. 2007; 253(23): 9203-8.
53. Pinto GRR. Caracterização das ligas de titânio com adição de Nb, Zr E Pd, para aplicações biomédicas [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: COOPE/ UFRJ; 2005.
54. Abu-Amer Y, Darwech I, Clohisy J. Aseptic loosening of total joint replacements: mechanisms underlying osteolysis and potential therapies. *Arthritis Res The*. 2007; 9 (Suppl 1): S6.
55. Specimens C, Frits G, F. C. Whiteware, S. Modulus ad S. Resonance. "Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration 1". *ASTM Int*. 2012; 01: 1-16.
56. ASM International Handbook Committee. *Metals Handbook. Metallography and microstructures*. 9nd ed. Metals Park, ASM Int. 1992; 9: 1627
57. Santos M L, Souza PCRD, Vercik LCO, Guastaldi AC. Microstructural study of the resistance to corrosion of laser welded AuPd alloy joints for prosthesis supported by implants Microstructural study of the resistance to corrosion of laser welded AuPd alloy joints for prosthesis supported by implants. *Ecl Quím*. 2002; 27: 00-00.
58. Rodrigues A, Oliveira N, Santos M, Guastaldi A. Electrochemical behavior and corrosion resistance of Ti– 15Mo alloy in naturally- aerated solutions, containing chloride and fluoride ions. *J Mater Sci Mater Med*. 2015; 26(1): 1-9.

59. Hoar TP, Mears DC, U. R. Evans FRS. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. *Proc Math Phys Eng Sci.* 1966; 294: 1439.
60. Stern M, Geary AL. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J Electrochem Soc.* 1957; 104(1): 56-63
61. Wu G, Li L, Xu B-Q. Effect of electrochemical polarization of PtRu/ C catalysts on methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta.* 2004; 50(1): 1-10.
62. Magnabosco R, Alonso-Falleiros N. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).[tese de doutorado]. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/PMT da USP; 2001; p. 6-14.
63. Long M, Rack HJ. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials.* 1998; 19: 1621-39.
64. Sisti KE, Garcia Jr IR, Guastaldi AC, Antonioli ACMB, Rossi RD, Brochado Neto ÁdL. Analyse titanium surface irradiated with laser, with and without deposited of durapatite. *Acta Cirurgica Brasileira.* 2006; 21(suppl 4): 57-62.
65. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. The effect of fluoride on the electrochemical behavior of Ti and some of its alloys for dental applications. *Materials and Corrosion.* 2004;55(7): 524-30.
66. Mohammed MT, Khan ZA, Geetha M, Siddiquee AN. Microstructure, mechanical properties and electrochemical behavior of a novel biomedical titanium alloy subjected to thermo- mechanical processing including aging. *Journal of Alloys and Compounds.* 2015; 634: 272-80.
67. Nnamchi PS, Obayi CS, Todd I, Rainforth MW. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti– Mo– Nb– Zr alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.* 2016; 60: 68-77.
68. Bearinger JP, Orme CA, Gilbert JL. Direct observation of hydration of TiO₂ on Ti using electrochemical AFM: freely corroding versus potentiostatically held. *Surface Science.* 2001; 491(3): 370-87.
69. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *J Mater Sci Eng A.* 1998; 243(1-2): 231-6.

Autorizo a reprodução deste trabalho.

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 20 de março de 2020.

Ana Elisa Vilicev Italiano