



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNESP
ARARAQUARA

ALINE VARELLA RODRIGUES

Resistência à corrosão das ligas de Ti-Mo em meios contendo
íons cloreto e fluoreto, visando à aplicação biomédica

Araraquara
2012

ALINE VARELLA RODRIGUES

Resistência à corrosão das ligas de Ti-Mo em meios contendo íons cloreto e fluoreto, visando à aplicação biomédica

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química UNESP
Campus de Araraquara, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

R696r Rodrigues, Aline Varella
 Resistência à corrosão das ligas de Ti-Mo em meios
 contendo íons cloreto e fluoreto, visando à aplicação
 biomédica / Aline Varella Rodrigues. – Araraquara :
 [s.n], 2012
 95 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

 1. Físico-Química. 2. Biomaterial. 3. Eletroquímica.
 4. Ligas de Ti-Mo. 5. Íons Cloreto e Fluoreto I. Título.

Dados Curriculares

1. Dados pessoais

Nome: Aline Varella Rodrigues

Nome em citações bibliográficas: RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.

Sexo: Feminino

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP Campus de Araraquara, Instituto de Química de Araraquara:

Rua Prof. Francisco Degni, n. 55, Bairro Quitandinha, CEP.: 14.800-900, Araraquara/SP, Brasil

2. Formação Acadêmica/Titulação

2010 – 2012: Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Título: Aplicação odontológica e biomédica das ligas de Ti-Mo em meios contendo íons cloreto e fluoreto

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Grande área: Ciências Exatas e da Terra

Área: Química

2010 – 2012: Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Título: Formação, crescimento e estabilidade dos cristais hollow needles aplicados em drogas medicinais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marisa Spirandeli Crespi

2006 – 2009: Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Título: Otimização e validação de método para análise de pesticidas organofosforados em amostra de ar

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

3. Formação Complementar

2009 – 2009: Iniciação Científica

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

2009 – 2009: Monitoria de Química Fundamental
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

2007 – 2008: Extensão universitária
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil
Bolsista do Programa de Apoio ao Estudante: BAAE I

2006 – 2007: Extensão Universitária em Química Júnior Projetos e Consultoria
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

4. Atuação Profissional

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil

Vínculo Institucional

2010 – 2012: Vínculo: estudante
Enquadramento Funcional: Bolsista CNPQ de Mestrado em Química
Regime: Dedicção exclusiva

Vínculo Institucional

2009 – 2009: Vínculo: estudante
Enquadramento Funcional: Bolsista FAPESP de Iniciação Científica
Regime: Dedicção exclusiva

Vínculo Institucional

2007 – 2008: Vínculo: estudante
Enquadramento Funcional: Bolsista BAAE I de Iniciação Científica
Regime: Dedicção exclusiva

Universität Duisburg-Essen, UDE, Alemanha

Vínculo institucional

2012 – 2012: Vínculo: estudante
Enquadramento Funcional: estudante do Center for Nanointegration
Duisburg-Essen (CENIDE), com ênfase na área de ciência, engenharia e nanotecnologia
Regime: Dedicção exclusiva

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, MLU, Alemanha

Vínculo Institucional

2011 – 2011: Vínculo: estudante

Enquadramento Funcional: Estagiária no Depto. de Engenharia Química

Carga horária: 8 h diárias

Regime: Dedicção exclusiva

5. Idiomas

Português: compreende bem, fala bem, lê bem, escreve bem

Inglês: compreende bem, fala bem, lê bem, escreve bem

Francês: compreende razoavelmente, fala razoavelmente, lê razoavelmente, escreve razoavelmente

Alemão: compreende pouco, fala pouco, lê pouco, escreve pouco

6. Prêmios e títulos:

2007: Honra ao Mérito pelos serviços prestados à comunidade, SABSA

2007: Honra ao Mérito pelas contribuições como Gerente de Marketing à EMPRODEQUI – JR – Empresa de Projetos e Desenvolvimento em Química

7. Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Resumos publicados em anais de congressos

1. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; GUASTALDI, A. C. Study of electrochemical stability and corrosion resistance of Ti alloys simulating the physiological media. In: 29th Annual Conference of the Canadian Biomaterials Society, 2011, Vancouver, Canada. 29th Annual Conference of the Canadian Biomaterials Society, 2011.

2. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; MARCHI, M. R. R. Otimization and method validation for organophosphorus pesticides in air for occupational hygiene purpose. In: 3nd LAPRW Workshop Latinoamericano sobre Resíduos de Pesticidas, Alimentos y Medio Ambiente, 2011, Montevideo. 3nd LAPRW Workshop Latinoamericano sobre Resíduos de Pesticidas, Alimentos y Medio Ambiente, 2011.

Apresentações de trabalho

1. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; GUASTALDI, A. C. Study of electrochemical stability and corrosion resistance of Ti alloys simulating the physiological media. 2011 (Apresentação de Trabalho/Congresso).
2. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; MARCHI, M. R. R. Otimization and method validation for organophosphorus pesticides in air for occupational hygiene purpose. 2011 (Apresentação de Trabalho/Congresso).
3. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Comparação de três detectores para cromatografia à gás na determinação de alguns pesticidas organofosforados. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; MARCHI, M. R. R. Comparação de três detectores para cromatografia à gás na determinação de alguns pesticidas organofosforados. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
5. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H.; Hybrids nanocomposites PMMA-PTMSM/MMT: thermal stability improvement. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Método cromatográfico (GC/TSD) para análise de pesticidas organofosforados no ar. 2008. Apresentação de Trabalho/Congresso).

Produção artística/cultural

1. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A. Artigos Jornalísticos, Contos e Crônicas. 2001. (Artigos Jornalísticos, Contos e Crônicas).

8. Eventos

Participação em eventos

1. 29th Annual Conference of the Canadian Biomaterials Society. Study of electrochemical stability and corrosion resistance of Ti alloys simulating the physiological media. 2011. (Congresso).
2. 3nd LAPRW Workshop Lationoamericano sobre Resíduos de Pesticidas, Alimentos y Medio Ambiente. Otimization and method validation for

- organophosphorus pesticides in air for occupational hygiene purpose. 2011. (Congresso).
3. Ciclo de Seminários PET: “Sono e sonho”. 2010. (Seminário).
 4. 40ª Semana da Química: “A química promovendo qualidade de vida – Biomateriais: uma visão contemporânea.” 2010. (Encontro).
 5. 40ª Semana da Química: “A química promovendo qualidade de vida” (Encontro).
 6. 8ª Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar: VI Congresso de Meio Ambiente da Associação de Universidades de Grupo de Montevideo – AUGM Ambiente 2009. 2009. (Congresso).
 7. 17 – Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti. 2009. (Congresso)
 8. 17 – Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti. “Comparação de três detectores para cromatografia à gás na determinação de alguns pesticidas organofosforados”. 2009. (Congresso).
 9. XXI CIC – Congresso de Iniciação Científica. “Comparação de três detectores para cromatografia à gás na determinação de alguns pesticidas organofosforados”. 2009. (Congresso).
 10. XV International Sol-Gel Conference. “Hybrids nanocomposites PMMA-PTMSM/MMT: thermal stability improvement”. 2009. (Congresso).
 11. Ciclo de seminários – Grupo PET: “Química verde”. 2009 (Seminário).
 12. VII EVEQ – Eventos de Educação em Química – Materiais Didáticos: suas aplicações e avaliações: “A música como potencial para problematizar o ensino da Química”. 2009. (Oficina).
 13. XXXIX Semana da Química: Oficina de Cosmetologia”. 2009. (Oficina).
 14. XXI CIC: Congresso de Iniciação Científica – “Comunicação Oral e Escrita”. 2009 (Oficina).
 15. VII EVEQ – Eventos de Educação em Química – Materiais Didáticos: suas aplicações e avaliações. 2009. (Encontro).
 16. VII EVEQ – Eventos de Educação em Química – Materiais Didáticos: suas aplicações e avaliações: “Das crônicas às animações em 3D: os benefícios e as dificuldades na produção de material didático contextualizado”. 2009. (Encontro).
 17. Ciclo de seminários PET: “Linguagem corporal”. 2009. (Encontro).
 18. XXXIX Semana da Química. 2009. (Encontro).

19. XXXIX Semana da Química: “Cosmetologia com ênfase em protetores solares e tratamento capilar: inovações e tendências”. 2009 (Encontro).
20. X Semana Nacional do Livro e da Biblioteca – Química: Fórmula da Beleza – “Beleza da pele, Esmalte e Tintura de cabelo”. 2009. (Encontro).
21. X Semana Nacional do Livro e da Biblioteca – Química: Fórmula da Beleza – “Perfumaria”. 2009. (Encontro).
22. Ciclo de seminários – Grupo PET: “Doenças Genéticas”. 2009. (Encontro).
23. Treinamento Operacional GC 450 + CP 8400 – Cromatografia Gasosa + Amostrador Automático. 2009. (Outra).
24. 1º Encontro Nacional de Química Forense. 2008. (Congresso).
25. 1º Encontro Nacional de Química Forense: “Química Analítica”. 2008. (Congresso).
26. 31ª Reunião Anual – SBQ: Sociedade Brasileira de Química: “Método cromatográfico (GC/TSD) para análise de pesticidas organofosforados no ar”. 2008 (Congresso).
27. VI EVEQ – Evento de Educação em Química: Currículo e Políticas Educacionais: “Cinema e contextualização no Ensino de Química”. 2008 (Oficina).
28. VI EVEQ – Evento de Educação em Química: Currículo e Políticas Educacionais: “Mídias audiovisuais na sala de aula de Química”. 2008. (Encontro).
29. VI EVEQ – Evento de Educação em Química: Currículo e Políticas Educacionais. 2008. (Encontro).
30. XXXVIII Semana da Química: “Química e Investigação Criminalística”. 2008. (Encontro).
31. V EVEQ – Evento de Educação em Química: Ensino de Química: Perspectivas e Aplicações: “Experimentação no Ensino de Química”. 2007. (Oficina).
32. II Comemoração do Dia do Químico: “Uma Química no Centro de Pesquisa Petrobrás. 2007. (Encontro).
33. V EVEQ – Evento de Educação em Química: “Ensino de Química: Perspectivas e Aplicações”. 2007. (Encontro).
34. V EVEQ – Evento de Educação em Química: Ensino de Química: Perspectivas e Aplicações: “Visão, Paladar, Olfato e Drogas: Para o ensino, para o prazer ou para o ensino com prazer”. 2007. (Encontro).
35. XXXVII Semana da Química: As contribuições das novas tecnologias para a qualidade de vida – “Química dos Materiais”. 2007. (Encontro).

36. XXXVII Semana da Química. 2007. (Encontro).
37. V TEJ – Treinamento Empresarial Júnior – Ministrado pela Química Júnior – “Administração do Tempo”. 2006. (Seminário).
38. IV EVEQ – Evento de Educação em Química. 2006. (Oficina).
39. IV Evento de Educação em Química – “Energia nas Transformações Químicas: dificuldades conceituais e proposta para o Ensino”. 2006. (Encontro).
40. I Comemoração Dia do Químico. 2006. (Encontro).
41. Curso Corew Draw ministrado pela Química Júnior. 2006. (Encontro).
42. XXXVI Semana da Química: “Ciência, Tecnologia e Sociedade: A busca do Conhecimento: Meio Ambiente e Biocombustíveis”. 2006. (Encontro).
43. XXXVI Semana da Química: “Ciência, Tecnologia e Sociedade: A busca do Conhecimento”. 2006. (Encontro).
44. Treinamento ministrado pela Química Júnior: “Motivação”. 2006. (Encontro).
45. I Comemoração Dia do Químico. 2006. (Outra).

9. Organização de eventos

1. RODRIGUES, A. V. ou VARELLA RODRIGUES, A. Comissão Organizadora da XXXVIII Semana da Química. 2008. (Outro).

ALINE VARELLA RODRIGUES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 14 de agosto de 2012.

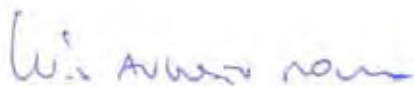
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. César Antunes de Freitas
Faculdade de Odontologia – USP, Bauru



Prof. Dr. Luis Augusto Sousa Marques de Rocha
Universidade do Minho – Guimarães - Portugal

Dedico este trabalho a Deus, força superior que me guia

aos meus pais, que tanto confiam em mim

à minha irmã, companheira inseparável,

à minha avó, que me tem em suas orações

aos meus amigos, grandes almas de jornada

e a todos aqueles que passaram por mim e que me deixaram boas lembranças.

Agradecimentos

Agradeço

a Deus, por ser minha força, inteligência, sabedoria

à minha família, pelo apoio e dedicação, sempre,

aos meus amigos, pela amizade,

a todos os funcionários do Instituto de Química UNESP Campus de Araraquara, por
transmitir conhecimento aos alunos

e ao prof. Guastaldi, pela confiança em meu trabalho.

**“Molibdenum of metals best
Is good for high and low
It cures diseases of the chest
And makes our muscles grow”**

Bertrand Russel

(BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. 1994)

Resumo

O Ti e suas ligas são os materiais mais utilizados como biomateriais nas áreas biomédicas. Sua biocompatibilidade é resultado da estabilidade do filme de TiO_2 formado sobre a superfície do material, protegendo-o contra o processo contínuo de corrosão, agravado por íons agressivos. Neste trabalho, foram utilizadas ligas de Ti fundidas contendo 6, 10 e 15% (m/m) de Mo, Ti cp e Mo metálico. As concentrações de Mo eram específicas às diferentes fases do titânio (para 6%, a fase α era a mais estável; em 10%, a fase $\alpha + \beta$; e em 15%, a fase β). Todos os corpos-de-prova foram polidos, e, por meio de técnicas eletroquímicas (potencial de circuito aberto E com o tempo t ; voltametria cíclica; espectroscopia de impedância eletroquímica), o comportamento eletroquímico deles foi analisado em soluções simulando o fluido biológico, uma vez que é comum na sociedade moderna o uso de dentifrícios contendo 1450 ppm de flúor e o uso de águas fluoretadas contendo entre 0,6 e 0,8 ppm de flúor para prevenção de cáries. Para a caracterização morfológica e análise do filme formado sobre a superfície do Ti, foram utilizadas, respectivamente, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. A liga de Ti-15Mo apresentou maior resistência à corrosão, com valores de potenciais menos negativos, seguida das ligas de Ti-10Mo e Ti-6Mo. A maior estabilidade do filme foi observada em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, seguida das soluções de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ (voltamogramas). A resistência do filme R_p aumentou com o tempo de imersão para todas as ligas, porém, a resistência da solução R_s aumentou na presença de Cl^- e F^- , principalmente em F^- (diagramas de Bode e Nyquist), o que diminuiu a resistência das ligas contra a corrosão. Não houve corrosão por pite dos materiais (microscopias). O filme formado sobre suas superfícies foi o TiO_2 (espectros de raios X). Um estudo comparativo foi realizado entre os corpos-de-prova Mo metálico, Ti cp e Ti-15Mo, aplicando-se as três técnicas eletroquímicas utilizadas anteriormente. O Mo introduzido nas ligas de Ti como elemento de liga melhorou a resistência à corrosão desses materiais, porém, o filme de MoO_2 formado também espontaneamente sobre a superfície do metal apresentou mais defeitos em sua microestrutura do que o filme de TiO_2 , sendo as ligas de Ti-Mo mais resistentes à corrosão do que o Mo metálico somente. Portanto, biomateriais à base de Ti-Mo podem ser aplicáveis como implantes dentários e/ou próteses ortopédicas.

Palavras-chave: Biomaterial, Eletroquímica, Ligas de Ti-Mo, Íons Cloreto e Fluoreto.

Abstract

Ti and its alloys are the materials most used as biomaterials in the biomedical fields. Its biocompatibility is due to the stability of TiO₂ film formed on this material surface, protecting it against the continuous corrosion process, injured by aggressive ions. In this work were used merged Ti alloys containing 6, 10 and 15% (w / w) of Mo, Ti cp and Mo metal. The Mo concentrations was specific for different phases of titanium (for 6%, the phase α is more stable; for 10%, it is the phase $\alpha + \beta$; and for 15%, it is the phase β). All the specimens were polished, and by electrochemical techniques (open circuit potential E with time t ; cyclic voltammetry; electrochemical impedance spectroscopy), the electrochemical behavior of them was analyzed in solutions simulating the biological fluid, as it is common in modern society the use of dentifrices containing 1450 ppm of fluoride and the use of fluoridated water containing between 0.6 and 0.8 ppm of fluoride for caries prevention. For the morphological characterization and analysis of the film formed on the Ti surface were used, respectively, techniques of scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The Ti-15Mo alloy showed a higher corrosion resistance, with less negative potential values (variation of E vs. t), followed by the Ti-10Mo and Ti-6Mo alloy. The higher film stability was observed in 0.15 mol L⁻¹ Na₂SO₄ solution, followed by solutions of 0.15 mol L⁻¹ Ringer, 0.15 mol L⁻¹ Ringer plus 0.036 mol L⁻¹ NaF and 0.036 mol L⁻¹ NaF (voltammograms). The film resistance R_p increased with the immersion time for all alloys, however, the solution resistance R_s increased in the presence of Cl⁻ and F⁻, mainly F⁻ ions (Bode plots and Nyquist), reducing the alloys resistance against corrosion. There was no pitting corrosion of alloys (microscopy). The film formed on their surfaces was TiO₂ (X-ray spectra). A comparative study was performed between metallic Mo specimens, Ti cp and Ti-15Mo, applying three electrochemical techniques used before. The Mo introduced into the Ti alloy as an alloying element improved the corrosion resistance of these materials, however, the film MoO₂ also formed spontaneously on the metal surface had more defects in its microstructure than defects in TiO₂ film, being Ti-Mo alloys more resistant to corrosion than only metallic Mo. Therefore, biomaterials containing Ti-Mo can be applicable as dental implants and/or orthopedic prosthesis.

Keywords: Biomaterial, Electrochemistry, Ti-Mo alloys, Chloride and Fluoride Ions.

Lista de figuras

Figura 1-	Curvas de potencial de circuito aberto (E) com o tempo (t) obtidas para as ligas Ag-Hg e Sn-Hg em solução aerada de NaCl 0,9%	41
Figura 2-	Curvas correspondentes a diferentes tipos de corrosão: a) corrosão generalizada; (b) corrosão do tipo pite; (c) filme inalterado	42
Figura 3-	Voltamograma cíclico contendo um pico catódico, referente a uma corrente negativa, e um pico anódico, referente a uma corrente positiva	43
Figura 4-	Diagrama de Bode: espectros de impedância para a liga de Ag-Cu após imersão em NaCl 0,9% a diferentes potenciais aplicados na região do potencial de corrosão	44
Figura 5-	Diagrama de Nyquist para um filme fino	44
Figura 6-	Microestrutura da liga de Ti-15Mo em NaF 0,036 mol L ⁻¹	46
Figura 7-	XPS de alta resolução para o pico Ti 2p da liga de Ti-6Al-4V	48
Figura 8-	Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Na ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹	54
Figura 9-	Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer 0,15 mol L ⁻¹	54
Figura 10-	Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer 0,15 mol L ⁻¹ mais NaF 0,036 mol L ⁻¹	54
Figura 11-	Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de NaF 0,036 mol L ⁻¹	54
Figura 12-	Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para a liga de Ti-15Mo em soluções de Na ₂ SO ₄ 0,15 mol L ⁻¹ , Ringer 0,15 mol L ⁻¹ , Ringer 0,15 mol L ⁻¹ mais NaF 0,036 mol L ⁻¹ e NaF 0,036 mol L ⁻¹ durante 360 h	56

Figura 13-	Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, sendo as regiões em <i>a</i> e <i>b</i>, respectivamente, referentes à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos	57
Figura 14-	Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, sendo as regiões em <i>a</i> e <i>b</i>, respectivamente, referentes à formação/ crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos	57
Figura 15-	Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, sendo as regiões em <i>a</i> e <i>b</i>, referentes à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos	57
Figura 16-	Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, sendo as regiões em <i>a</i> e <i>b</i>, respectivamente, referentes à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos	57
Figura 17-	Diagrama de Pourbaix para o Ti	58
Figura 18-	Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹	60
Figura 19-	Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹.....	60
Figura 20-	Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹.....	60
Figura 21-	Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹.....	60
Figura 22-	Voltamograma cíclico para a liga de Ti-50Zr em solução de PBS a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.....	61

Figura 23-	Corrente passiva em função das velocidades de varredura para a liga de Ti-15Mo em soluções de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ e NaF 0,036 mol L⁻¹	62
Figura 24-	Micrografias para Ti-Mo (1000 vezes de ampliação) sem voltametria (A), e em soluções de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ (B), Ringer 0,15 mol L⁻¹ (C), Ringer 0,15 mol L⁻¹ +NaF 0,036 mol L⁻¹ (D) e NaF 0,036 mol L⁻¹ (E) após aplicação da voltametria cíclica (velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹)	63
Figura 25-	Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ por 360 h	64
Figura 26-	Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ por 360 h	64
Figura 27-	Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 28-	Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 29-	Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 30-	Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 31-	Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 32-	Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹ por 360 h	65
Figura 33-	Circuito elétrico simples, <i>Rs (RpCp)</i>	67
Figura 34-	Diagrama de Bode: valores calculado e experimental durante 1 e 360 h de análise da liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	67
Figura 35-	Diagrama de Nyquist: valores calculado e experimental durante 1 e 360 h de análise da liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	67
Figura 36-	Espectro de XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹	70

Figura 37-	Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹	70
Figura 38-	Espectro de XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹	70
Figura 39-	Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹	70
Figura 40-	Espectro de XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹	71
Figura 41-	Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹	71
Figura 42-	Espectro de XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	71
Figura 43-	Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	71
Figura 44-	Variação do potencial de circuito aberto, <i>E</i>, com o tempo, <i>t</i>, para Ti cp imerso nas diferentes soluções eletrolíticas: Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ e NaF 0,036 mol L⁻¹	73
Figura 45-	Variação do potencial de circuito aberto, <i>E</i>, com o tempo, <i>t</i>, para Mo metálico imerso nas diferentes soluções eletrolíticas: Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ e NaF 0,036 mol L⁻¹	73
Figura 46-	Variação de <i>E</i> com <i>t</i> para Ti cp, Mo metálico e liga de Ti-15Mo imersos nas diferentes soluções eletrolíticas: Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹, Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹ e NaF 0,036 mol L⁻¹	74
Figura 47-	Voltamograma cíclico para Ti cp, liga de Ti-15Mo e Mo metálico imersos em NaF 0,036 mol L⁻¹	75
Figura 48-	Diagrama de Bode para Mo metálico após 1 h de imersão em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	77

Lista de tabelas

Tabela 1-	Normatização para composição de Ti cp (graus 1, 2, 3, 4) e suas ligas	33
Tabela 2-	Composição química dos diferentes tipos de Ti cp	34
Tabela 3-	Propriedades mecânicas de Ti cp e suas ligas à temperatura ambiente	35
Tabela 4-	Soluções eletrolíticas contendo sais dissolvidos em 1 L de água Milli- Q[®]	51
Tabela 5-	Parâmetros elétricos obtidos para a liga de Ti-15Mo após 360 h de imersão em diferentes soluções	68
Tabela 6-	Razão entre as concentrações de Ti e Mo na superfície das ligas de Ti-15Mo imersas em diferentes soluções	72
Tabela 7-	Valores dos potenciais (E) obtidos após imersão dos corpos-de-prova Ti cp, Mo metálico e liga de Ti-15Mo nas diferentes soluções eletrolíticas: em tempos <i>t</i> iguais a 0 (imersão imediata) e 60 min (1 h de imersão)	75
Tabela 8-	Parâmetros elétricos obtidos para Mo metálico após 1 h de de imersão em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹	77

Lista de abreviaturas e siglas

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM: American Society for Testing and Materials

bcc: body centered cubic

cp: comercialmente puro

ECS: Eletrodo de calomelano saturado

et al.: e outros, significado proveniente das expressões et alii (outros, masculino), et aliae (outras, feminino) ou et alia (outros, neutro)

hcp: hexagonal compacta

ISO: International Standards for Business, Government and Society

ln: logaritmo neperiano

log: logaritmo

mesh: medida de granulometria, que é malha por polegada quadrada

Milli-Q: água deionizada em sistema da Millipore Corporation

NBR: Norma Brasileira

ONU: Organização Nacional das Nações Unidas

OMS: Organização Mundial da Saúde

P.M.: peso molecular

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

EIS: electrochemical impedance spectroscopy

vs.: *versus*

Lista de símbolos

ppm: partes por milhão

Ti: titânio, elemento químico da tabela periódica

α : alfa, primeira letra do alfabeto grego

β : beta, segunda letra do alfabeto grego

$^{\circ}\text{C}$: graus Celsius, unidade de temperatura

O: oxigênio, elemento químico da tabela periódica

N: nitrogênio, elemento químico da tabela periódica

C: carbono, elemento químico da tabela periódica

H: hidrogênio, elemento químico da tabela periódica

V: vanádio, elemento químico da tabela periódica

Mo: molibdênio, elemento químico da tabela periódica

Pd: paládio, elemento químico da tabela periódica

m/m: relação massa/massa

Ni: níquel, elemento químico da tabela periódica

GPa: giga Pascal ou 10^9 Pascal, unidade de medida de pressão no sistema internacional

psi: unidade de medida de pressão no sistema inglês/americano

Ta: tantálio, elemento químico da tabela periódica

Zr: zircônio, elemento químico da tabela periódica

Hf: háfnio, elemento químico da tabela periódica

Al: alumínio, elemento químico da tabela periódica

pH: potencial hidrogeniônico, grandeza físico-química que indica acidez, basicidade ou neutralidade de uma solução aquosa

TiO₂: dióxido de titânio, filme protetor formado na superfície do metal

TiO_x: óxido de titânio não-estequiométrico

O²⁻: íon oxigênio com número de oxidação -2

nm: nanômetro ou 10^{-9} m, unidade de medida de comprimento no sistema internacional

Cl^- : íon cloreto com número de oxidação -1

Na^+ : íon sódio com número de oxidação +1

HCO_3^- : íon bicarbonato com número de oxidação -1

F^- : íon fluoreto com número de oxidação -1

NaF : fluoreto de sódio

NiTi : liga metálica de níquel-titânio

Ti-6Al-4V : liga metálica de titânio contendo 6% do elemento alumínio e 4% do elemento vanádio

H^+ : íon hidrogênio com número de oxidação +1

HF : ácido fluorídrico

TiF_4 : fluoreto de titânio (IV)

TiOF_2 : oxifluoreto de titânio (IV)

$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: água no estado líquido

Cl^- : íon cloreto

TiCl_4 : cloreto de titânio (IV)

Mo^{4+} : íon molibdênio com número de oxidação 4+

Mo^{5+} : íon molibdênio com número de oxidação 5+

Mo^{6+} : íon molibdênio com número de oxidação 6+

MoO_2 : dióxido de molibdênio (IV)

NbO_2 : dióxido de nióbio (IV)

VO_2 : dióxido de vanádio (IV)

E : potencial eletroquímico

E° : o potencial eletroquímico padrão

R : constante universal dos gases ideais

F : constante de Faraday

T: temperatura ambiente

n: número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução

S_o: concentração da espécie oxidada

S_R: concentração da espécie reduzida

mA: miliampère ou 10⁻³ ampère, unidade de medida da intensidade de corrente elétrica no sistema internacional

µA: microampère ou 10⁻⁶ ampère, unidade de medida da intensidade de corrente elétrica no sistema internacional

cm²: centímetro quadrado, unidade de medida de área

t: tempo

V: volt, unidade de medida de tensão elétrica no sistema internacional

Ag-Hg: liga metálica de prata-mercúrio

Sn-Hg: liga metálica de estanho-mercúrio

NaCl: cloreto de sódio

i: densidade de corrente elétrica

i_p: densidade de corrente limite elétrica

Z: impedância ou impedância elétrica

φ: fi, é a vigésima primeira letra do alfabeto grego, que significa ângulo de fase

f: frequência

|Z|: módulo de impedância

Ag-Cu: liga metálica de prata-cobre

Z'': reatância indutiva ou capacitiva, que representa a parte imaginária da impedância

Z': resistência, que representa a parte real da impedância

Hz: hertz, unidade de medida de frequência no sistema internacional

R_e ou R_s: resistência do eletrólito ou da solução, que é um parâmetro elétrico

R_{tc}: resistência da transferência de carga à interface filme/solução, que é um parâmetro elétrico

C_d : resistência da capacidade da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface, sendo, portanto, um parâmetro elétrico

eV: elétron-volt, unidade de medida de energia

E_K : energia de ligação final

$h\nu$: energia do feixe de raio-X

E_B : energia de ligação

n : número quântico principal

l : momento angular orbital

j : momento angular total

ϕ' : função de trabalho do material

2p: orbital atômico com número quântico principal 2 e subcamada de orbital p

Ti-Mo: liga metálica de titânio-molibdênio

mL: mililitro ou 10^{-3} L, unidade de medida de volume

Na_2SO_4 : sulfato de sódio

KCl: cloreto de potássio

$\text{Ca}_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: cloreto de cálcio dihidratado

cm: centímetro ou 10^{-2} m, unidade de medida de comprimento no sistema internacional

Mg: magnésio, elemento químico da tabela periódica

$h\nu$: energia do fóton (ν é a frequência do fóton)

%: porcentagem, do latim *per cento* (por cento), que significa proporção entre dois valores, sendo o denominador da divisão igual a 100.

L: litro, unidade de medida de volume no sistema internacional

mol L^{-1} : concentração em mol do soluto por litro da solução (concentração molar)

g: grama, unidade de medida de massa

h: hora

mV s^{-1} : microvolt por segundo, velocidade de varredura

mV: milivolt ou 10^{-3} V, unidade de medida de tensão elétrica no sistema internacional

TiO: óxido de titânio (II)

Ti₂O₃: trióxido de titânio (III)

O₂: molécula de oxigênio

Ti²⁺: íon de titânio com número de oxidação 2+

mA cm⁻²: miliampère por centímetro quadrado, que é a unidade de densidade de corrente elétrica

E_R: potencial de repassivação

E_P: potencial de passivação

i_{pass}: densidade de corrente de passivação

Ti-6Mo: liga de titânio contendo 6% em massa de Mo

Ti-10Mo: liga de titânio contendo 10% em massa de Mo

Ti-15Mo: liga de titânio contendo 15% em massa de Mo

R_s: resistência do eletrólito, que é um parâmetro elétrico

R_p: resistência do filme protetor, que é um parâmetro elétrico

C_p: capacitância da interface filme/solução, que é um parâmetro elétrico

X_p: reatância capacitiva medida em ôhm (Ω) no sistema internacional

Ω : ohm, unidade de medida de resistência elétrica

Q: quantidade de carga em Coulomb (C)

U: potencial eletrostático em Volt (V)

θ : theta, oitava letra do alfabeto grego, que significa ângulo de fase

°: grau, que significa ângulo de fase

n: aproximação entre os valores dos parâmetros elétricos calculados e os valores experimentais

$R_s(R_pC_p)$: circuito elétrico equivalente simples com R_p e C_p montados em paralelo, e estes montados em série com R_s

ϵ_0 : constante dielétrica do vácuo, equivalente a $8,854 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹

F: farad, unidade de medida de capacitância ou capacidade elétrica no sistema internacional

A: superfície do filme protetor

ϵ : constante dielétrica do filme protetor

d: espessura do filme protetor

2s: orbital atômico com número quântico principal 2 e subcamada de orbital s

1s: orbital atômico com número quântico principal 1 e subcamada de orbital s

3d: orbital atômico com número quântico principal 3 e subcamada de orbital d

min: minuto, unidade de medida de tempo

$\Omega \text{ cm}^2$: ôhm por centímetro quadrado, unidade de medida de resistência elétrica

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	30
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1.	Biomateriais e suas aplicações	31
2.2.	Titânio e suas ligas	31
2.3.	Normatização para Ti e suas ligas	33
2.4.	Composição de Ti cp	34
2.5.	Passivação: formação do filme protetor na superfície metálica	35
2.6.	Influência do sistema biológico no comportamento eletroquímico dos materiais à base de Ti	37
2.6.1.	Processo de corrosão	37
2.7.	Mo e suas propriedades	38
2.8.	Avaliação do comportamento eletroquímico dos biomateriais ..	39
2.8.1.	Potencial de circuito aberto com o tempo	40
2.8.2.	Voltametria cíclica	42
2.8.3.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	43
2.9.	Identificação da composição do filme protetor	45
2.9.1.	Microscopia eletrônica de varredura	45
2.9.2.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	47
2.10.	Motivo de se avaliar o processo corrosivo das ligas de Ti em meio corrosivo	48
3.	OBJETIVO	48
4.	PARTE EXPERIMENTAL	49
4.1.	Materiais e equipamentos	49
4.2.	Procedimento experimental	50
4.2.1.	Preparação das soluções eletrolíticas	51

4.2.2.	Comportamento eletroquímico	51
4.2.2.1.	<i>Potencial de circuito aberto com o tempo para os corpos-de-prova</i>	52
4.2.2.2.	<i>Voltametria cíclica para os corpos-de-prova</i>	52
4.2.2.3.	<i>Comportamento linear dos voltamogramas obtidos a partir da</i> <i>voltametria cíclica</i>	52
4.2.2.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura para análise estrutural</i> <i>dos corpos-de-prova</i>;	53
4.2.2.5.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica para análise do</i> <i>comportamento das ligas de Ti-Mo</i>	53
4.2.2.6.	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X</i>	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1.	Potencial de circuito aberto com o tempo: comportamento eletroquímico	54
5.2.	Voltametria cíclica: comportamento eletroquímico	56
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura: superfície metálica	62
5.4.	Espectroscopia de impedância eletroquímica: comportamento eletroquímico	64
5.5.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X: identificação do filme protetor na superfície metálica	69
5.6.	Influência do Mo nas propriedades protetoras do filme protetor	72
5.6.1.	Ti, Mo e Ti-15Mo: potencial de circuito aberto com o tempo	72
5.6.2.	Ti, Mo e Ti-15Mo: voltametria cíclica	75
5.6.3.	Ti, Mo e Ti-15Mo: espectroscopia de impedância eletroquímica	76
6.	CONCLUSÃO	78
Referências	79
Glossário	84
Apêndice A	95

1. INTRODUÇÃO

A necessidade do desenvolvimento de novos materiais e do aprimoramento de dispositivos relacionados à correção de problemas osteoarticulares aumentaram nos últimos anos devido ao crescimento da expectativa de vida da população mundial, traumas provenientes de acidentes, e ao crescimento de doenças relacionadas à estrutura óssea. Segundo a ONU, em 30 de Novembro de 1999, a década de 2000 a 2010 seria conhecida como “a década dos ossos e das juntas” (APARECIDA, A. H.; GUASTALDI, A. C., 2010).

A escolha do biomaterial a ser utilizado deve atender a alguns requisitos: não interferir no mecanismo de defesa do organismo, exibir propriedades coerentes com a função específica do implante, e apresentar resistência à corrosão, no caso dos implantes metálicos. O desgaste e a corrosão podem promover a liberação de partículas ou íons metálicos, podendo acarretar em falhas no implante e reações sistêmicas ao organismo de interação com o biomaterial. Duas propriedades fundamentais que os biomateriais devem ter são a biocompatibilidade e a biofuncionalidade. A biocompatibilidade é a capacidade que o material tem de não causar reações adversas ao sistema biológico, e a biofuncionalidade a de desempenhar apropriadamente a função para a qual ele foi projetado (FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N., 2005).

É ampla a utilização das ligas de titânio em implantes dentários presentes em meios contendo íons flúor em sua composição. Portanto, a realização de uma avaliação do grau de resistência à corrosão das ligas em meio a flúor se faz necessária. Uma concentração elevada de íons flúor influenciaria de forma nociva na resistência à corrosão das ligas de Ti. Se o meio for ácido e contiver apreciável quantidade de íons flúor, isto levará à formação de ácido fluorídrico, sendo que, se essa concentração ultrapassar 30 ppm, o filme passivo que se formará sobre a superfície metálica será destruído. (KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N., 2008).

Portanto, o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão das ligas de Ti dependerão das propriedades do biomaterial utilizado e do meio ao qual ele estará em contato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir de uma revisão detalhada dos principais biomateriais utilizados durante os últimos anos nas áreas da saúde e de suas propriedades, várias informações foram encontradas a respeito do comportamento do biomaterial, devido à sua interação com o fluido corpóreo, e se a natureza desse material, bem como a do meio fisiológico, podem interferir de alguma maneira a função do biomaterial.

2.1. Biomateriais e suas aplicações

Os Biomateriais são materiais (sintéticos ou naturais) muito utilizados em dispositivos médicos. A definição clássica dos biomateriais diz que eles são parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Prótese, lente, enxerto, stent, catéter, tubo de circulação extracorpórea empregados na engenharia de tecidos, segundo a ANVISA, são enquadrados como biomateriais (SOARES, G. A., 2005).

Dentre os biomateriais utilizados na área da saúde nos últimos anos, os metálicos são os mais suscetíveis a aplicações em osteosínteses, stents, próteses coronárias (válvulas), coroas, pontes e implantes ortodônticos. Ligas de Ti e Ti comercialmente puro são os materiais metálicos mais utilizados como biomateriais em implantes ortopédicos e odontológicos (MARECI et al., 2009).

2.2. Titânio e suas ligas

O titânio, Ti, é um elemento alotrópico, existindo em mais de uma forma cristalográfica, pois, à temperatura ambiente, a estrutura do titânio metálico é hexagonal compacta (hcp), que pode ser chamada também de fase alfa (α). Quando ocorre uma transformação cristalina aos 882 °C, sua estrutura muda para cúbica de corpo centrado (bcc), ou fase beta (β), que se torna estável até o ponto de fusão do metal, aos 1660 °C. Essa temperatura de transformação de fase, seja para o titânio metálico ou suas ligas, será influenciada por: elementos intersticiais, como O, N e C, que são chamados de α estabilizadores, e que aumentam a temperatura de transformação de fase; H, chamado de β estabilizador, abaixando a temperatura de transformação de fase; e impurezas metálicas ou elementos de liga, que podem aumentar ou diminuir a temperatura de

transformação de fase. O titânio é do tipo fase α , mudando esta fase quando um β estabilizador for adicionado. Os elementos que fazem parte dos β estabilizadores, como V e Mo, são elementos miscíveis na fase β , podendo ser chamados de elementos de liga β isomorfo. A escolha de sua adição ao Ti cp é valiosa, já que não formam compostos intermetálicos e melhoram a resistência à corrosão deste material em alguns meios (RAMIRES, I., 2002).

O Ti cp e suas ligas são usadas, principalmente, como biomateriais porque apresentam resistência à corrosão e resistência mecânica satisfatórias. O Ti cp tem certa quantidade de oxigênio ligado a ele. Sua resistência mecânica é afetada pelos elementos intersticiais existentes em sua estrutura, como o oxigênio. As ligas α geralmente têm uma quantidade elevada de Al que contribui para a resistência à sua oxidação em altas temperaturas. As ligas α - β têm resistência mecânica e ductilidade, apresentando maior resistência do que as ligas α e β . E as ligas β são metaestáveis, proporcionando a fase β um aumento da conformabilidade do material, podendo ser deformado sem sofrer ruptura (DONACHIE, M. J. Jr., 2004a, b).

Além da resistência, esses materiais são biocompatíveis, e tendem a formar um filme protetor sobre sua superfície quando em contato com um meio oxidante, como o fluido biológico, que irá protegê-los contra o processo contínuo da corrosão. E, portanto, esse filme de óxido deverá ser biocompatível, o que diminui a interação entre metal/solução biológica de causar efeitos locais e sistêmicos ao organismo pela liberação de íons agressivos, a partir da dissolução do metal (FALCO, L. A., 2010).

Por serem, portanto, mais resistentes à corrosão e possuírem baixo módulo de elasticidade e maior biocompatibilidade, comparados aos biomateriais convencionais, como aços inoxidáveis, o uso do Ti cp e de suas ligas têm aumentado nos últimos anos. Dentre as ligas de titânio desenvolvidas, as do tipo β são as ligas que apresentam menor módulo de elasticidade, maior relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior dentre as ligas de Ti. No entanto, as ligas de Ti β são menos aplicadas no mercado de ligas de Ti, provavelmente devido ao custo relativamente elevado e a dados suficientemente escassos de aplicações de tais ligas na literatura (SILVA, H. M. da.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. de., 2003).

2.3. Normatização para Ti e suas ligas

O Ti cp e suas ligas são produzidos e caracterizados de acordo com determinadas normas, que levam em consideração a natureza dos materiais. Elas são específicas para cada país que as desenvolveu (DONACHIE, M. J. Jr., 2004a, b).

No caso dos protocolos médicos, deve-se notificar e analisar os implantes cirúrgicos que falharam. Nos países desenvolvidos, essas normas já são seguidas. No entanto, nos países em desenvolvimento, como o Brasil, não há normas que julguem compulsórias as notificações e investigações no caso de falhas do biomaterial. Ou seja, não há especificações nos procedimentos de retirada e análise de falha de implantes cirúrgicos. Para que haja um aumento na qualidade dos produtos utilizados no Brasil, deve-se fazer a normatização dos biomateriais empregados nas áreas da saúde (FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N., 2005). A ISO (International Standards for Business, Government and Society), é a principal entidade que elabora as normas internacionais aplicadas a esses materiais. As normas NBR ISO 10993-4: 2002 e NBR ISO 10993-1: 2003, por exemplo, descrevem a avaliação biológica dos dispositivos médico e odontológico, a categorização de dispositivos baseados na natureza e duração do seu contato com o corpo, e a seleção de testes adequados (INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION, 2011a, b). Há diferentes normas para cada tipo de material produzido. Aqueles à base de Ti estão na Tabela 1, onde cada especificação se aplica ao seu respectivo país de origem.

Tabela 1- Normatização para composição de Ti cp (graus 1, 2, 3, 4) e suas ligas

Especificações	País de origem
UNS	-
GB 3620	China
AECMA prEN-	Europa
AIR 9182	França
DIN-; WL-	Alemanha
JIS; JIS H-	Japão
OST-	Rússia
UNE 38-	Espanha
BS 2TA-; DTD-	Reino Unido
AMS-; ASME SB-; ASTM B-;	Estados Unidos
ASTM F-; AWS A5.16-, MILT-	

Fonte: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. (1998)

2.4. Composição de Ti cp

O Ti cp é dividido em quatro diferentes categorias, dependendo do grau de sua pureza. A partir das normas UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550 e UNS R50700, correspondentes aos Ti cp(s) de graus 1, 2, 3 e 4, respectivamente, e da ASTM, a descrição da composição química desses tipos de Ti pode ser visualizada na Tabela 2 (BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W., 1998).

Tabela 2- Composição química dos diferentes tipos de Ti cp

Designação (ASTM)	Composição química em % (m/m)				
	(ASTM e UNS R-)				
	C	Fe	N	O	H
Grau 1	0,10	0,20	0,03	0,18	0,015
Grau 2	0,10	0,30	0,03	0,25	0,015
Grau 3	0,10	0,30	0,05	0,35	0,015
Grau 4	0,10	0,50	0,05	0,40	0,015

Fonte: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. (1998)

Há, também, ligas de Ti de graus 7, 11 e 12, em que pequenas quantidades de outros elementos presentes são capazes de modificar algumas de suas propriedades. O Ti-0,2Pd, sendo de grau 7 e 11, de acordo com UNS R52400 e UNS R52250, respectivamente, tem 0,2 % (m/m) de Pd em sua composição química, o que permite a fácil soldagem e usinagem do material. E o Ti-0,3Mo-0,8Ni, de acordo com R53400, pode ser empregado em aços inoxidáveis (BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W., 1998).

A produção dos materiais à base de Ti tem um baixo custo de operação, e estes materiais possuem vida útil mais longa. A produção e avaliação do Ti cp seguem especificações padrão, como especificações americanas da ASTM (B 265, B 338 e B 367, para Ti de graus 1, 2, 3 e 4). Para algumas ligas de grau 7, 8, 11 e 12, outras especificações da ASTM no que diz respeito à resistência contra a corrosão são utilizadas. Algumas das propriedades do Ti cp de diferentes graus, bem como das principais ligas de Ti utilizadas como biomateriais, podem ser visualizadas na Tabela 3 (DONACHIE, M. J. Jr., 2004a, b).

Tabela 3- Propriedades mecânicas de Ti cp e suas ligas à temperatura ambiente

Designação	Módulo de elasticidade		Módulo de compressão		Módulo de cisalhamento	
	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi
ASTM Grau 1	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 2	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 3	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 4	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 7	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 11	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5
ASTM Grau 12	103-107	15-15,5	110	16,0	45	6,5

Fonte: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. (1998)

Atualmente, as ligas de Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Zr, Ti-Hf são candidatas promissoras a serem aplicadas nas duas grandes áreas da saúde, a biomédica e a odontológica, devido à ausência de elementos tóxicos quando comparadas às ligas de Ti-6Al-4V. (MARECI et al., 2009). Esta liga contém elementos Al e V, muito tóxicos ao organismo humano, podendo causar efeitos locais e sistêmicos, o que contraria uma das verdadeiras funções de um biomaterial (ser biocompatível e biofuncional com o organismo hospedeiro). A liberação de Al 6% (m/m) pela corrente sanguínea, em decorrência de uma degradação do biomaterial utilizado, pode causar desordens neurológicas e mau funcionamento dos pulmões. E os íons V 4 % (m/m) podem inibir a proliferação celular (MORAES, L. S. de.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N., 2007).

2.5. Passivação: formação do filme protetor na superfície metálica

A passivação está relacionada à corrosão de diversos materiais metálicos, como inibição da cinética de dissolução metálica e a estabilidade termodinâmica dos filmes de óxidos formados. A fina camada de óxido sobre a superfície metálica formada espontaneamente, quando em contato com o ambiente, não passa de poucos nanômetros, agindo como uma barreira à reatividade entre a superfície metálica e o meio agressivo. A passividade depende fortemente da natureza do metal, sua composição e estrutura cristalina, como também da composição da fase líquida ou gasosa, da quantidade e natureza dos íons presentes e do pH da solução (MOTTA, H. N. da., 2005). O filme passivo que se forma espontaneamente nos materiais à base de Ti

consiste principalmente em TiO_2 . Ele é formado logo quando esses materiais entram em contato com o fluido corpóreo, protegendo o dispositivo contra efeitos de corrosão, e que são acentuados pelos íons agressivos presentes no organismo que aceleram o processo corrosivo (GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C., 1999).

O TiO_2 é um dos óxidos mais estáveis do elemento de Ti. O Ti existe em vários estados de oxidação, e o elemento O é extremamente solúvel em sua estrutura metálica. Por isso, é possível se obter uma grande quantidade de óxidos de Ti. Esse metal é capaz de absorver em seu retículo cristalino até 40 % de oxigênio atômico, sendo as fases dessa estrutura as do tipo TiO_x (BRAGA, F. J. C., 2007).

O Ti é recoberto por esse filme fino de TiO_2 devido à sua elevada afinidade com o oxigênio, e a anodização é um processo eletroquímico utilizado para aumentar a espessura dessa camada. A formação de uma camada interna do filme em elevados potenciais é decorrente da migração de íons O^{2-} pelo meio, em direção à interface metal/solução. O filme pode ser dividido em duas camadas: uma correspondente à camada interna formada por cristais de anatásio, e outra correspondente à camada externa amorfa. Há transição de cristalinidade entre essas duas camadas. Além da espessura do óxido, como mencionado anteriormente, a morfologia da superfície influencia a interação do metal, como, por exemplo, o implante com o meio (SANTOS JUNIOR, E., 2005). Os óxidos de Ti podem ter comportamento semicondutor, inalterados com o fluxo de corrente, pois os números de transferência de íons são zero. No entanto, como os íons movem-se em altos campos elétricos, os filmes de óxidos com íons móveis são semicondutores não-ideais. Os filmes passivos, muitas vezes, mostram outros desvios consideráveis em relação ao comportamento semicondutor não-ideal, possuindo uma espessura pequena (nm), e uma estrutura cristalina não-ideal, ou seja, uma estrutura amorfa ou defeituosa (MOTTA, H. N. da., 2005).

Essa camada de óxido é responsável pela interação implante/tecido, auxiliando, também, na osseointegração. As propriedades de superfície do material afetam consideravelmente a adsorção iônica, absorção de proteínas e interação osso/biomaterial. Esse filme protegerá o metal contra ataques químicos, o que inclui agressão dos fluidos biológicos. Por isso, as propriedades do óxido de Ti são tão importantes quanto as do metal (FALCO, L. A., 2010).

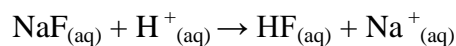
2.6. Influência do sistema biológico no comportamento eletroquímico dos materiais à base de Ti

A presença, também, de íons Cl^- , Na^+ , HCO_3^- nos fluidos celulares e sanguíneos, em contato com o implante metálico, pode promover a atuação de mecanismos de corrosão do metal. As consequências são, além da corrosão, a diminuição da vida útil do material e/ou sua perda, e efeitos indesejáveis provocados pela liberação de produtos de corrosão para os tecidos (FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N., 2005). Em meios agressivos contendo íons F^- , por exemplo, deve-se realizar uma avaliação do grau de resistência à corrosão das ligas, pois uma concentração elevada desses íons influenciaria de forma nociva a resistência à corrosão das ligas de titânio. Se o meio for ácido e contiver apreciável quantidade de íons F^- , isto levará à formação de ácido fluorídrico, sendo que, se essa concentração ultrapassar 30 ppm, o filme passivo que se formará sobre o filme será destruído, bem como as propriedades mecânicas dele. Ligas de titânio contendo outros elementos em sua composição têm sua resistência à corrosão provocada pelo flúor aumentada (KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N., 2008).

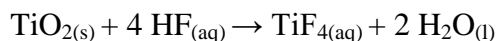
2.6.1. Processo de corrosão

Uma das interações entre o material metálico e o meio ambiente circundante é a degradação desse material por reações eletroquímicas, chamada de corrosão. Os íons F^- , que são conhecidos por causarem corrosão no Ti, estão presentes nos produtos de higiene oral, na forma de NaF, em concentrações que variam de 0,1 % (1.000 ppm) a 1 % (10.000 ppm). Além de causar a corrosão do material, os íons F^- podem causar rugosidade do Ti cp, das ligas de NiTi e Ti-6Al-4V. Os produtos de higiene oral mais estudados e que contêm NaF em sua composição são os dentifrícios e o géis dentais. A corrosão é um dos principais parâmetros que determinam a biocompatibilidade de um metal para uso odontológico. Em meios fluoretados ocorre a liberação acelerada de íons metálicos, que é aumentada em pHs baixos. Os íons F^- podem reagir com a superfície do metal, formando complexos solúveis com Ti derivado da camada de óxido, o que aumenta a corrosão do biomaterial (FERNANDES FILHO, R. B., 2008).

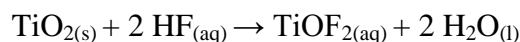
Em pHs muito baixos, a probabilidade de se formar íons complexos de Ti é maior, dada a reação entre o NaF e íons H^+ :



O ácido fluorídrico reagirá, então, com o filme passivo, TiO_2 , formando-se compostos solúveis no meio:

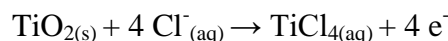


ou



A formação dos complexos TiF_4 e TiOF_2 é decorrente, então, da corrosão do Ti, aumentada em meios ácidos, causando a dissolução do filme de óxido. E em meios neutros, a presença dos íons F^- não impedirá a formação do filme, mas sim, influenciará algumas de suas propriedades protetoras (AL-MAYOUF et al., 2004).

Em meios contendo íons Cl^- , os mesmos processos de formação de um composto solúvel e dissolução do filme ocorrem:



Novamente, há a formação de TiCl_4 e a consequente dissolução do filme $\text{TiO}_{2(\text{s})}$ (GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C., 1999).

2.7. Mo e suas propriedades

O Mo é um elemento essencial à vida humana. Ele é, também, muito utilizado na indústria. Para uma boa aplicabilidade desse material, é preciso conhecer algumas de suas propriedades químicas. Esse elemento tem seis elétrons de valência e nove orbitais atômicos. Possui moderada eletronegatividade e, conseqüentemente, todos os seis elétrons de valência estão dispostos a formar ligações químicas. O metal possui a habilidade de existir em diferentes estados de oxidação, como Mo^{4+} , Mo^{5+} e Mo^{6+} . Há uma maior propensão do elemento em formar ligações Mo-Mo quando estão em estados de oxidação menores. Portanto, o dióxido de Mo mais estável é o MoO_2 , o qual é praticamente inerte e insolúvel em água e em meios alcalinos. Esse dióxido forma soluções sólidas com outros tipos de dióxidos, incluindo o TiO_2 , NbO_2 e VO_2 (BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. 1994 b,c).

2.8. Avaliação do comportamento eletroquímico dos biomateriais

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação de oxidação. Os elétrons que carregam eletricamente o metal criam um campo elétrico dentro da solução, ficando os íons carregados positivamente, retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após certo tempo, estabelece-se um estado de equilíbrio, formando-se uma dupla camada elétrica. E o metal que forma essa dupla elétrica é chamado de eletrodo. Na interface metal/solução há uma distribuição de cargas elétricas, obtendo-se uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Mede-se, portanto, uma diferença de potencial relativa em relação a um eletrodo de referência. O eletrodo de referência padrão tem potencial zero, e todas as medidas de potencial se dão em relação a ele. O potencial de eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário quanto secundário, é designado como potencial de eletrodo. A única função do eletrodo de referência, em qualquer sistema eletroquímico, é a de fornecer um potencial elétrico fixo e definido. Eletrodos de referência ideais devem ser idealmente não polarizados, ou seja, devem manter seu potencial, independente da corrente que passe por eles. Na prática, isto não acontece porque, se houver fluxo de uma corrente relativamente grande em uma mesma direção por um certo tempo, as atividades mudam, e isso mudará o potencial (SILVA JUNIOR, A. I. da; ARAÚJO FILHO, H. da C., 2000).

Ao se adicionar o metal em uma solução eletrolítica, inicia-se a troca contínua de íons metálicos entre a fase aquosa e a fase cristalina. À medida que os íons do metal são dissolvidos na solução, carregando-a positivamente, cresce no metal uma carga negativa, devido ao excesso de elétrons deixados no metal. Há a formação de uma diferença de potencial na interface metal-solução, crescendo até que se atinja um valor no qual a variação da energia de troca de íons entre metal e solução seja nula. O equilíbrio termodinâmico é alcançado, e o potencial estável é denominado potencial de equilíbrio termodinâmico do metal no meio. A energia livre de um sistema eletroquímico varia com a concentração iônica na solução, bem como o potencial de eletrodo. A equação de Nerst, portanto, pode ser aplicada para potenciais de eletrodo quando o equilíbrio para a reação é verificada, como demonstrada pela **Equação 1**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{S_o}{S_R} \right) \quad \text{Equação 1}$$

E é o potencial observado, E° o potencial-padrão, R a constante dos gases ideais, F a constante de Faraday, T a temperatura ambiente, n o número de elétrons envolvidos, S_o a concentração da espécie oxidada, e S_R a concentração da espécie reduzida (ALBERTI, E. L., 2004).

A diferença de E entre o anodo e o catodo representa a força motriz para a corrosão, e, portanto, a velocidade com que esta ocorre. A proporção com que as reações eletroquímicas se dão é determinada por vários fatores do meio reacional, portanto, E de eletrodo é influenciado pelo metal, pela concentração do íon metálico e pela temperatura do meio (MUNGER, C. G., 1999).

A velocidade do processo de corrosão pode ser medida por meio da corrente anódica, que é proporcional aos íons metálicos que deixam a superfície para serem transportados para a solução. A velocidade de corrosão por unidade de área é chamada de densidade de corrente, expressa em miliampères (mA) ou em microampères (μ A) por unidade de área (cm^2). As velocidades das reações anódica e catódica se devem a processos de transferência de carga, e o comportamento de um metal com relação à corrosão em um determinado eletrólito é representado por um diagrama de potencial *versus* corrente (VIDELA, H. A., 2003).

O comportamento das ligas de Ti, em meios que simulam o meio fisiológico, frente à resistência à corrosão, dissolução do metal e/ou liga metálica, oxidação do meio aquoso, formação de óxido na superfície do metal e/ou liga metálica, pode ser estudado por meio de ensaios eletroquímicos, sendo um deles o potencial de circuito aberto com o tempo (ROBIN, A.; MEIRELIS, J. P. 2007). Para se estudar a influência dos elementos presentes nas ligas de Ti em relação à resistência do filme passivo à corrosão nos meios biológicos são utilizadas, também, a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C., 1999).

2.8.1. Potencial de circuito aberto com o tempo

Quando se mede o potencial de corrosão a circuito aberto (E) em função do tempo (t) para ligas resistentes à corrosão, como aços inoxidáveis e ligas de titânio em meios contendo quantidade apreciável de sais, observa-se o chamado enobrecimento do potencial de corrosão. O enobrecimento consiste em um deslocamento de E para valores mais positivos (nobres) após tempos variáveis de imersão do metal na água, na combinação de determinados valores de pH e níveis de oxigênio dissolvido na interface

metal/solução. O aumento de E pode alcançar centenas de milivolts, e a consequência desse enobrecimento sobre a corrosão localizada é observada pela curva anódica do metal (VIDELA, H. A., 2003). Se a solução contiver os mesmos íons do metal, estes tenderão a se depositar na superfície do metal, e esta terá um valor de E mais positivo do que a solução. Os íons dos metais menos nobres tenderão, portanto, a passar para a solução, adquirindo $E_{(s)}$ mais negativos em relação à solução (ALBERTI, E. L., 2004).

A curva obtida a partir de E vs. t pode ser ilustrada pela **Figura 1**. O aumento de E é atribuído ao crescimento de filme superficial, indicando um comportamento relativamente nobre da liga metálica utilizada. A resistência à corrosão da liga pode ser interpretada como o resultado da interação do eletrólito com uma superfície coberta por um filme de óxidos e/ou hidróxidos, com certa descontinuidade da superfície (DUTRA et al., 2002).

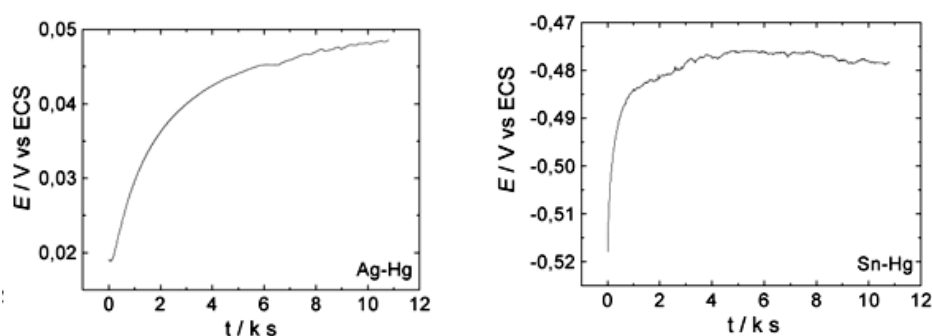


Figura 1- Curvas de potencial de circuito aberto (E) com o tempo (t) obtidas para as ligas Ag-Hg e Sn-Hg em solução aerada de NaCl 0,9%

Fonte: ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C.; BRETT, C. M. A. (2001).

O aumento de E observado após a imersão das ligas em solução de NaCl, atingindo uma região de estabilidade do potencial, indica a formação de um filme protetor sobre a superfície metálica, o que favorece a esses materiais boa resistência à corrosão e grande estabilidade em meios agressivos (ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C.; BRETT, C. M. A., 2001).

A curva respectiva à corrosão generalizada tem como característica um aumento do potencial eletroquímico até certo tempo, quando este, então, começa a quase não variar mais. Esse tipo de curva pode ser observado em (c), na **Figura 2**. A curva obtida para a corrosão do tipo pite é verificada em (b), em que há bruscas oscilações dos valores de E . Em (a), a diminuição de E , seguida de uma variação mínima, mantendo-se quase estável, pode ser observada para o filme inalterado.

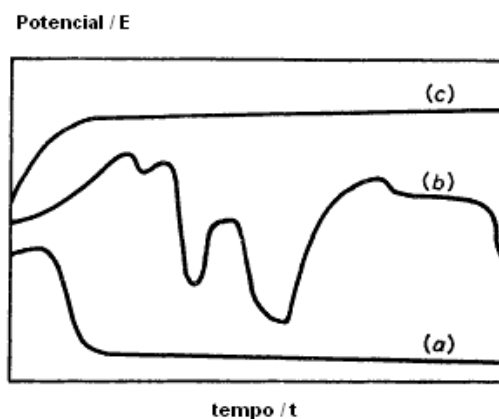


Figura 2- Curvas correspondentes a diferentes tipos de corrosão: (a) corrosão generalizada; (b) corrosão do tipo pite; (c) filme inalterado

Fonte: HOAR, T. P; MEARS, D. C. (1966)

2.8.2. Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica que aplica um E ente dois eletrodos, um de trabalho e outro de referência, variando-se a uma velocidade constante em função de t , registrando-se simultaneamente o E e a corrente. Uma curva de corrente vs. E é obtida, chamada de voltamograma, e informações qualitativas e quantitativas podem ser verificadas. O eletrodo de trabalho se polarizará, ou seja, assumirá o E aplicado a ele, e o eletrodo de referência, por possuir grande área, não se polarizará e manterá seu E constante. Há três processos de transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo que podem ocorrer durante a aplicação do potencial: a difusão; a migração de partículas carregadas em um campo elétrico, minimizando-se ao se adicionar um eletrólito inerte (eletrólito de suporte) à solução; e a convecção, processo mecânico que ocorre devido à movimentação da solução (quando se usa agitador e barra magnéticos, por exemplo), podendo-se evitá-lo permanecendo a solução em repouso (ALEIXO, L. M., 2011).

O voltamograma cíclico obtido após a leitura da corrente resultante pode ser representado pela **Figura 3**. Quando E do eletrodo atinge valores mais negativos, as espécies oxidadas começam a se reduzir em sua superfície. Na medida em que E avança, mais espécies são reduzidas por unidade de tempo, aumentando-se exponencialmente a corrente. Ao se observar E suficientemente negativo, o valor da corrente é máxima, i_p , sendo chamada de corrente limite, e toda espécie oxidada é reduzida, alcançando um patamar no voltamograma (PEREIRA, F. F., 2003).

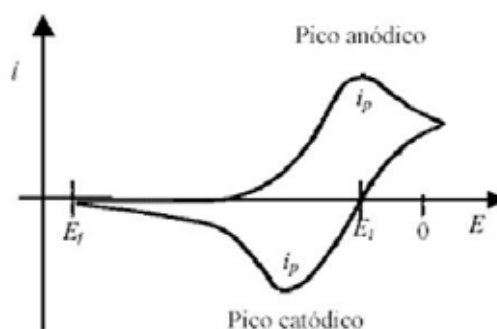


Figura 3- Voltamograma cíclico contendo um pico catódico, referente a uma corrente negativa, e um pico anódico, referente a uma corrente positiva

Fonte: PEREIRA, F. F. (2003)

2.8.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica utilizada extensivamente em ligas de Ti é uma técnica que avalia a relação entre o potencial eletroquímico e as características do óxido passivo formado na superfície dessas ligas (GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C., 1999). A impedância, Z , medida em ohms, é definida como a resposta de um circuito elétrico a uma corrente ou tensão alternada, em função da frequência (RAMIRES, I. 2002). Há uma forte dependência entre os valores de Z e a concentração dos eletrólitos presentes no meio aquoso simulando o meio fisiológico (KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N. S., 2008).

Os dados de Z são representados em diagramas de Bode, que possui valores de amplitude e ângulos de fase, ϕ , visualizados como módulo do logaritmo de Z ($|\log Z_{\text{mod}}|$) e ϕ em função do logaritmo da frequência ($|\log f|$). A vantagem de se construir o diagrama de Bode é que os valores de todas as frequências medidas são mostrados e que um amplo intervalo dos valores de Z pode ser exibido. A dependência de f com ϕ é utilizada para identificar os valores dos parâmetros eletroquímicos no circuito elétrico equivalente (MARECI et al., 2009). Os espectros de impedância podem ser observados na **Figura 4**, como diagrama de Bode, a determinado E aplicado na região do potencial de corrosão, sendo ϕ o ângulo de fase, $|Z|$ o módulo de impedância e f a frequência em Hertz.

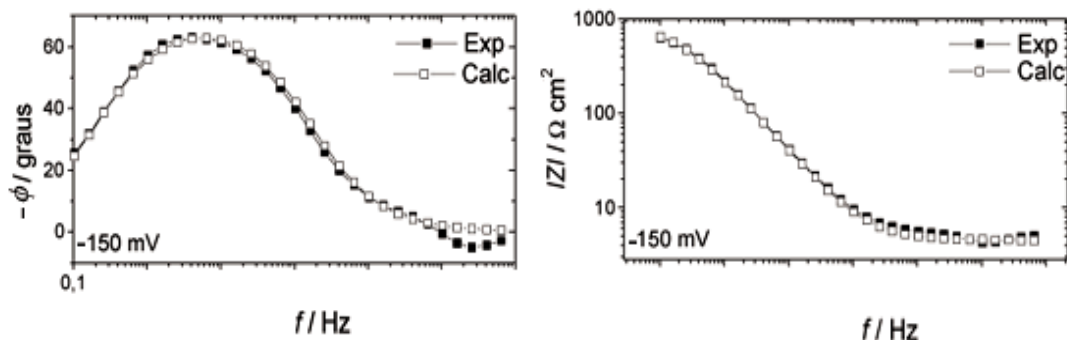


Figura 4- Diagrama de Bode: espectros de impedância para a liga de Ag-Cu após imersão em NaCl 0,9% a diferentes potenciais aplicados na região do potencial de corrosão

Fonte: ACCIARI, H. A.; GUASTADI, A. C.; BRETT, C. M. A. (2001)

Segundo González, Mirza Rosca e Souto (2001), íons agressivos, que entram em contato com o filme protetor formado sobre a superfície metálica, provocam um processo corrosivo no sistema em avaliação, o que pode ser comprovado, portanto, por arcos capacitivos com constantes de tempo em outro tipo de diagrama de Z, neste caso, no diagrama de Nyquist, exemplificado na **Figura 5**.

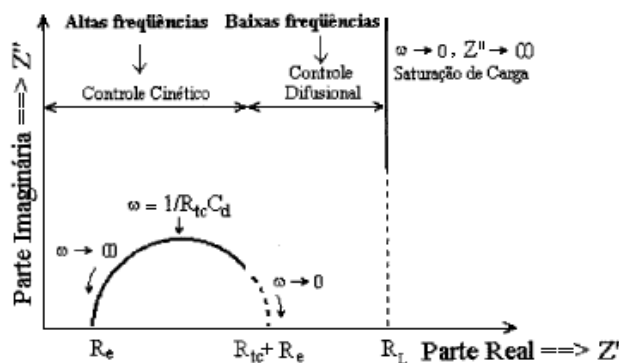


Figura 5- Diagrama de Nyquist para um filme fino

Fonte: GIROTTO, E. M.; PAOLI, M-A. de. (1999)

O diagrama de Nyquist mostra as medidas de Z, observando-se os valores da parte imaginária da impedância, Z'' (que correspondem a valores de reatância indutiva ou capacitiva), em função dos valores da parte real, Z' (que correspondem a valores de resistência). As regiões de alta frequência, $\geq 10^4$ Hz, são de regiões onde os processos são controlados pela cinética das reações, e as regiões de baixa frequência, $< 10^{-1}$ Hz, são regiões onde os processos são controlados pelo transporte de massa. Esse diagrama apresenta um semicírculo: na região de elevadas frequências são obtidos os valores de R_e ou R_s , R_{tc} e C_d , correspondentes, respectivamente, às resistências do eletrólito ou da solução, de transferência de carga à interface filme/solução, e da capacidade da dupla

camada resultante do acúmulo de cargas na interface; e a resistência do filme é verificada nas regiões de baixa frequência (GIROTTI, E. M.; PAOLI, M-A. de., 1999).

2.9. Identificação da composição do filme protetor

Para se avaliar química e estruturalmente as superfícies das ligas de Ti, são utilizadas técnicas como microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (RAMIRES, I; GUASTALDI, A. C., 2002), (FREITAS, G. C. S., 2007). O filme de óxido protetor será formado espontaneamente sobre a superfície desses materiais.

2.9.1. Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica é utilizada para se obter imagens topográficas de superfícies e para se estudar a condutividade eletrônica, a atividade química e catalítica de um substrato, e atualmente, ela já foi empregada na detecção de precursores de corrosão e de sítios ativos em superfícies oxidadas, além da análise da permeação e transporte através de filmes finos e membranas. (FREITAS, G. C. S. DE., 2007).

Após um feixe de elétrons atingirem a amostra, suas interações com a superfície varrida são classificadas em dois grupos: no primeiro, que é a interação elástica, os elétrons do feixe retêm toda a sua energia, sendo posteriormente emitidos (elétrons retroemitidos ou primários); no segundo, que é a interação inelástica, os elétrons do feixe colidem com os elétrons dos átomos da amostra e perdem certa quantidade de energia para esses átomos, energia que promoverá a ionização dos elétrons da amostra. Os elétrons de baixa energia, que seria menor do que 50 eV, são emitidos como parte da ionização e são chamados de elétrons secundários. Geralmente, tanto os elétrons secundários, retroemitidos e transmitidos, são utilizados para a visualização da amostra. As imagens tridimensionais da amostra podem ser observadas, portanto, a partir da irradiação desta com a emissão de um fino feixe de elétrons primários, e as superfícies finas seriam atravessadas pelo feixe de elétrons. A imagem formada seria composta pelo sinal de elétrons secundários emitidos pela superfície fina da amostra e pela superfície do suporte onde ela foi fixada. No entanto, uma alta voltagem aceleradora alta demais poderia fazer com que o feixe de elétrons primários penetrasse profundamente, abaixo da superfície, aumentando a zona de excitação

primária em profundidade e diâmetro, acarretando numa perda de detalhes estruturais da superfície da amostra, no aparecimento de rachaduras em sua superfície, e/ou o no aquecimento de amostras delicadas. A voltagem deve ser, portanto, controlada pelo operador. Com isso, a microscopia eletrônica de varredura se tornou uma ferramenta fundamental do que diz respeito à análise de microestruturas, localização e identificação de constituintes químicos em amostras bióticas e abióticas (RAMIRES, I., 1998).

A microestrutura da liga de Ti-15Mo, obtida a partir da visualização de sua superfície ao microscópio eletrônico de varredura, é exemplificada na **Figura 6**.

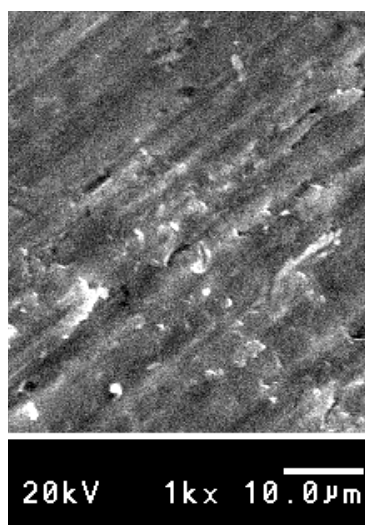


Figura 6- Micrografia para a liga de Ti-15Mo em NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

A partir dela, observou-se que não ocorreu a corrosão por pite, forma de corrosão mais agressiva que se tem quando a superfície metálica é exposta a um meio muito agressivo, capaz de modificar física e quimicamente essa superfície. Neste caso, a agressividade do meio provém dos íons fluoreto, que podem quebrar o filme passivo formado sobre o material. A formação de buracos nesta superfície indica a existência da corrosão por pite, que é confirmada também por meio da técnica de voltametria cíclica.

2.9.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é baseada na análise de elétrons emitidos de um determinado nível eletrônico (os fotoelétrons), pois ocorre uma excitação dos átomos pela incidência de raios X sobre a amostra. O processo de fotoemissão é dado pela probabilidade de transição de um elétron no estado inicial (nível eletrônico) para o estado final (fora da superfície), podendo ser calculado a partir da regra de Fermi. A energia cinética do fotoelétron é dada pela Equação 2:

$$E_K(nlj) = h\nu - E_B(nlj) - \phi' \quad \text{Equação 2}$$

$h\nu$ é a energia do feixe de raio X, E_B a energia de ligação necessária para arrancar um elétron de certo nível com número quântico principal n , momento angular orbital l , momento angular total j . E a função de trabalho do material, ϕ' , está relacionada com a energia perdida pelo elétron ao escapar da superfície. Se a energia do feixe incidente for bem determinada, obtém-se o espectro característico do material ao se medir a energia cinética do elétron emitido, indicando todos os elementos contidos na superfície e em quais estados químicos se encontram. Logo, a função de trabalho é estimada ao se medir o deslocamento na energia dos picos com base nos valores conhecidos, sabendo-se que o deslocamento desses picos também pode ser causado pela formação de uma ligação química entre elementos diferentes. Analisando-se a intensidade dos picos, consegue-se, também, obter a concentração relativa de cada elemento presente na superfície da amostra. Normalmente, a geração do feixe de raios X é feita a partir de uma fonte convencional, no qual os raios X são obtidos a partir da colisão de elétrons, produzidos por emissão termoiônica, em um alvo determinado. Essa colisão arranca elétrons de níveis internos dos átomos presentes no alvo, o que causa uma transição de elétrons de níveis superiores, provocando a emissão de radiação, e a energia do feixe dependerá do alvo utilizado (COTTA, A. A. C., 2010).

No caso das ligas de Ti, o objetivo desta técnica é estudar a composição dos óxidos formados antes e após a aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica (RAMIRES, I; GUASTALDI, A. C., 2002).

A **Figura 7** mostra um espectro de fotoelétrons excitados por raios X de alta resolução para a liga de Ti-6Al-4V, para a região do pico de Ti 2p.

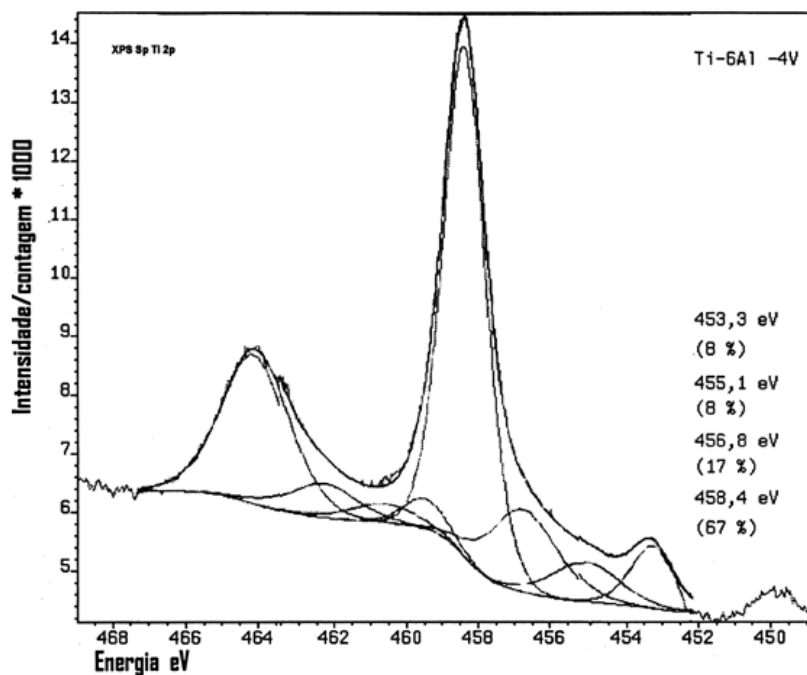


Figura 7- XPS de alta resolução para o pico Ti 2p da liga de Ti-6Al-4V

Fonte: RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. C. (2002)

2.10. Motivo de se avaliar o processo corrosivo das ligas de Ti em meio agressivo

Sabendo-se do processo corrosivo do Ti na presença de íons F^- , que pode causar alterações na superfície do biomaterial e afetar a biocompatibilidade e biofuncionalidade do material em relação ao organismo no qual ele é inserido, uma avaliação do comportamento eletroquímico e resistência à corrosão das ligas de Ti é apropriada à aplicação do materiais à base de Ti nas áreas odontológica e biomédica, como em implantes dentários e próteses ortopédicas.

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo em meios contendo íons Cl^- e F^- , comparando-se os resultados com o Ti- α , uma vez que é comum na sociedade moderna o uso de dentifrícios contendo concentrações de íons F^- (1450 ppm) e o consumo de água fluoretada (a concentração de íons F^- deve estar entre 0,6 e 0,8 ppm, de acordo com a OMS) para a prevenção de cáries, como também a presença natural de íons Cl^- no organismo e na maioria dos alimentos ingeridos pelo homem.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Houve a preparação das soluções eletrolíticas simulando o meio corpóreo e a utilização de técnicas eletroquímicas para a avaliação do comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo, Ti cp e Mo metálico, bem como a identificação da composição do filme de óxido formado espontaneamente (espontaneidade na reação) em suas superfícies após serem imersas nas diferentes soluções, observando-se alguma alteração nessas superfícies.

O sistema de descarte dos resíduos obtidos ao final das análises é descrito no **Apêndice A**.

4.1. Materiais e equipamentos

Os materiais utilizados foram:

- Vidrarias de uso comum em laboratório como béqueres de 125 mL e balões volumétricos de 1000 mL;

- Células eletroquímicas constituídas por três eletrodos: de referência (eletrodo de calomelano saturado), de trabalho e o auxiliar ou contra-eletrodo (eletrodo de carbono);

- Na_2SO_4 , P.M. = 142,04 (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México);

- KCl, P.M. = 74,55 (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México);

- NaCl, P.M. = 58,44 (Mallinckrodt Baker, Xalostoc, México);

- $\text{Ca}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.M. = 147,01 (Mallinckrodt Baker, Phillipburg, USA);

- NaF, P.M. = 41,99 (Labsynth Produtos para Laboratório Ltda., Diadema, Brasil);

- Corpos-de-prova: ligas de Ti-Mo contendo 6, 10 e 15% de Mo (m/m), de dimensões iguais a 3 cm de comprimento x 1 cm de espessura; Ti cp (Ti comercialmente puro), de dimensões iguais a 1 cm de diâmetro x 0,5 cm de espessura; Mo metálico, de dimensões iguais a 3 cm de comprimento x 1 cm de espessura.

- Lixas de granulação de 1200 mesh.

- Água destilada e deionizada (Milli-Q[®]);

- Pisseta;

- Espátula;

- Dentifrícios (Sensodyne, Colgate e Oral B) utilizados somente como referência para estudo, contendo eles 1450 ppm de íons flúor.

Os equipamentos utilizados foram:

- Balança Analítica Eletrônica Digital (QUIMIS LÍQUIDO 500L210C);
- Potenciostato/Galvanostato: Solartron Electrochemical Interface, modelo SI 1287 e Solartron Instruments HF Frequency Response Analyser, modelo SI 1255, conectados ao microcomputador LG 710 E com Windows XP, utilizando-se os Softwares ZView e CorrView Versão 3.0, localizados no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM, modelo T-330 A, localizado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara;
- Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X UNI-SPECS UHV, localizado no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. A linha de Mg usada foi de hn igual a 1253,6 eV. A energia do analisador de espectros foi criada a 10 eV. A composição da camada superficial (3 nm) foi determinada com uma precisão de $\pm 10 \%$, e o erro das posições de pico foi de $\pm 0,1$ eV.

4.2. Procedimento experimental

As ligas de Ti-Mo utilizadas aqui com diferentes proporções de Mo foram preparadas como descrito na literatura (OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C., 2009). O comportamento eletroquímico dos corpos-de-prova (Ti cp, suas ligas e Mo metálico) foi analisado por meio de técnicas eletroquímicas, e o mesmo tipo de célula eletroquímica foi utilizado em todas as medidas. Os experimentos foram realizados em temperatura igual a 25 °C e em pH aproximadamente 7,0.

Para as técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto com o tempo, de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizou-se o potenciostato/galvanostato Solartron Electrochemical Interface e Solartron Instruments HF Frequency Response Analyser.

Após o estudo do comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo e Ti cp em meios simulando o meio fisiológico (presença de íons Cl⁻ e F⁻), a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a observação de alguma alteração nas superfícies das amostras. Um teste comparativo entre o Mo metálico, o Ti cp e a liga de Ti-Mo foi realizado, aplicando-se as três técnicas eletroquímicas utilizadas anteriormente para a comprovação da influência do Mo no comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo.

4.2.1. Preparação das soluções eletrolíticas

Os sais Na_2SO_4 , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl e NaF foram pesados em balança analítica, dissolvidos em água Milli- Q[®], em balão volumétrico de 1 L. Cada um deles simulou um determinado meio biológico, nas seguintes concentrações mencionadas na **Tabela 4**, algumas das quais foram baseadas em concentrações estudadas na literatura, e a concentração igual a $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ para a solução de NaF foi escolhida para simular as concentrações de íons F^- presentes nos dentífrícios utilizados em geral (concentração de 1450 ppm).

Tabela 4- Soluções eletrolíticas contendo sais dissolvidos em 1 L de água Milli- Q[®]

Solução eletrolítica (mol L^{-1})	Sais contidos na solução			
	Sal	Concentração		
		Medida (g)	Calculada (g) (literatura)	Erro experimental (%)
Na_2SO_4 0,15	Na_2SO_4	21,3195	21,3000	0,0916
Ringer 0,15	NaCl	8,6170	8,6100	0,0813
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4951	0,4900	1,0401
	KCl	0,3036	0,3000	1,2000
Ringer 0,15 mais NaF 0,036	NaCl	8,6105	8,6100	0,0058
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5142	0,4900	4,9388
	KCl	0,3041	0,3000	1,3667
	NaF	0,0371	0,0357	3,9216
NaF 0,036	NaF	0,0365	0,0357	2,2409

Fonte: Autora (2012)

4.2.2. Comportamento eletroquímico

Em todas as medidas realizadas, o eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência.

Todos os corpos-de-prova foram polidos. O polimento foi realizado com lixas de granulação 1200 mesh. Um volume de 80 mL de cada solução eletrolítica foi adicionado a uma célula eletroquímica, e o Ti cp, as ligas de Ti-Mo e o Mo metálico foram mantidos em contato com a respectiva solução.

4.2.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo para os corpos-de-prova

O potencial de circuito aberto com o tempo foi analisado durante 1 h para todos os corpos-de-prova, e durante 360 h para a liga de Ti-15Mo, comparando-se o perfil das curvas, e observando-se a reprodutibilidade das análises, repetindo-se três vezes cada uma. As soluções foram mantidas em estado estacionário (repouso) para manter as mesmas condições experimentais na superfície metálica e, assim, evitar alterações dos resultados originados de uma possível modificação da região de formação e crescimento do filme de óxido.

4.2.2.2. Voltametria cíclica para os corpos-de-prova

Um potencial inicial catódico de -0,8 V, situado na região de desprendimento de hidrogênio, foi aplicado em todos os corpos-de-prova, iniciando-se uma varredura de potencial no sentido catódico para anódico, até 8,0 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Uma varredura inversa foi feita, a partir de 8,0 V, até se voltar ao potencial inicial. A reprodutibilidade das análises foi observada, repetindo-se três vezes cada uma. As soluções foram mantidas em estado estacionário (repouso) para manter as mesmas condições experimentais na superfície metálica.

4.2.2.3. Comportamento linear dos voltamogramas obtidos a partir da voltametria cíclica

Para se estudar a dependência dos valores de densidade de corrente com a velocidade de varredura, voltametrias cíclicas foram realizadas para a liga de Ti-15Mo, sob diferentes velocidades, iguais a 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹, observando-se a reprodutibilidade das análises, repetindo-se três vezes cada uma.

4.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura para análise estrutural dos corpos-de-prova

Após a aplicação da técnica de voltametria cíclica em velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} , as ligas de Ti-Mo foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Uma amostra de Ti polida foi utilizada como referência, observando-se se houve ou não alguma alteração na superfície de cada amostra.

4.2.2.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica para análise do comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo

As ligas de Ti-Mo foram imersas nas soluções teste e as análises foram realizadas em diferentes intervalos de tempo (1, 24, 48, 72, 168, 240 e 360 h). O estudo foi realizado em uma amplitude de corrente igual a 10 mV, faixa de frequência entre 0,01 e 100.000 Hz, em intervalos de 10 pontos, observando-se a reprodutibilidade delas, repetindo-se três vezes cada análise.

O Mo metálico também foi imerso nas mesmas soluções, durante 1 h, sob amplitude de corrente igual a 10 mV, faixa de frequência entre 0,01 e 100.000 Hz, em intervalos de 10 pontos, repetindo-se três vezes cada análise, garantindo-se a reprodutibilidade delas.

4.2.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Após 360 h, as amostras foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, observando-se possíveis alterações nas estruturas químicas das superfícies das ligas de Ti-Mo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e suas respectivas discussões são relatados a seguir, devidamente analisados com base literária.

5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo: comportamento eletroquímico

A partir de diferentes técnicas eletroquímicas, várias informações a respeito dos materiais podem ser obtidas, tais como resistência ou não à corrosão, formação, estabilidade e dissolução de filmes passivos. Um experimento típico para o estudo da estabilidade metálica consiste na medida de seu potencial de circuito aberto, E . Através deste processo espontâneo pode-se conhecer e comparar a magnitude da diferença de potencial, E , e t necessários para sua estabilização. O efeito destes componentes no comportamento da liga imersas em diferentes tipos de soluções é deslocar E para valores mais positivos, induzindo-a à passivação espontânea por formação de um óxido protetor de TiO_2 em sua superfície. Este filme confere uma elevada estabilidade e resistência à corrosão para esta liga (OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C., 2009).

As curvas obtidas para a variação de E vs. t nas diferentes ligas de Ti-Mo e Ti cp, em diferentes soluções, podem ser observadas nas **Figuras 8, 9, 10 e 11**.

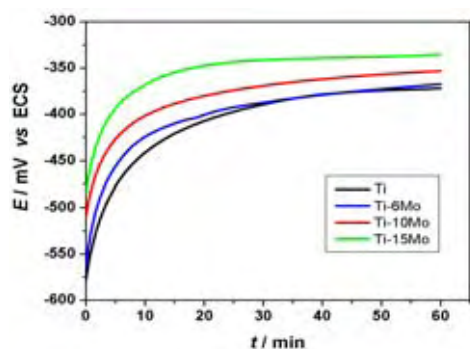


Figura 8- Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

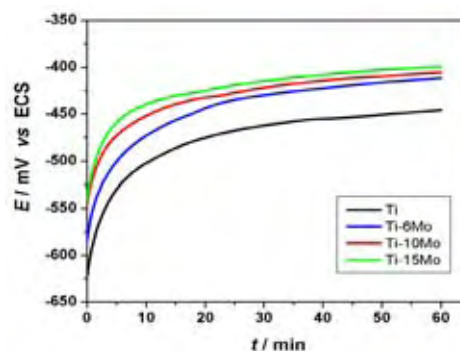


Figura 9- Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

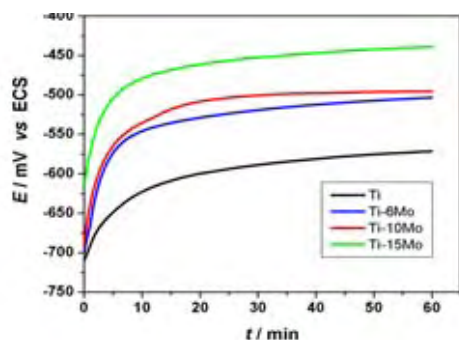


Figura 10- Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

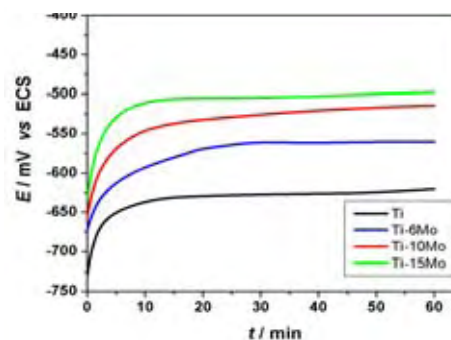


Figura 11- Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para as ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

A presença de Mo nas ligas de Ti aumentou a resistência à corrosão dessas ligas, observando-se, portanto, que os valores de E foram menos negativos quanto maior era a concentração de Mo. Para as ligas de Ti-15Mo, os valores de E variaram de -350 mV a -500 mV nas diferentes soluções. Já para as ligas de Ti-10Mo, os valores variaram de -370 a -520 mV. Para as ligas de Ti-6Mo, os valores variaram de -375 a -565 mV. E para as amostras de Ti cp, os valores variaram de -378 a -625 mV. Este mesmo comportamento foi verificado por Oliveira e Guastaldi (2009), que utilizaram ligas de Ti-Mo contendo diferentes concentrações de Mo e observaram seu comportamento eletroquímico em soluções semelhantes, simulando o meio fisiológico.

Esta variação para valores menos negativos, dada uma maior concentração de Mo, indica que a superfície metálica está sendo modificada por um filme protetor formado espontaneamente, portanto, apresentando todos os corpos de prova passivação espontânea. Foi verificado que, para as **Figuras 8, 9, 10 e 11**, a adição de Mo aos materiais aumentou as propriedades protetoras dos filmes de Ti, pois os valores de E evoluíam mais lentamente até o final das análises. Segundo Fonseca (2005), a adição de Mo diminui a incidência de corrosão por pite, tipo de corrosão localizada em que, em determinados pontos da superfície metálica, o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo, progredindo, posteriormente, em profundidade.

De acordo com Niinomi (2005), estudos realizados em superfícies de Ti afirmam que a composição do óxido é, principalmente, TiO_2 , podendo-se ter TiO , Ti_2O_3 , entre outros óxidos, dependendo da posição do óxido na superfície metálica. Já Robin e Meireles (2007) atestam que o óxido formado é o TiO_2 , o qual exibe uma elevada estabilidade em fluidos biológicos.

O mesmo comportamento das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo foi observado para as ligas de Ti-Mo e para o Ti cp em 360 h, imersos nas soluções teste. Os valores de E aumentaram durante o começo das análises, não tendo mais uma evolução significativa até 360 h. A passivação espontânea das ligas ainda foi observada (aumento dos valores de E , ou seja, menos negativos). Para exemplificar esse comportamento, as curvas foram plotadas para a liga Ti-15Mo, observadas na **Figura 12**.

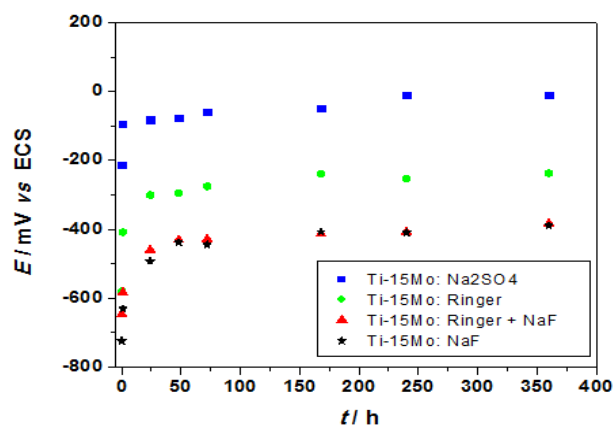


Figura 12- Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para a liga de Ti-15Mo em soluções de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ durante 360 h

Fonte: Autora (2012)

Escolheu-se a solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ como referência, pois, de acordo com Leach e Pearson (1984), o sulfato é um eletrólito menos agressivo, não sendo incorporado ao filme. Por isso, a maior resistência à corrosão das amostras ocorreu em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, seguida das soluções de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$, e de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, além de que os íons Cl^- e F^- (simulação do meio fisiológico) reagem quimicamente com o Ti, atacando mais a região da superfície dos corpos-de-prova, o que leva à modificação das propriedades do filme formado. Por isso, os valores de E aberto são menos negativos na solução de Na_2SO_4 em relação às outras que contêm os íons em estudo.

5.2. Voltametria cíclica: comportamento eletroquímico

A técnica de voltametria cíclica é muito útil nos estudos do comportamento eletroquímico de um metal ou liga, razão pela qual tem sido utilizada por vários pesquisadores. Oliveira e Guastaldi (2008, 2009) estudaram, por exemplo, a resistência à corrosão em ligas Ti-Mo em solução contendo íons Cl^- .

A partir da voltametria cíclica, os voltamogramas obtidos para os corpos-de-prova nas variadas soluções podem ser observados nas **Figuras 13, 14, 15 e 16**, e as flechas indicadas acompanham o sentido da corrente, da esquerda para a direita. As regiões **a** e **b** referem-se, respectivamente, à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos.

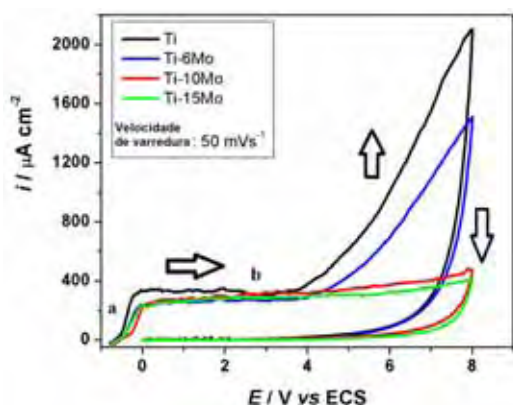


Figura 13- Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , sendo as regiões em *a* e *b* referentes, respectivamente, à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos

Fonte: Autora (2012)

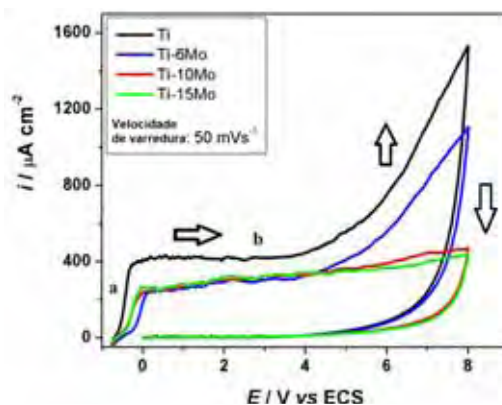


Figura 14- Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , sendo as regiões em *a* e *b* referentes, respectivamente, à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos

Fonte: Autora (2012)

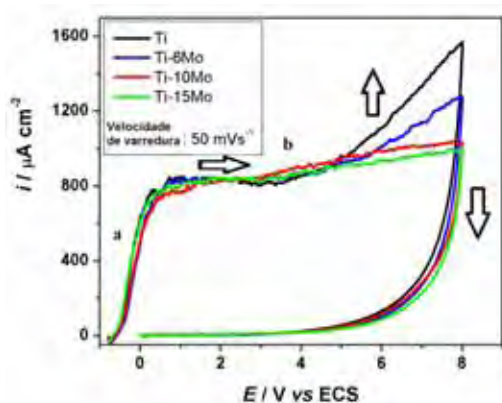


Figura 15- Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais $\text{NaF } 0,036 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , sendo as regiões em *a* e *b* referentes, respectivamente, à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos

Fonte: Autora (2012)

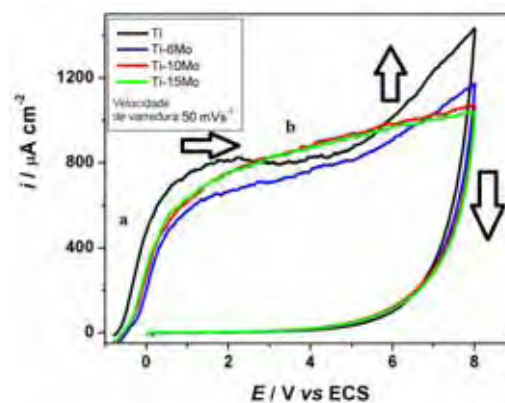


Figura 16- Voltamograma cíclico para ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de $\text{NaF } 0,036 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , sendo as regiões em *a* e *b* referentes, respectivamente, à formação/crescimento do filme de óxido e passivação dos materiais metálicos

Fonte: Autora (2012)

Em todos os voltamogramas, uma região de formação e crescimento de óxido anódico foi observada. Não houve a transpassivação dos materiais (corrosão por pite) até 8 V. Na varredura inversa, a densidade de corrente, *i*, decresceu rapidamente a valores próximos de zero, sem redução do óxido formado. A formação do filme passivo ocorreu durante o aumento de *i*, verificado em *a*, e a passivação das ligas de Ti-Mo e Ti cp foi observada em *b*, havendo estabilidade do filme formado nas **Figuras 13, 14, 15 e 16**.

Um aumento de i iniciou-se em aproximadamente 4 V, característica da formação de uma reação paralela de oxidação da água, seguida do desprendimento de O_2 . Segundo Oliveira e Guastaldi (2008), os processos de corrosão e passivação do material metálico, e reações paralelas de oxidação da água podem ser descritos pelo diagrama de Pourbaix para o Ti, exemplificado na **Figura 17**. Acima de 1,2 V, aproximadamente, ocorrem reações de oxidação da água, e, portanto, em todos os voltamogramas cíclicos obtidos, houve o desprendimento de O_2 próximo a 4 V, observando-se um aumento de i , termodinamicamente possível em determinados valores de E .

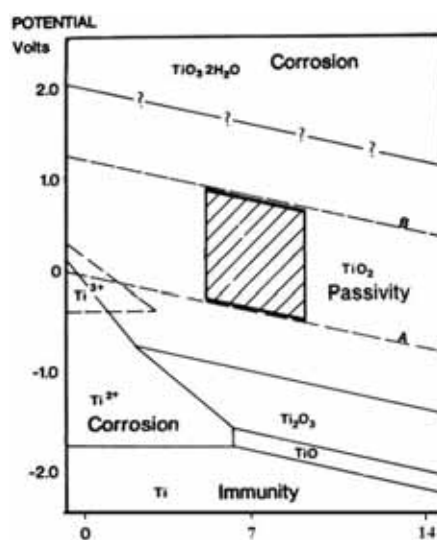


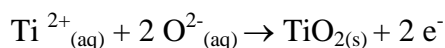
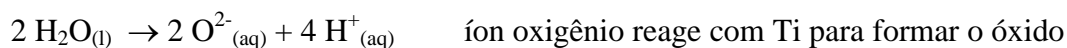
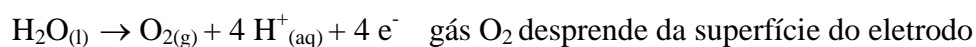
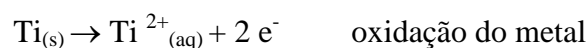
Figura 17- Diagrama de Pourbaix para o Ti

Fonte: WILLIAMS, D. F., 1981

Para Ribbe et al. (1971), a passividade de materiais metálicos é um incremento da resistência à corrosão com o meio ambiente, passando os metais de estado quimicamente ativo a um estado passivo. Essa variação ocorre espontaneamente. A passividade decorre de duas teorias: uma sendo da formação de um filme de óxido metálico altamente protetor, e a outra sendo da formação de um filme de oxigênio quimicamente adsorvido na superfície metálica, deslocando-se moléculas de água fisicamente adsorvidas, e diminuindo-se a velocidade de oxidação metálica. Estas teorias não se contradizem, mas sim, são complementares. A formação espontânea do filme altamente protetor funciona como uma barreira, evitando-se, até certo grau, o acesso direto dos meios corrosivos ao metal. E a espessura e compacidade do filme externo determinam grandemente a velocidade com que os íons agressivos atingem o filme interno.

Houve maior proteção anódica das ligas de Ti-Mo e Ti cp em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, observando-se menores valores de i nesta solução (para Ti cp, i foi igual a $300 \mu\text{A cm}^2$, e para as demais ligas, i foi igual a $200 \mu\text{A cm}^2$). Para a solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de i respectivos às ligas de Ti-Mo foram iguais a $300 \mu\text{A cm}^2$, enquanto que, para o Ti cp, o valor foi igual a $400 \mu\text{A cm}^2$. Para as soluções de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de i aumentaram ainda mais, o que reduziu a resistência à corrosão das amostras. Isso pode ser explicado, segundo Kumar e Sankara Narayanan (2008), pela influência negativa dos íons F^- , como também dos íons Cl^- , quanto à resistência à corrosão das ligas de Ti, que provocam porosidade ou defeito na camada de óxido formado sobre a superfície do material à base de Mo, o que reduz os valores de i e E . Portanto, há uma forte dependência da composição química dos corpos de prova e da composição eletrolítica da solução no que dizem respeito à formação do filme passivo, pois a presença de Mo na composição das ligas de Ti aumentou a resistência desses materiais quanto ao processo de corrosão, no entanto, a presença de íons Cl^- e F^- nas soluções afetou negativamente a resistência dos materiais à base de Ti.

Segundo Santos (2008), a corrosão causada por meios agressivos, pH neutro e solução aerada é do tipo oxigênio. As seguintes semi-reações que ocorrem durante a imersão dos corpos-de-prova nas soluções eletrolíticas estudadas explicam o processo de corrosão do metal e a formação espontânea do filme de óxido sobre a superfície do material:



A reação de dissolução do metal tende a se desacelerar devido ao acúmulo dos produtos de corrosão mais estáveis em sua superfície, que, neste caso, é o TiO_2 , que protege o metal do meio corrosivo, levando-o a um estado passivo. Como descrito por Ribbe et al. (1971), as interações que se processam em ar ou em água, são de natureza eletroquímica e de grande complexidade. A cinética química dessas reações, como fenômenos de difusão e transportes dos íons agressivos para determinadas regiões, é determinada, portanto, pelas propriedades do metal e pelo meio agressivo.

A fim de se confirmar mudanças nas velocidades de formação e crescimento dos óxidos a partir da variação de i , foram realizadas voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura, como 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s^{-1} . Exemplificando-se os resultados para as demais ligas, são apresentados os voltamogramas obtidos para a liga de Ti-15Mo nas diferentes soluções estudadas, a partir das **Figuras 18, 19, 20 e 21**.

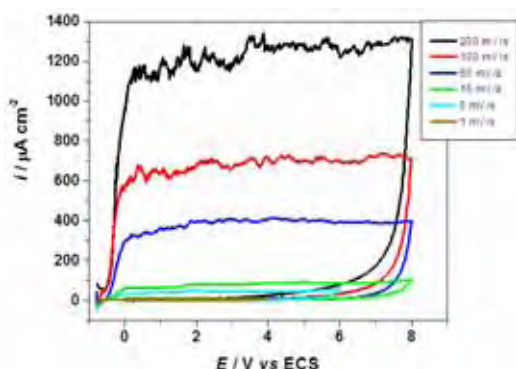


Figura 18- Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s^{-1}

Fonte: Autora (2012)

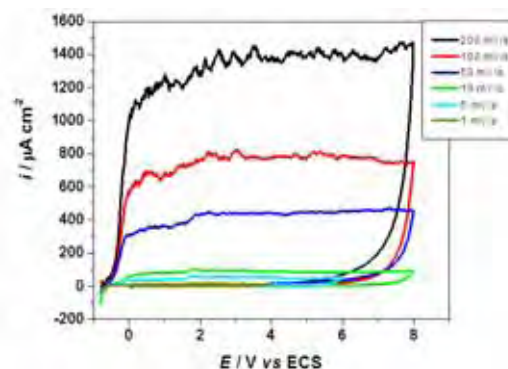


Figura 19- Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s^{-1}

Fonte: Autora (2012)

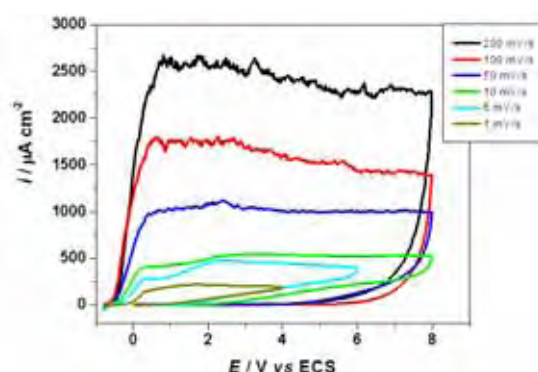


Figura 20- Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s^{-1}

Fonte: Autora (2012)

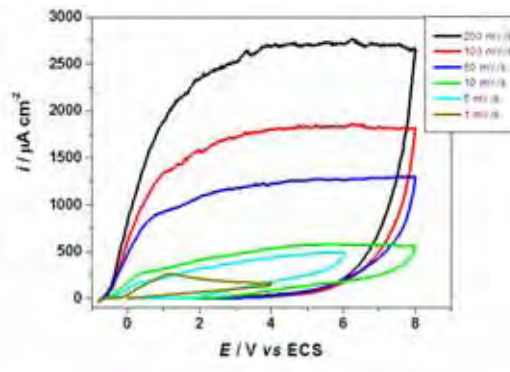


Figura 21- Voltamograma cíclico para a liga de Ti-15Mo em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidades de varredura 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s^{-1}

Fonte: Autora (2012)

Um mesmo perfil de i versus E foi observado em todas as velocidades. O valor de i diminuiu com a redução da velocidade de varredura. Porém, as medidas de i apresentaram alguns ruídos nas regiões de estabilidade do filme de óxido. Esses ruídos podem ser causados por interferências externas, as quais criam ondas eletromagnéticas que influenciam todo o espaço ao redor do equipamento potenciostato/galvanostato. As ondas eletromagnéticas são geradas por aparelhos elétricos e eletrônicos existentes, como telefones, celulares, e o próprio computador utilizado no estudo. É recomendado que se blinde a estrutura elétrica construída (célula eletroquímica mais fios elétricos conectados a ela, como resistores e capacitores), e, dependendo da frequência de trabalho, a blindagem pode ser conectada a um ponto de terra (CASSIOLATO, C., 2012).

Não houve corrosão por pite, que é bem característica neste tipo de técnica eletroquímica. Um exemplo típico de uma corrosão por pite, caso diferente do que ocorre neste estudo, pode ser observada na **Figura 22**.

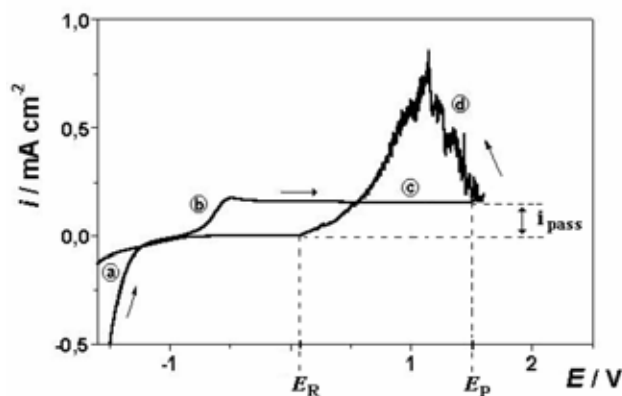


Figura 22- Voltamograma cíclico para a liga de Ti-50Zr em solução de PBS a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}

Fonte: OLIVEIRA, N. T. C. DE. (2004)

As regiões **a**, **b**, **c**, **d**, E_R e E_P são características, respectivamente, de desprendimento de hidrogênio, formação do filme passivo, passivação da liga, corrosão por pite, E de pite (potencial em que começa a corrosão por pite) e E de repassivação (potencial em que ocorre novamente a passivação após a corrosão por pite). A corrente de passivação, i_{pass} , é aproximadamente constante, e define a região passiva. O aumento brusco de corrente indica que o filme não protege mais o material, e o processo de corrosão volta. Para as **Figuras 18, 19, 20 e 21**, esse aumento brusco da corrente, após

E_R , não ocorreu, o que confirma a não ocorrência da corrosão por pite da liga de Ti-15Mo nas soluções eletrolíticas estudadas, bem como das demais ligas.

As curvas de linearidade, plotadas a partir dos valores médios de i nas regiões de passividade da liga de Ti-15Mo, em função dos valores das velocidades de varredura, são observadas na **Figura 23**, que representou a relação entre i e a velocidade de varredura para a liga imersa nas soluções.

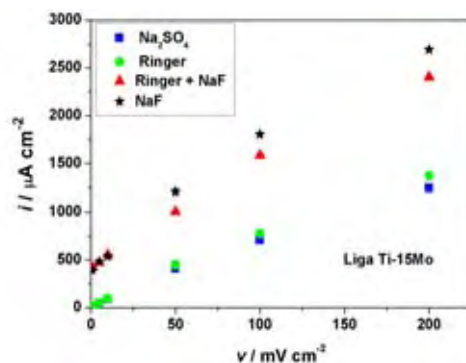


Figura 23- Corrente passiva em função das velocidades de varredura para a liga de Ti-15Mo em soluções de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

Um comportamento linear entre i e as velocidades de varredura, v , pode ser observado para a liga de Ti-15Mo. Observando-se a **Figura 23**, para todas as soluções houve um aumento dos valores de i quando v aumentou linearmente. Portanto, a forte dependência de i com v indicou o aumento da velocidade de formação e crescimento do filme com a passagem de íons livres e/ou corrente elétrica pela solução, sendo que a maior concentração de Mo diminui o contato entre a interface metal/íons agressivos em solução. Pode-se notar que a taxa de crescimento do óxido não foi influenciada significativamente pela presença dos íons Cl^- , no entanto, a mesma foi significativamente afetada pela presença dos íons F^- , que, embora ainda apresente linearidade, os seus valores são maiores.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura: superfície metálica

As superfícies das ligas de Ti-15Mo podem ser visualizadas na **Figura 24**, após o crescimento do filme passivo nas diferentes soluções eletrolíticas durante a aplicação da voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . As ligas de Ti apenas polidas e sem aplicação da voltametria cíclica, foram utilizadas como referência. Todas as superfícies foram obtidas com uma ampliação de 1000 vezes, e com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

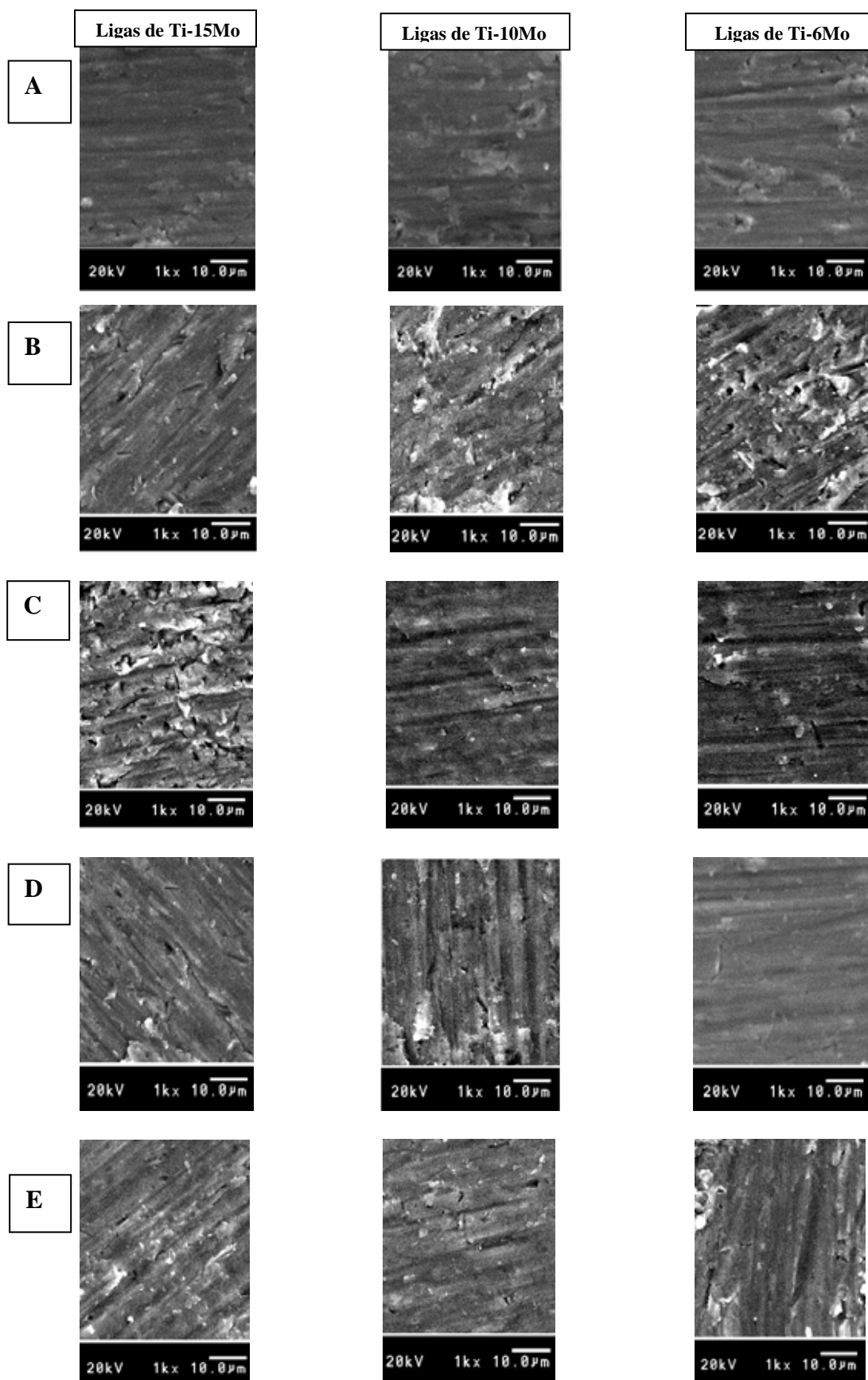


Figura 24- Micrografias para as ligas de Ti-Mo (1000 vezes de ampliação) sem voltametria (A), e em soluções de Na₂SO₄ 0,15 mol L⁻¹ (B), Ringer 0,15 mol L⁻¹ (C), Ringer 0,15 mol L⁻¹ + NaF 0,036 mol L⁻¹ (D) e NaF 0,036 mol L⁻¹ (E) após aplicação da voltametria cíclica (velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹)

Fonte: Autora (2012)

Para todos os corpos-de-prova observados na **Figura 24**, não se verificou corrosão por pite, pois nenhuma de suas superfícies apresentou mudança entre as superfícies polidas, utilizadas como referências, e as demais. Portanto, todas as superfícies estudadas, após a aplicação da voltametria cíclica, eram homogêneas. As ligas de Ti-6Mo e Ti-10Mo obtiveram o mesmo resultado, não apresentando corrosão por pite. Porém, todos os corpos-de-prova apresentaram sais precipitados em suas superfícies, como verificado anteriormente.

5.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica: comportamento eletroquímico

Como a resistência aos processos corrosivos foi maior para a liga de Ti-15Mo do que para as ligas de Ti-10Mo e Ti-6Mo, dada pela observação das curvas de E vs. t e de voltametria cíclica, ou seja, a liga de Ti-15Mo foi a que obteve um melhor resultado para o comportamento eletroquímico, continuou-se o estudo com ela. A técnica de impedância eletroquímica foi aplicada, obtendo-se parâmetros elétricos (R_s , R_p e C_p , sendo estes, respectivamente, a resistência do eletrólito, do filme e a capacitância da interface filme/solução) capazes de descrever as propriedades protetoras do filme formado sobre a superfície desta liga.

Foram obtidos os diagramas de Bode e Nyquist para a liga de Ti-15Mo, que podem ser observados nas **Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 e 32**. O corpo-de-prova escolhido foi imerso nas diferentes soluções eletrolíticas durante 360 h, para simular um tempo em que determinado biomaterial ficaria em contato com o fluido biológico.

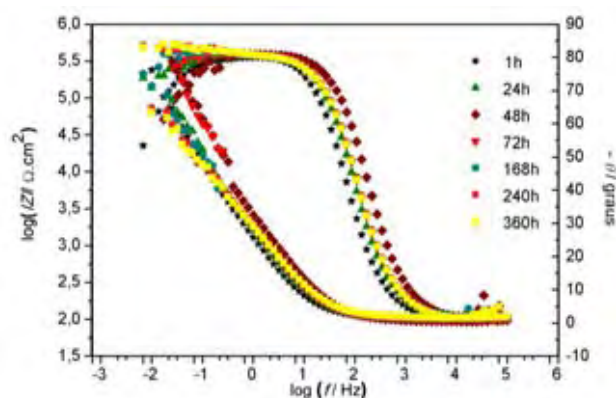


Figura 25- Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

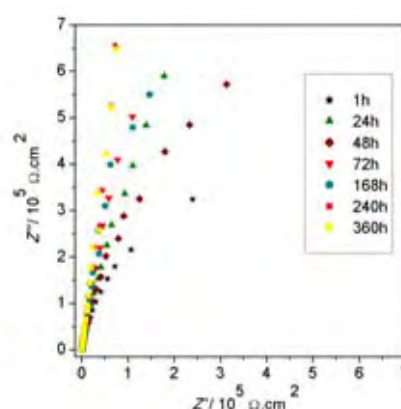


Figura 26- Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

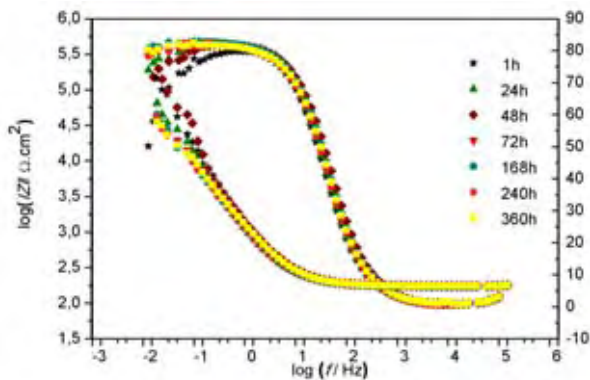


Figura 27- Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

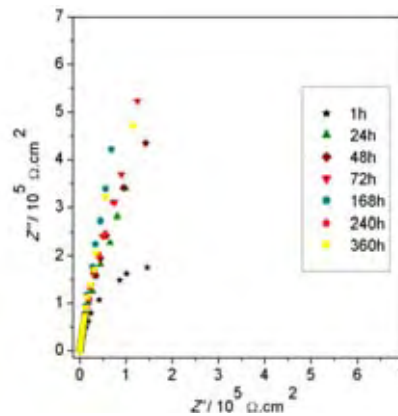


Figura 28- Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

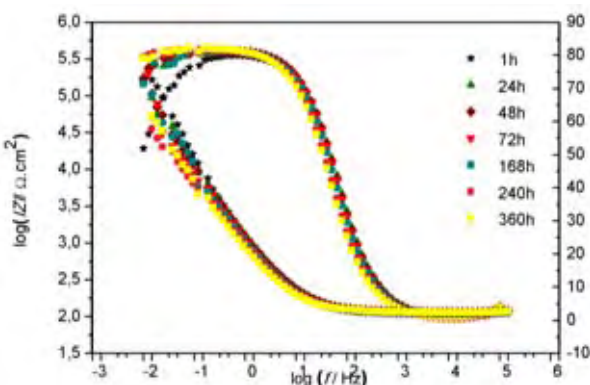


Figura 29- Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

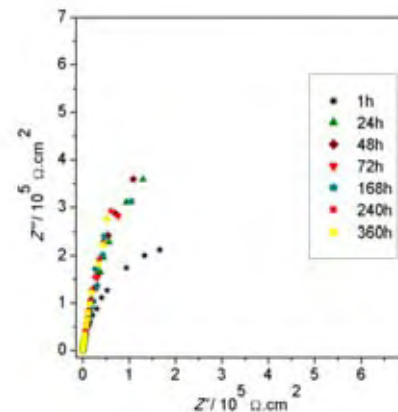


Figura 30- Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

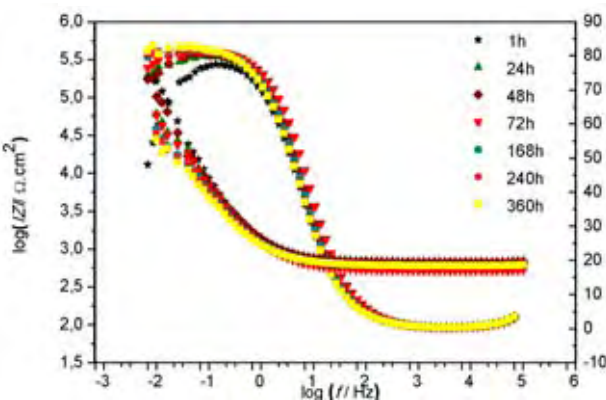


Figura 31- Diagrama de Bode: liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

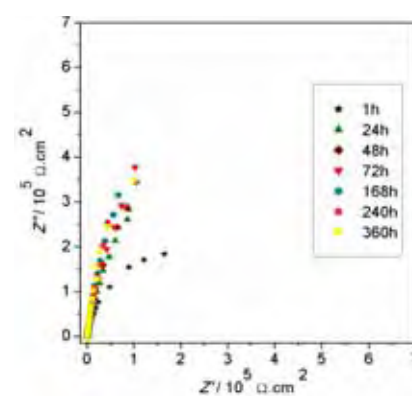


Figura 32- Diagrama de Nyquist: liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ por 360 h

Fonte: Autora (2012)

Como observado nos diagramas de Nyquist para todas as soluções, representados pelas **Figuras 26, 28, 30 e 32**, a resistência da solução diminuiu com o passar do tempo em altas frequências. Como a resistência do filme protetor na superfície da liga aumenta com o tempo, reduziu-se a passagem livre de íons provenientes da corrosão do metal e da solução eletrolítica, diminuindo-se com o tempo a resistência da solução estudada. A reatância capacitiva (resistência à passagem de corrente alternada pelo capacitor) é maior em solução de Na₂SO₄, seguida pelas soluções de Ringer, Ringer mais NaF e NaF. De acordo com a **Equação 3**,

$$X_p = \frac{1}{2 \pi f C_p}$$

X_p é a reatância capacitiva, dada em ôhm (Ω), **f** é a frequência, dada em hertz (Hz), e **C_p** é a capacitância, dada em Farad (F). A capacitância, C_p, é a quantidade de corrente alternada que atravessa um capacitor em determinada frequência, sendo determinada pela **Equação 4**:

$$C_p = \frac{q}{U}$$

em que **q** é a quantidade de carga, dada em Coulomb (C), e **U** é o potencial eletrostático, dado em Volt (V). Um menor valor de X_p foi observado, portanto, nas **Figuras 26, 28, 30 e 32**, obtendo-se, na presença dos íons Cl⁻ e F⁻, principalmente F⁻, um menor valor de C_p. Portanto, C_p será maior quanto menor for o valor da X_p, o que foi verificado experimentalmente (**Figuras 25 a 32 e Tabela 3**).

Os dados de impedância são representados em diagramas de Bode: ângulo de fase e logaritmo de impedância em função do logaritmo da frequência (MARECI et al., 2009). Em baixas frequências (0,01 Hz), os ângulos de fase, θ , respectivos às soluções de Na₂SO₄, Ringer, Ringer mais NaF e NaF aumentaram de, aproximadamente, 50 ° a 80 ° com o tempo de imersão da liga. Isso quer dizer que houve um aumento de R_p após 360 h. Porém, os valores de R_p foram menores na presença da solução de NaF, não possuindo mais o filme formado um comportamento semelhante a de um capacitor ideal. E em elevadas frequências (100.000 Hz), os valores de R_s aumentaram em solução de NaF.

As camadas de óxidos, sendo meios dielétricos, mostram os defeitos correspondentes de carregamento capacitivo. Pode ser acumulada carga nas interfaces da camada de óxido, por isso, um capacitor C_p é representado como material dielétrico. Um resistor R_s , medido em $\Omega \text{ cm}^2$, é conectado em série com o C_p , medido em F cm^{-2} . Um resistor R_p , medido em $\Omega \text{ cm}^2$, é conectado em paralelo com o capacitor (MOTTA, H. N. da., 2005). Portanto, a disposição desses parâmetros elétricos em um circuito elétrico simples, $R_s(R_pC_p)$, utilizado como ferramenta de estudo neste trabalho, pode ser visualizado pela **Figura 33**. A literatura traz alguns outros tipos de circuitos que também podem ser utilizados, porém, dependerão dos valores de n obtidos (desvios entre os valores experimentais e calculados). Quanto mais próximo de 1 os valores estão, maior é a precisão dos resultados.

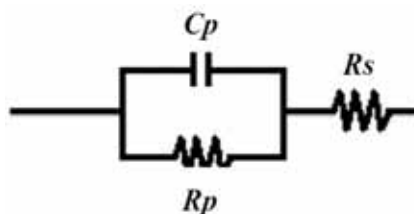


Figura 33: Circuito elétrico simples, $R_s(R_pC_p)$

Fonte: OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. (2009)

Os valores experimentais dos parâmetros elétricos foram plotados nos diagramas de Bode e Nyquist. Em contraste com os valores calculados, obtidos a partir de um ajuste dos dados experimentais (fitting), os diagramas observados nas **Figuras 33** e **34** representaram as 1^a e 360^a horas de análise da liga de Ti-15Mo em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$.

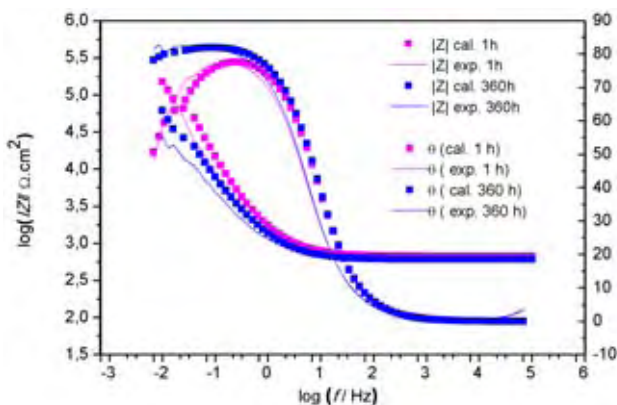


Figura 34: Diagrama de Bode: valores calculado e experimental durante 1 h e 360 h de análise da liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

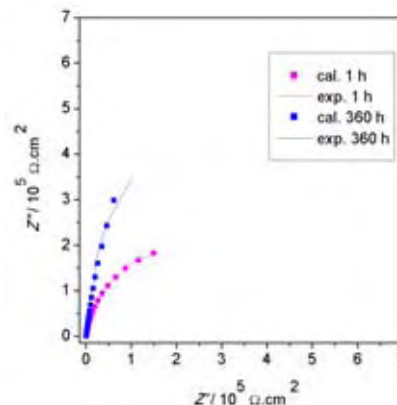


Figura 35: Diagrama de Nyquist: valores calculado e experimental durante 1 h e 360 h de análise da liga de Ti-15Mo imersa em solução de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

A aproximação dos valores dos parâmetros elétricos calculados aos valores experimentais é representada por **n**. Esse ajuste é observado na **Tabela 5**, cujos parâmetros elétricos estudados **Rs**, **Rp** e **Cp** podem ser também identificados. Os parâmetros elétricos aqui expressos por **Rs**, **Rp** e **Cp** são, respectivamente, a resistência do eletrólito ou da solução, a resistência do filme protetor e a capacitância resultante do acúmulo de cargas na interface filme/solução.

Tabela 5- Parâmetros elétricos obtidos para a liga de Ti-15Mo após 360 h de imersão em diferentes soluções

Liga	Solução (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	Rs/ (Ω cm ²)	Cp / 10 ⁻⁵ (F cm ⁻²)	Rp / 10 ⁶ (Ω cm ²)	n
Ti-15Mo	Na ₂ SO ₄ 0,15	1	103,3	2,5384	0,7750	0,91337
		24	102,2	1,8440	2,9298	0,91310
		48	93,72	1,7073	1,6410	0,91717
		72	102,2	1,5972	6,6029	0,91810
		168	100,6	1,6722	6,7955	0,91720
		240	100,9	1,5818	7,1490	0,91741
		360	105,1	1,5809	11,128	0,91605
	Ringer 0,15	1	182,0	3,5000	0,4315	0,91863
		24	173,4	2,7780	1,7277	0,92415
		48	176,5	2,6614	2,1502	0,92399
		72	173,6	2,6040	3,1690	0,92729
		168	171,2	2,4395	3,8792	0,92611
		240	178,5	2,6250	4,0075	0,92093
		360	174,3	2,5517	4,4169	0,92047
	Ringer 0,15 + NaF 0,036	1	113,9	3,6428	0,5446	0,90977
		24	115,2	3,2623	1,8676	0,91808
		48	116,4	3,3086	2,3466	0,91970
		72	112,9	3,5244	2,0979	0,92002
		168	111,0	3,8892	2,1297	0,91785
		240	114,8	4,2400	3,4796	0,91875
		360	114,6	4,4942	3,5801	0,92091
	NaF 0,036	1	664,1	4,1296	0,4568	0,90966
		24	678,0	3,5846	1,5836	0,91381
		48	668,1	3,3760	2,0081	0,92042
72		525,9	3,3784	2,4521	0,92302	
168		613,9	3,8921	3,9587	0,92199	
240		615,7	4,1096	3,3287	0,92280	
360		607,8	4,2169	3,3672	0,92788	

Fonte: Autora (2012)

Pela **Tabela 5**, um aumento da resistência R_p foi observado durante a imersão da liga Ti-15Mo nas soluções. Portanto, houve um aumento da resistência da liga com o passar do tempo devido à formação do filme formado sobre a superfície do material. Porém, comparando-se os valores de R_p após 360 h, o maior valor se deu na presença da solução de Na_2SO_4 , com R_p igual a $11,128 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, seguido da solução de Ringer, com R_p igual a $4,4169 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, depois Ringer mais NaF, com R_p igual a $3,5801 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, e, em seguida, NaF, com $3,3672 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$. R_s da solução de NaF é mais alta em comparação com as demais soluções, pois, como os íons F^- (eletrólitos fortes) têm menor raio atômico, a solvatação destes pela água se torna mais difícil, tendo-se um acúmulo de íons na interface filme/solução, aumentando-se R_s . Já os valores de C_p aumentam com o passar do tempo na presença das soluções de Ringer mais NaF e NaF. A capacitância também é uma função descrita pela **Equação 5**,

$$C_p = \frac{\epsilon_0 A \epsilon}{d}$$

sendo ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), A a superfície do filme, ϵ a constante dielétrica do filme e d a espessura do filme. Esse comportamento foge ao da idealidade porque, de acordo com a equação acima, houve uma diminuição de d devido a falhas dentro do filme protetor provenientes da formação dos produtos de corrosão, que provocam rupturas e aumento de defeitos no filme, tendo-se como consequência o aumento dos valores de C_p e a diminuição dos valores de R_p (SILVA, M. C. S., 2006).

5.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X: identificação do filme protetor na superfície metálica

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma importante técnica muito utilizada para identificar a composição dos filmes formados na superfície das ligas de Ti, bem como a espessura dessa barreira após a análise da espectroscopia de impedância eletroquímica (RAMIRES, I; GUASTALDI, A. C., 2002).

Os espectros (XPS) podem ser observados a seguir, a partir das **Figuras 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 e 43**. Os elementos observados nas superfícies de todas as amostras são identificados pelos picos de Ti 2s, Ti 2p, C 1s, N 1s, O 1s e Mo 3d, sendo os elementos de liga o Ti e o Mo. Os elementos C, N e O foram identificados, também, na

superfície do material, que podem ser provenientes do ar e da própria bomba de vácuo liberando moléculas de C.

Segundo Ramires e Guastaldi (2002), o pico correspondente ao óxido de Ti, mais precisamente o TiO_2 , aparece em 458 eV. Isso é verificado em todos os espectros XPS de alta resolução, correspondente, portanto, à região do pico de Ti 2p. Logo, o filme protetor é formado espontaneamente sobre a superfície da liga de Ti-15Mo, sendo TiO_2 o filme passivo. Os espectros de alta resolução contendo, então, a região do pico de Ti 2p (TiO_2), são visualizados nas **Figuras 37, 39, 41 e 43**.

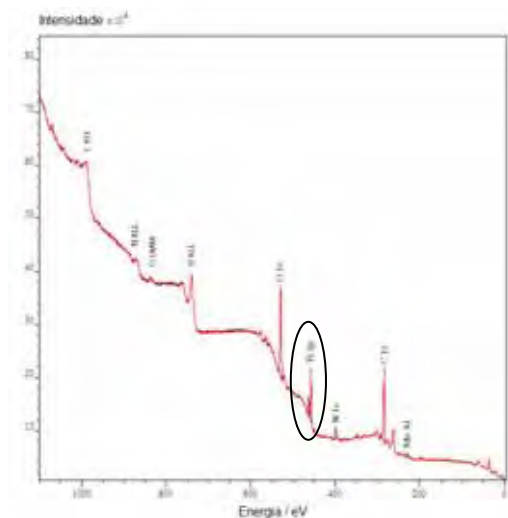


Figura 36: Espectro XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

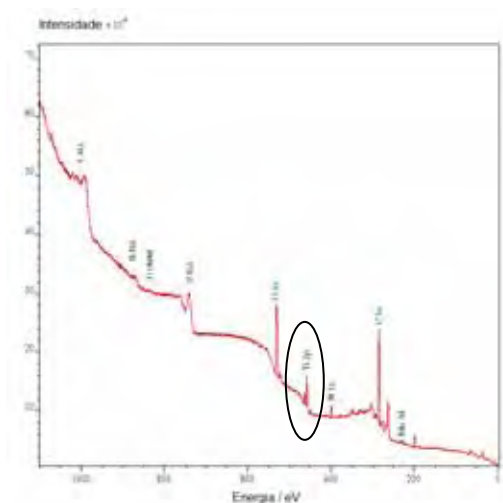


Figura 38: Espectro XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

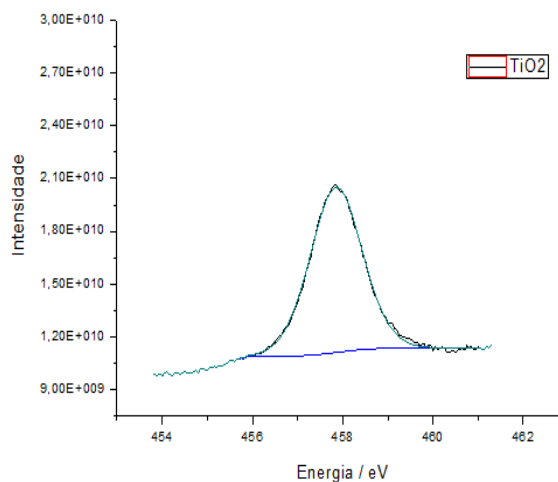


Figura 37: Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

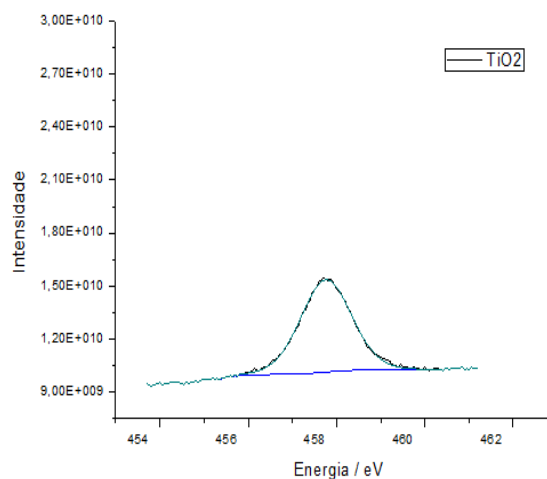


Figura 39: Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

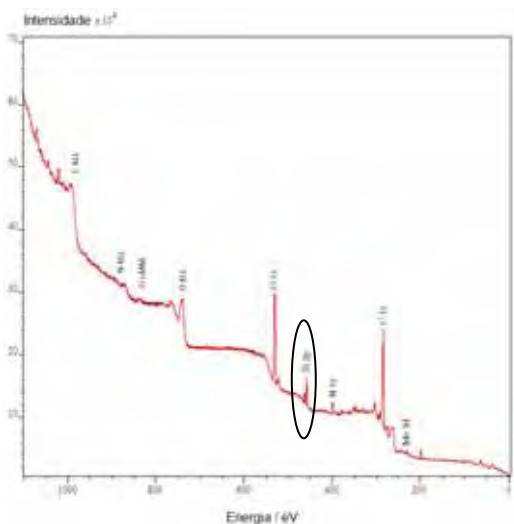


Figura 40: Espectro XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

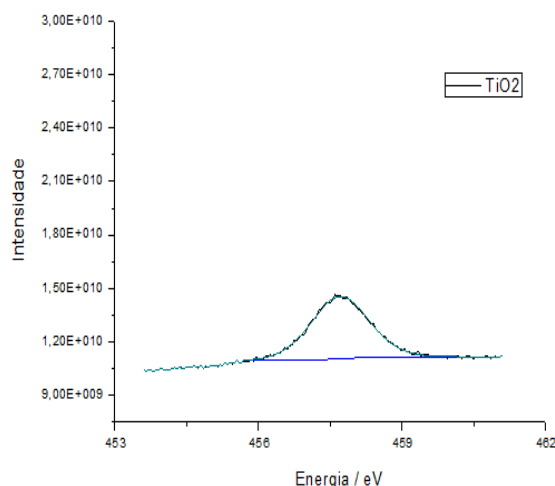


Figura 41: Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de Ringer 0,15 mol L⁻¹ mais NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

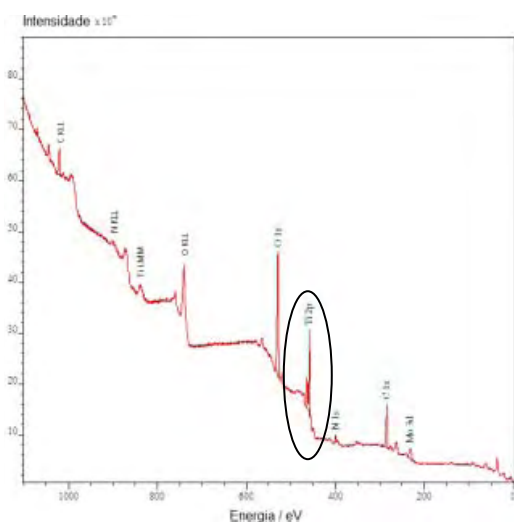


Figura 42: Espectro XPS para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

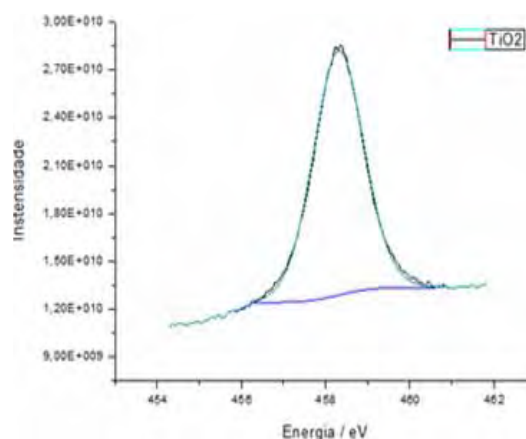


Figura 43: Espectro XPS de alta resolução para a liga de Ti-15Mo após aplicação da EIS em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

Comparando-se a porcentagem entre as concentrações de Ti e Mo presentes como óxidos (TiO₂ e MoO₂), a razão mais elevada foi encontrada na liga imersa em solução de Na₂SO₄ (7,7%), decrescendo-se em solução de Ringer (7,6%), Ringer mais NaF (7,2%) e NaF (4,9%), observadas na **Tabela 6**. Uma razão para esta mudança na porcentagem do elemento de liga (Mo) seria o ataque dos íons agressivos Cl⁻ e F⁻, principalmente dos íons F⁻, na superfície do material, diminuindo-se, portanto, a

resistência à corrosão dessas ligas. Provavelmente, o poder do ataque dos íons agressivos impede a contínua formação do óxido de filme formado espontaneamente.

Tabela 6- Razão entre as concentrações de Ti e Mo na superfície das ligas de Ti-15Mo imersas em diferentes soluções

Soluções (mol L ⁻¹)	Razão Ti/Mo (%)
Na ₂ SO ₄ 0,15	7,7
Ringer 0,15	7,6
Ringer 0,15 mais NaF 0,036	7,2
NaF 0,036	4,9

Fonte: Autora

5.6. Influência do Mo nas propriedades protetoras do filme protetor

Todos os resultados obtidos para o comportamento eletroquímico das ligas de Ti-Mo foram pertinentes ao que a literatura propunha em relação ao estudo das interações metal-meio fisiológico. Entretanto, para confirmar a verdadeira influência do Mo nas propriedades protetoras do filme de óxido formado após o material ser exposto ao meio simulando o fluido corpóreo (íons presentes, temperatura e pH), o estudo do comportamento eletroquímico foi realizado com o Mo metálico nas mesmas soluções eletrolíticas em que o Ti cp e suas ligas foram imersas, utilizando-se as mesmas técnicas eletroquímicas (potencial de circuito aberto com o tempo, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica).

5.6.1. Ti, Mo e Ti-15Mo: potencial de circuito aberto com o tempo

Comparando-se as variações de E com t para o Ti cp e Mo metálico, observou-se um aumento dos valores de E para o Mo metálico em todas as soluções eletrolíticas. Na **Figura 44**, a variação de E para o Ti cp, ao final dos 60 min de imersão do corpo de prova em diferentes soluções, estava entre -372 mV e -620 mV nas diferentes soluções. Já na **Figura 45**, a variação para o Mo metálico estava entre -22 mV e -40 mV. Essas variações podem ser também visualizadas na **Tabela 5**, bem como a variação de E para a liga de Ti-15Mo.

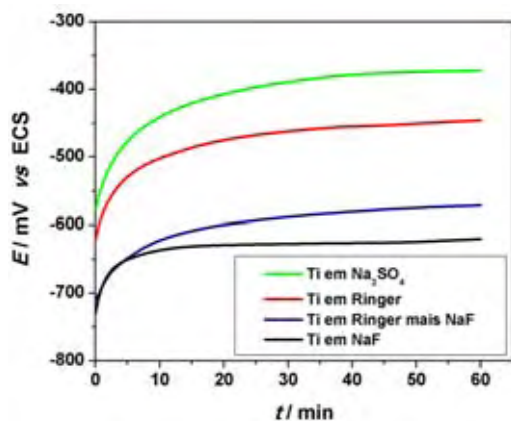


Figura 44: Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para Ti cp imerso nas diferentes soluções eletrolíticas: Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

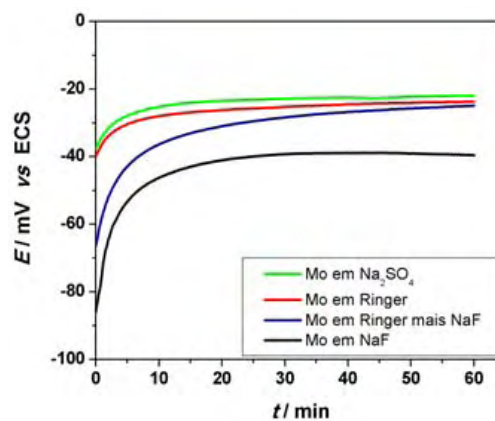


Figura 45: Variação do potencial de circuito aberto, E , com o tempo, t , para Mo metálico imerso nas diferentes soluções eletrolíticas: Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

Os valores de E menos negativos obtidos para o Mo metálico, **Figura 45**, deve-se à inibição da penetração dos íons agressivos à superfície metálica, observando-se estabilidade eletroquímica do filme a partir da evolução mais lenta de E até o final das análises. Essa inibição pode ser explicada pela formação da barreira protetora, constituída, principalmente, de MoO_2 , que é a primeira barreira formada sobre a superfície do metal contendo a espécie de Mo^{4+} . Os molibdatos são conhecidos como verdadeiros inibidores dos processos corrosivos em metais, e que, a mais de meio século, vêm protegendo os materiais metálicos contra a corrosão em meios aquosos areados, como aqueles contendo íons Cl^- . Já em meios não aerados, condição não imposta neste caso, um pequeno filme protetor é formado, porém, a uma velocidade mais lenta, o que dificulta a proteção do material contra a corrosão, pois a velocidade com que os íons agressivos atacam a superfície metálica torna-se maior do que a velocidade de formação da barreira protetora. O Mo metálico, portanto, melhorou a resistência à corrosão do material estudado neste meio aerado, em pH neutro e na presença de íons agressivos (BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. 1994 a).

Também se comparou os valores de E obtidos para a liga de Ti-15Mo com os valores de E dos Ti cp e Mo metálico. Como demonstrado na **Figura 46**, o Mo metálico obteve valores de E bem menos negativos, seguido da liga de Ti-15Mo e Ti cp, o que se demonstra que o Mo metálico é o material mais resistente à corrosão, segundo a técnica eletroquímica de potencial de circuito aberto com o tempo.

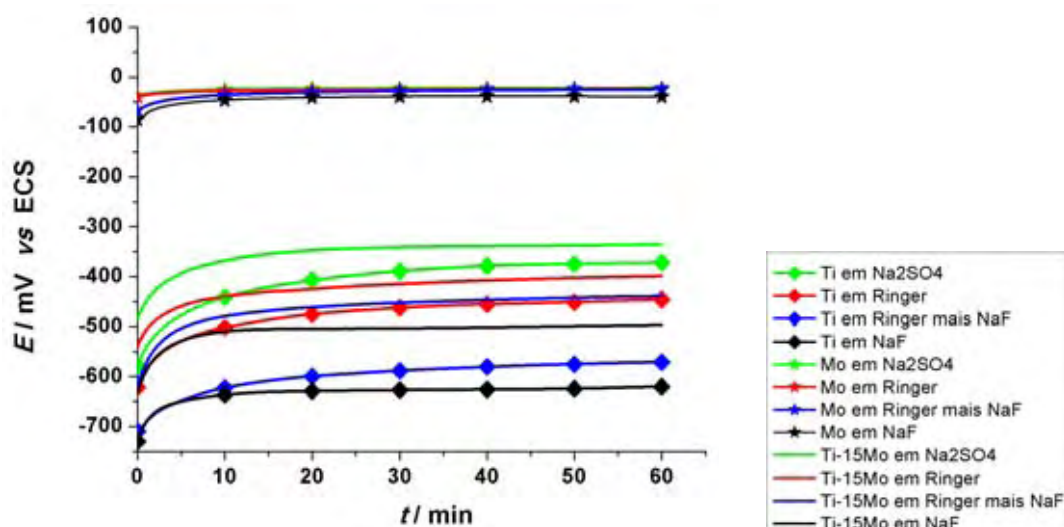


Figura 46: Variação de E com t para Ti cp, Mo metálico e liga de Ti-15Mo imersos nas diferentes soluções eletrolíticas: Na_2SO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, Ringer $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ mais NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Autora (2012)

Observando-se esses materiais em meio a íons agressivos, principalmente na presença de íons F^- , os valores de E da liga de Ti-15Mo são maiores do que os do Ti cp. Comprova-se, novamente, que a adição de Mo em materiais metálicos melhora sua proteção contra a corrosão. Segundo Braithwaite e Haber (1994 a), o Mo metálico melhora, também, a dureza, resistência à têmpera, e conservação da dureza dos materiais em elevadas temperaturas. Por isso, o uso do Mo metálico vem sendo uma importante opção de progresso na prevenção da quebra da passivação em meios agressivos contendo íons Cl^- e F^- .

Todos os valores de E medidos para os corpos-de-prova acima relacionados estão inseridos na **Tabela 7**, após 1 h de análise. Observando-se tais valores, pode-se fazer as devidas conclusões.

Tabela 7- Valores dos potenciais (E) obtidos após imersão dos corpos de prova Ti cp, Mo metálico e liga de Ti-15Mo nas diferentes soluções eletrolíticas: em tempos t iguais a 0 (imersão imediata) e 60 min (1 h de imersão)

Corpo de prova	Imerso em Solução (mol L ⁻¹)	t / min		E / mV
		0	60	
Mo	Na ₂ SO ₄ 0,15	-37,853	-21,915	
	Ringer 0,15	-39,906	-23,692	
	Ringer 0,15 mais NaF 0,036	-66,349	-24,915	
	NaF 0,036	-85,889	-39,556	
Ti-15Mo	Na ₂ SO ₄ 0,15	-484,23	-335,25	
	Ringer 0,15	-541,15	-399,23	
	Ringer 0,15 mais NaF 0,036	-617,42	-439,00	
	NaF 0,036	-631,56	-497,26	
Ti	Na ₂ SO ₄ 0,15	-577,90	-371,88	
	Ringer 0,15	-621,66	-445,58	
	Ringer 0,15 mais NaF 0,036	-709,55	-571,26	
	NaF 0,036	-729,71	-620,12	

Fonte: Autora (2012)

5.6.2. Ti, Mo e Ti-15Mo: voltametria cíclica

Um intervalo de E foi aplicado, agora para o corpo-de-prova Mo metálico, à mesma velocidade de varredura realizada para Ti cp e Ti-15Mo. Observou-se seu comportamento eletroquímico no meio mais agressivo (na presença de íons F⁻), comparando-se os valores de i a partir da técnica de voltametria cíclica e o aspecto dos voltamogramas cíclicos, visualizados na **Figura 47**.

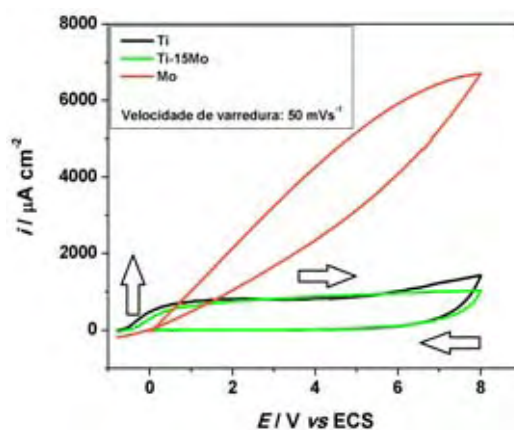


Figura 47: Voltamograma cíclico para Ti cp, liga de Ti-15Mo e Mo metálico imersos em NaF 0,036 mol L⁻¹

Fonte: Autora (2012)

Não houve corrosão por pite para o Mo metálico, mesmo em meio a íons F^- . O crescimento do valor de i sugere a formação de um filme protetor. E menos negativo e a variação mínima de seus valores após 1 h de análise indicou maior resistência do corpo de prova contra a corrosão. O voltamograma cíclico deveria indicar uma diminuição dos valores de i , já que o Mo metálico apresentou aumento dos valores de E . Porém, isso não ocorreu. A não estabilidade do filme, observada pelos valores de densidade de corrente não constantes, como também um maior valor obtido para i , podem ser explicados pela formação de um filme defeituoso de MoO_2 , cuja estabilidade é menor quando comparado com o filme de TiO_2 . Não houve redução do filme de óxido formado, porém, neste intervalo de potencial aplicado, o filme defeituoso se tornou ainda mais vulnerável ao ataque dos íons F^- : E aplicado no eletrodo de trabalho (Mo metálico) atua como uma força motriz para a reação eletroquímica, fazendo com que as espécies presentes na superfície metálica sejam oxidadas ou reduzidas, e, neste, caso, como a varredura de E foi aplicada no sentido positivo, esta propiciou a varredura anódica e, conseqüentemente, a oxidação forçada do MoO_2 , além da existente competição natural entre as espécies de Mo^{4+} e de íons agressivos presentes no meio reacional pela sua adsorção termodinamicamente favorável na superfície no filme de óxido.

Portanto, o Mo metálico sozinho não pode ser aplicado como biomaterial, mas sim, utilizado como elemento de liga para o melhoramento de algumas propriedades protetoras do filme de óxido metálico que pode ser formado na superfície do material.

5.6.3. Ti, Mo e Ti-15Mo: espectroscopia de impedância eletroquímica

O corpo-de-prova Mo metálico foi novamente imerso na solução eletrolítica mais agressiva, a de NaF $0,036 \text{ mol L}^{-1}$. Após 1 h de imersão, foi construído o diagrama de Bode, observado na **Figura 48**. Empregou-se para o Mo metálico a mesma faixa de frequência e mesma amplitude de corrente dos corpos de prova Ti-15Mo imersos nas diferentes soluções.

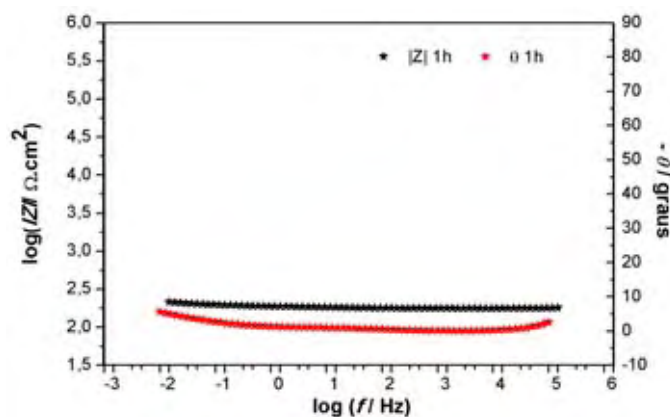


Figura 48: Diagrama de Bode para Mo metálico após 1 h de imersão em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹
Fonte: Autora (2012)

Tanto em baixas (0,01 mHz) quanto em altas frequências (100.000 Hz), praticamente não houve variação de θ no diagrama de logaritmo de impedância em função do logaritmo de f , como também não houve variação de $|Z|$ no diagrama de logaritmo da impedância em função do logaritmo de f , respectivamente. Isto mostra que não houve aumento significativo de R_p (resistência do filme) nem mudança nos valores de R_s ao longo do tempo: o filme MoO_2 formado sobre a superfície do metal não foi suficientemente capaz de proteger o Mo metálico contra o processo de corrosão devido à presença de defeitos na microestrutura desse; e os valores de R_s não foram aumentados nem diminuídos com o tempo de imersão devido a não formação contínua do filme de óxido, e, portanto, à ausência de aumento ou diminuição da resistência da solução (os íons agressivos F^- permaneceram na superfície metálica desde o instante em que esta foi imersa em solução, sem a interferência do filme fino durante o processo de corrosão).

Os parâmetros elétricos obtidos a partir do fitting dos dados medidos e circuito elétrico simples $R_s(R_pC_p)$ podem ser observados na **Tabela 8** e comparados com os valores da liga de Ti-15Mo em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹.

Tabela 8: Parâmetros elétricos obtidos para Mo metálico após 1 h de imersão em solução de NaF 0,036 mol L⁻¹

Metal	Solução (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	$R_s / (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_p / (\text{F cm}^{-2})$	$R_p / (\Omega \text{ cm}^2)$	N
Mo	NaF 0,036	1	6193	0,015299	318	0,78281
Ti-15Mo	NaF 0,036	1	664,1	0,000041	$0,4568 \times 10^6$	0,90966

Fonte: Autora (2012)

Concluiu-se que:

- a) o valor de R_p é menor para o filme de MoO_2 formado sobre a superfície do Mo metálico, pois esse filme possui mais defeitos em sua microestrutura, além de poder ser mais fino do que o filme de TiO_2 ;
- b) o valor de R_s é maior quando o Mo metálico é imerso em solução de íons F^- , pois R_p sendo menor, o acúmulo de íons agressivos na interface metal/solução é maior, facilitando a passagem dos íons pela solução;
- c) o valor de C_p é maior para o Mo metálico, devido ao aumento de defeitos no filme de MoO_2 , diminuindo-se, portanto, o valor R_p deste.

Apesar do elemento de liga Mo aumentar as propriedades protetoras do filme de TiO_2 , como observado no potencial de circuito aberto com o tempo (valores de E maiores para a liga de Ti-15Mo do que para Ti cp) em solução de íons agressivos, a aplicação somente do Mo metálico não é satisfatória para se ter uma boa resistência à corrosão do material metálico, pois o filme de MoO_2 apresentará mais falhas em sua microestrutura do que o filme de TiO_2 , como verificado na espectroscopia de impedância eletroquímica (R_p menor para MoO_2), e haverá uma maior vulnerabilidade do MoO_2 ao ataque dos íons agressivos, principalmente dos íons F^- .

6. CONCLUSÃO

Portanto, conclui-se que as ligas de Ti-Mo apresentaram estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão, sendo que a liga de Ti-15Mo apresentou os melhores resultados. Em meios aquosos, houve a formação de um filme protetor, o TiO_2 , formado espontaneamente sobre a superfície das ligas de Ti-Mo. No entanto, a presença de íons Cl^- e F^- em ambientes simulando o meio fisiológico, principalmente o meio bucal, influenciou a estabilidade dos filmes, porém, não houve corrosão por pite. A presença do elemento de liga Mo modificou as propriedades protetoras da liga estudada, aumentando-se a resistência desta contra o processo contínuo da corrosão. Porém, o uso do Mo metálico sozinho não garantiu uma boa resistência à corrosão do material, pois o filme formado espontaneamente sobre sua superfície (filme de MoO_2) apresentou mais falhas em sua microestrutura do que o filme de TiO_2 (valor de R_p bem menor para MoO_2). A liga de Ti-Mo possui maior resistência à corrosão, o que comprova que os materiais à base de Ti-Mo são bons materiais para serem aplicados como biomateriais: implantes dentários ou próteses ortopédicas.

Referências

- ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C.; BRETT, C. M. A. Resistência à corrosão das fases presentes em amálgamas dentários. **Eclética Química**, v. 26, p. 125-142, abr. 2001.
- ALBERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. 2004. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Chemkeys**, mar. 2003. Disponível em:
< <http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=dm9sdGFtZXRyaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjbmljYXM=>>.
Acesso em: 18 fev. 2012.
- AL-MAYOUF, A. M.; AL-SWAYIH, A. A.; AL-MOBARAK, N. A.; AL-JABAB, A. S. The effect of fluoride on the electrochemical behavior of Ti and some of its alloys for dental applications. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 7, p. 524-530, 2002.
- APARECIDA, A. H.; GUASTALDI, A. C. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, maio 2010.
- BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. Commercially pure and modified titanium. In: _____. **Materials properties handbook: titanium alloys**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1998. p. 165-214.
- BRAGA, F. J. C. **Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas**. 2007. 154 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. Occurrence, extraction, production and uses of molybdenum by E. R. Braithwait. In: _____. **Molybdenum: an outline of its chemistry and uses**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994 a. v. 19, cap. 1, p. 43-86.
- BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. An introduction to the chemistry of molibdenum. In: _____. **Molybdenum: an outline of its chemistry and uses**. Amsterdam: Elsevier, 1994 b. v. 19, cap. 1, p. 94-95.
- BRAITHWAITE, E. R.; HABER, J. The oxide chemistry of molybdenum. In: _____. **Molybdenum: an outline of its chemistry and uses**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994 c. v. 19, cap. 3, p. 146-150.

CASSIOLATO, C. **Interferência eletromagnética**. Disponível em: <http://www.profibus.org.br/artigos/EMI_Interferencia_Eletromagnetica.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2012.

COTTA, A. A. C. **Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

DONACHIE, M. J. Jr. A primer on titanium and its alloys. In: _____. **Titanium: a technical guide**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2004a. Cap. 1, p. 1-3.

DONACHIE, M. J. Jr. Introduction to selection of titanium alloys. In: _____. **Titanium: a technical guide**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2004b. Cap. 2, p. 5-11.

DUTRA, C. A. M.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z. Correlação entre microestrutura e corrosão da liga 2024-T351. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 22, n. 1, p. 42-46, enero 2002.

FALCO, L. A. **Tipos de superfície dos implantes dentários**. 2010. 45 f. Monografia (Especialização em Implantodontia) – Centro de Pós-Graduação Faisa-Ciodonto, Rio de Janeiro, 2010.

FERNANDES FILHO, R. B. **Avaliação da rugosidade, corrosão e aderência bacteriana no Ti comercialmente puro após ação de fluoretos em diferentes períodos**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Periodontia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N. Avaliação das falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 472-480, 2005.

FREITAS, G. C. S. **A técnica de microscopia eletrônica de varredura aplicada à análise de materiais destinados ao armazenamento de hidrogênio**. 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

GIROTTI, E. M.; PAOLI, M-A. de. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, maio/jun. 1999.

GONZÁLES, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 109-115, 1999.

GONZÁLEZ, S.; MIZRA ROSCA, I. C.; SOUTO, R. M. Investigação of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 43, p. 282-285, July 2001.

HOAR, T. P.; MEARS, D. C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 294, n. 1439, p. 486-510, 1966.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION. **Biological evaluation of medical devices – Part 1: evaluation and testing**, nº 10993-1:2003. Disponível em: <http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=37875>. Acesso em: 21 jul. 2011a.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION. **Biological evaluation of medical devices – Part 4: selection of tests for interactions with blood**, nº 10993-4:2002. Disponível em: <http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=32086>. Acesso em: 21 jul. 2011b.

KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N. Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 7, p. 500-507, July 2008.

LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 9, p. 1271-1282, 1984.

MARECI, D.; CHELARIU, R.; GORDIN, D. M.; UNGUREANU, G.; GLORANT, T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 3625-3639, 2009.

MORAIS, L. S. de.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, v. 12, n. 6, p. 48-53, nov./dez. 2007.

MOTTA, H. N. da. **Estudo da cinética de crescimento de óxidos sobre metais. O caso do cádmio em meio alcalino**. 2005. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MUNGER, C. G. Corrosion related to coatings. In: _____. **Corrosion prevention by protective coatings**. 2nd ed. Houston: NACE International. 1999. Cap. 2, p. 17-42.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, p. 231-236, 1998.

OLIVEIRA, N. T. C. de. **Estudos eletroquímicos das ligas biocompatíveis Ti-50Zr (at%) e Ti-13Nb-13Zr (m/m)**. 2004. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical behaviour of Ti–Mo alloys applied as biomaterial. **Corrosion Science**, v. 50, p. 938-945, 2008.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti–Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 399-405, 2009.

PEREIRA, F. F. **Corrosão da liga Ti-6Al-4V revestida por filme de carbono amorfo depositados por magnetron sputtering**. Disponível em: <<http://br.monografias.com/trabalhos3/corrosao-liga/corrosao-liga.shtml>>. Acesso em: 19 fev. 2012.

RAMIRES, I. **Estudo de corrosão em biomateriais – Ti cp, Ti-6Al-4V e Co-Cr-Mo**. 1998. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

RAMIRES, I. **Estudo eletroquímico dos biomateriais titânio e ligas metálicas à base de titânio**. 2002. 91 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. C. Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 10-14, 2002.

RIBBE, A. P.; FOLDES, A. G.; CORRÊA, A.; HUGENNEYER, C.; BAUER, P.; REUSS, F.; LICHTENFELD, H.; AGOSTI, G.; FERREIRA, J. D.; SPIER, L. R.; ETT, R. H.; GRUNDIG, W. **Corrosão e tratamentos superficiais dos metais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1971. p. 44-48.

ROBIN, A.; MEIRELES, J. P. Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 511-517, 2007.

SANTOS, A. **Produção de filmes de óxido de titânio por oxidação anódica a microarco**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS JUNIOR, E. **Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas**. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, H. M. da.; SCHEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. de. Estudo das propriedades mecânicas das ligas Ti-8Nb-13Zr e Ti-18Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 22, n. 1, p. 5-7, 2003.

SILVA JUNIOR, A. I. da; ARAÚJO FILHO, H. da C. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 512-517, 2000.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**. 2006. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOARES, A. G. **Biomateriais**: fórum de biotecnologia biomateriais, 2005. Disponível em: < http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2012.

VIDELA, H. A. Efeito do enobrecimento do potencial de corrosão em metais e ligas resistentes à corrosão. In: _____. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. p. 32-41; 66-68.

WILLIAMS, D. F. Biocompatibility of clinical implant materials. In: _____. **CRC series in biocompatibility**. Boca Raton: CRC Press, 1981. v. 1, p. 24.

Glossário

Afinidade eletrônica: quantidade de energia liberada quando um átomo gasoso, isolado (ou algumas vezes um íon), ganha um elétron

Agitador magnético: aparelho utilizado para agitar soluções, constituído de uma placa (onde se coloca um recipiente com uma solução), e uma barra magnética que fica dentro da solução, garantindo uma agitação eficaz

Água Milli-Q[®]: água deionizada, purificada em sistema Milli-Q, este fornecido pela Millipore Corporation

Alotrópico: elemento que existe em variedades diferentes na forma livre, com propriedades físicas diferentes

Amorfo(a): substância sem ordenação espacial à longa distância, sem estrutura atômica definida

Anatásio: tipo de TiO₂

Anodização: processo de formação de um filme de óxido sobre metais quando imersos em soluções eletrolíticas e conectados em uma fonte de eletricidade

Anodo: eletrodo no qual ocorre o processo de oxidação em determinada célula eletroquímica

Barra magnética: tipo de imã com a função de acessório utilizado em agitadores magnéticos, resistente a produtos químicos e elevadas temperaturas, de grande durabilidade, impermeável e não descartável

Biocompatibilidade: habilidade de um material em promover resposta biológica apropriada em determinada aplicação

Biofuncionalidade: propriedades físicas e mecânicas do biomaterial que o permite desempenhar a função desejada, sem que haja algum dano ao próprio material e ao indivíduo que faz uso deste

Biomaterial: substância, que não seja fármaco, de origem natural ou sintética, usada durante certo período de tempo, como parte ou sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo

Campo elétrico: região de influência que afeta as partículas carregadas; componente do campo eletromagnético

Capacitância: ou capacidade elétrica, é a grandeza física que mede a quantidade de energia acumulada em um material, esta relacionada com o potencial elétrico deste material

Capacitor: componente que armazena energia, cargas elétricas em um campo elétrico

Capacitor ideal: caracterizado por uma única constante, a capacitância, sendo que, quando o capacitor não é ideal, há, além da capacitância, uma corrente de fuga, esta causada pela perda de carga com o tempo no capacitor

Carga elétrica: propriedade física, determinando interações eletromagnéticas, e que é armazenada em grande quantidade em materiais/corpos

Catéter: dispositivo inserido em vasos ou dutos sanguíneos, com a função de se avaliar entupimentos em artérias coronárias

Catodo: eletrodo no qual ocorre o processo de redução em determinada célula eletroquímica

Célula eletroquímica: sistema que consiste de dois eletrodos em contato com um eletrólito

Circuito elétrico equivalente: conexão fechada de elementos elétricos para a passagem de corrente elétrica

Condutividade eletrônica: condução de eletricidade pelo movimento dos elétrons; condução elétrica ou condução de carga elétrica através da matéria

Conformabilidade: capacidade que as moléculas possuem de se intercambiarem por rotações em torno de ligações, sem quebra ou mudança da ligação

Constante de Faraday: valor da carga por mol de elétrons; $F = 96,485 \text{ kC mol}^{-1}$

Constante dielétrica do filme: propriedade do material (filme) em capacitores, ou capacitância total do material, caracterizado pela relação entre a carga elétrica que possui um determinado dielétrico no capacitor e a carga elétrica nos eletrodos em vácuo (ou a relação entre um capacitor com determinado dielétrico e o outro com dielétrico igual ao vácuo)

Constante dos gases ideais: constante que aparece na lei dos gases ideais, R

Convexão: movimento de regiões de um fluido, frequentemente como o resultado de diferenças na densidade ocasionadas por diferenças na temperatura

Corpo de prova: amostra representativa de material, com características específicas, utilizada para determinado ensaio

Corrente anódica: corrente que favorece a formação e estabilidade de um filme na superfície de determinado material, e conseqüentemente, a resistência deste à corrosão

Corrente elétrica: velocidade de migração de carga, e é medida em ampères (A), sendo 1 A igual a 1 C s^{-1}

Corrosão: reação não desejada de um material que resulta na dissociação ou destruição do material. Ex.: oxidação de um metal

Corrosão por pite: tipo de corrosão preferencial que ocorre em pequenas áreas, identificada pela formação de cavidade na superfície metálica, apresentando fundo em forma angular e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro

Cristalinidade: organização das ligações químicas em substâncias

Curva anódica: curva caracterizada pelo processo anódico, controlado, portanto, anodicamente, em que há o aumento dos valores positivos de potencial ou a diminuição dos valores negativos

Curva de linearidade: curva correspondente a determinado método que fornece resultados diretamente proporcionais a uma dada variável

Densidade de corrente: corrente por unidade de área de um eletrodo, em $A\ m^{-2}$

Dentifrícios: creme dental, pasta dental, utilizados para higienização bucal

Diagrama de Pourbaix: método gráfico que relaciona potencial de eletrodo com o pH, capaz de prever as condições em que podem ocorrer corrosão e passividade de um material

Diferença de potencial: diferença de potencial elétrico entre dois pontos, ou medida do trabalho que deve ser feito para mover uma carga elétrica de um ponto a outro. A medida é feita em volts, V, e é comumente chamada de voltagem

Difusão: passagem de uma substância através da outra

Dissolução: mistura de um soluto em um solvente

Ductibilidade: capacidade que o material possui de ser maleável, esticado até formar um fio (como um metal)

Dupla camada elétrica: carga localizada na superfície de uma partícula coloidal e à camada do contra-íon que neutraliza essa carga; também corresponde à camada carregada da superfície de um eletrodo de trabalho usado em voltametria

Dureza: resistência à penetração (risco) que um material apresenta

Elemento de liga: elemento adicionado à determinado metal, formando-se uma liga metálica, tendo-se algumas de suas propriedades físico-químicas modificadas

Eletrodo: condutor metálico que faz contato com um eletrólito em uma célula eletroquímica

Eletrodo auxiliar (contra eletrodo): eletrodo que, juntamente com o eletrodo de trabalho, forma o circuito de eletrólise em uma célula de três eletrodos

Eletrodo de calomelano saturado: eletrodo de referência que pode ser formulado como $Hg | HgCl_{2(sat)}, KCl_{(sat)} ||$. Sua semi-reação é $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$

Eletrodo de referência: eletrodo cujo potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é conhecido e contra o qual os potenciais de eletrodos não conhecidos podem ser medidos; o potencial de um eletrodo de referência é completamente independente da concentração do analito

Eletrodo de trabalho: eletrodo cujo potencial está relacionado ao logaritmo da atividade de uma ou mais espécies que estejam em contato com o eletrodo

Eletrodo não-polarizado: eletrodo de referência em equilíbrio com a solução contendo os mesmos íons dissolvidos nesse eletrodo, e, portanto, a diferença de potencial da interface eletrodo/solução quase não varia

Eletrólito: substância que produz íons quando dissolvida em um solvente

Eletrólito de suporte: sal adicionado à solução em uma célula voltamétrica para eliminar a migração do analito para a superfície do eletrodo

Eletrólito forte: eletrólito que está totalmente ou quase dissociado em solução

Elétron: partícula subatômica que possui massa muito pequena e carga elétrica negativa e que é encontrada na região extranuclear de um átomo

Elétron de valência: elétrons que pertencem à camada de valência

Eletronegatividade: tendência relativa de um átomo ligado em atrair elétrons para si

Eletroquímica: ramo da química que trata com o uso de reações químicas para conduzir eletricidade, forças relativas dos agentes oxidantes e redutores, e com o uso da eletricidade para conduzir mudança química

Emissão termoiônica: emissão de elétrons de um metal provocado pelo aumento da temperatura

Energia de ligação: diferença de energias totais de um sistema

Enobrecimento do potencial de corrosão: passagem dos valores de potencial de corrosão para valores menos negativos, ou mais positivos (valores mais nobres), aumentando-se a resistência do metal contra o processo corrosivo

Enxerto: transplante de tecidos em procedimento cirúrgico

Equação de Nerst: equação que expressa o potencial da célula em termos da concentração dos reagentes que tomam parte na reação da célula; $E = E^o - (RT/nF) \ln Q$

Equilíbrio termodinâmico (ou dinâmico): condição na qual o processo direto e inverso ocorre simultaneamente em velocidades iguais; reações químicas no equilíbrio

Espectro: frequências ou comprimentos de onda da radiação eletromagnética emitidos ou absorvidos pelas substâncias

Espectroscopia: análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida pelas substâncias

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X: técnica que permite quantificar elementos químicos na superfície da amostra e suas concentrações relativas

Estado de oxidação: condição real de uma espécie com um número de oxidação especificado

Estado de equilíbrio: estado termodinamicamente estável de um composto, sem este se tender à decomposição em seus elementos

Estado estacionário: regime permanente, que não se altera

Faixa de frequência: faixa de números de ciclos (repetições da forma de onda) por segundo, e a unidade é *hertz*, Hz

Fitting: ajuste de dados

Fluxo de corrente: quantidade de elétrons que atravessam o eletrodo em um circuito elétrico

Feixe de raios-X: agrupamentos de partículas, de emissões eletromagnéticas

Filme anódico/passivo/protetor: filme formado a partir de reações de oxidação em determinado meio, sobre a superfície de um metal

Força motriz: força que impulsiona, que estimula

Frequência: número de vibrações, oscilações ou excursões por segundo; medido em hertz (Hz), ciclos por segundo (cps), ou recíproco de segundo (s^{-1}), todas unidades equivalentes

Impedância eletroquímica ou espectroscopia de impedância eletroquímica: técnica eletroquímica que consiste na aplicação de um potencial elétrico variável por meio de um potenciostato em uma célula eletroquímica, tendo-se como resposta uma corrente elétrica

Implante: dispositivo de metal, normalmente de titânio, que tem a função de substituir parte ou integralmente uma função do organismo

Interação inelástica: interação que não altera a matéria (sua forma e tamanho não são modificadas)

Interface: superfície de contato entre duas espécies

Intersticial: substância intercelular

Intermetálico: substância composta de dois metais em proporções definidas

Ionização: conversão de átomos e moléculas a cátions por remoção de elétrons; doação de um próton de uma molécula ácida ou neutra a uma base; formação da base conjugada do ácido

Íon: átomo ou grupo de átomos ligados covalentemente apresentando carga elétrica

Isomorfo: substância que possui a mesma forma que outra; que se cristalizou sob formas iguais

Lente: dispositivo com a função de desviar raios de luz pelo seu índice de refração maior do que o do ar

Liga: combinação de metais que pode ser uma solução sólida, um composto ou uma mistura de compostos

Lixa: papel de superfície abrasiva feita de minerais, utilizado para polir madeiras, metais, entre outros, com granulação variando de 16 a 3000 mesh

Material dielétrico: isolante elétrico que se torna condutor de eletricidade quando seu campo de ruptura é ultrapassado

Meio (fluido) biológico/corpóreo/fisiológico: conjunto de condições física, química e biológica que permite a vida em todas as suas formas

Mesh: número de grãos por centímetro quadrado, sendo a maior granulação utilizada para polimento

Metaestável: equilíbrio temporário

Metal: substância que conduz eletricidade, tem brilho, é maleável e dúctil, forma cátions e tem óxidos básicos. Consiste de cátions mantidos juntos por um mar de elétrons

Microeletrodo: condutor metálico com micro dimensões, que faz contato com um eletrólito em uma célula eletroquímica

Micrografia ou metalografia microscópica: estuda os produtos metalúrgicos com o auxílio de um microscópio, determinando-se os constituintes e a textura de suas superfícies polidas atacadas por um material reativo

Microscopia eletrônica de varredura: microscópio eletrônico que produz imagens tridimensionais de alta resolução da superfície de um material sólido, com a função de avaliar a estrutura superficial de uma amostra

Migração: fenômeno de transporte de massa devido à existência de um campo elétrico no interior da solução, e os íons e as camadas de solvatação se orientam de acordo com suas cargas

Módulo de elasticidade: medida da rigidez de um material sólido, que depende de sua composição química e microestrutura

Momento angular orbital: medida da velocidade com que o elétron circula ao redor do núcleo

Momento angular total: medida da velocidade com que um conjunto de elétrons circula ao redor do núcleo

Morfologia: forma estrutural das superfícies dos materiais

Número quântico principal (n): número quântico que especifica o nível de um elétron num átomo

Odontologia: área da saúde humana que estuda e trata da face, pescoço e cavidade bucal dos indivíduos

Onda eletromagnética: distribuição ampla de energia que preenche o espaço por onde ela passa, oscilando, em fase, os campos magnético e elétrico, perpendiculares entre si

Orbital atômico: nível eletrônico; distribuição espacial da densidade de probabilidade do elétron Ψ^2 , para tal nível

Orbital (ou orbital atômico): região do espaço na qual existe uma alta probabilidade de se encontrar um elétron em um átomo. Um orbital s é uma região esférica; um orbital p tem dois lóbulos, em lados opostos do núcleo; um orbital d tem tipicamente quatro lóbulos, com o núcleo ao centro; um orbital f tem um arranjo mais complicado de lóbulos

Ortopedia: área que cuida de doenças e deformidades dos ossos, músculos, ligamentos, articulações e outros elementos relacionados ao aparelho locomotor

Osseointegração: fenômeno de junção do osso e de um dispositivo à base de titânio após a inserção deste dentro do referido osso, havendo migração de células ósseas para a superfície do metal

Osteossíntese: fenômeno de junção de vários fragmentos de osso com um dispositivo à base de titânio após a inserção deste dentro do referido osso, havendo migração de células ósseas para a superfície do metal

Oxidação: perda de elétrons por uma espécie ou uma substância em determinada reação

Parâmetro eletroquímico: parâmetros com valores baseados em medidas e técnicas eletroquímicas, a partir de reações eletroquímicas

Passivação: proteção obtida por filme em uma superfície contra reações posteriores

Passivação espontânea: reação eletroquímica que favorece a formação dos produtos de corrosão, como o filme protetor na superfície metálica

Passividade: estado de passivação

pH: logaritmo comum negativo da concentração (ou da atividade) de íons hidrogênio (hidroxônio) numa solução aquosa

Polimento: processo de gerar brilho em alguma superfície e reajustar peças, eliminando-se rebarbas, ciscos e outras imperfeições

Potencial anódico: potencial aplicado ao circuito elétrico capaz de promover a passivação do material metálico pelo processo de corrosão do metal no meio corrosivo, com auxílio de um potenciostato, mantendo-se automaticamente o potencial de passivação

Potencial catódico: potencial aplicado ao circuito capaz de eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal, o que faz com que toda a estrutura adquira comportamento catódico, e o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixe de existir e a corrosão é totalmente eliminada

Potencial de circuito aberto com o tempo: diferença de potencial obtida em decorrência de alguns fatores, como concentração de reagente, solvente e temperatura, dada uma força eletromotriz que produz uma corrente elétrica em um circuito

Potencial de eletrodo: tensão associada com uma semi-reação escrita (por convenção) como redução; também chamado de potencial de redução

Potencial elétrico: capacidade de um corpo energizado em realizar trabalho (ação de atrair ou repelir cargas elétricas); energia potencial associada a um campo elétrico estático em relação à carga elétrica de uma partícula

Potencial eletrostático: potencial elétrico a partir de uma carga puntiforme; energia potencial associada a um campo elétrico estático em relação à carga elétrica de uma partícula

Potencial padrão: contribuição de um eletrodo ao potencial-padrão de célula; potencial-padrão de célula quando o eletrodo esquerdo é um eletrodo de hidrogênio e o da direita é o eletrodo de interesse

Potenciostato/Galvanostato: dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos de trabalho e de referência, controlando-se reações que ocorrem na célula eletroquímica, mantendo-se constante esse potencial

Propriedade mecânica: resposta de um material a influências mecânicas externas, causando deformações reversíveis, irreversíveis e resistência à fratura desse material

Proteção anódica: proteção de algum dispositivo a partir da formação de um filme protetor na superfície dos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa

Prótese: dispositivo implantado em um organismo, que substitui ou repara parte ou integralmente determinada função

Quantidade de carga: ou quantidade de eletricidade, é o número de elétrons em excesso em um capacitor

Raio atômico: metade da distância entre os centros de átomos vizinhos de um elemento sólido ou de uma molécula homonuclear

Reatância: resistência devido à passagem de corrente alternada por um capacitor ou indutor em um circuito elétrico

Reatância capacitiva: reatância devido à capacitância do capacitor e de um circuito elétrico

Reatância indutiva: reatância devido à indutância de um circuito elétrico

Repassivação: passivação de determinado material pela segunda vez

Reprodutibilidade: medida experimental realizada várias vezes com o intuito de diminuir erros que possam afetar os resultados finais

Resistência (elétrica): medida da habilidade da matéria de conduzir eletricidade; quanto menor a resistência, menor a condução

Resistor: dispositivo elétrico com a função de transformar energia elétrica em energia térmica

Retículo (cristalino): arranjo regular de partículas que se repetem (átomos, íons, moléculas) em um cristal

Rugosidade: irregularidades, variações do relevo da superfície de um material

Semicondutor: substância cuja condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura

Semi-reação: equação para a oxidação ou a redução; metade de uma reação de óxido-redução

Soldagem: operação de junção envolvendo geralmente a fusão das partes a serem unidas

Solução eletrolítica: solução (usualmente aquosa) que conduz ionicamente

Solvatação: interação de um soluto com o solvente; invólucro das partículas de solvente ao redor das partículas de soluto

Stent: dispositivo inserido no organismo humano com a função de prevenir obstrução do fluxo sanguíneo nos vasos ou dutos

Técnica eletroquímica: método ou aparelho que mede certos parâmetros baseado em reações eletroquímicas (ou parâmetros eletroquímicos) que ocorrem no seio na solução

Têmpera: tratamento térmico que consiste no resfriamento rápido do aço de uma temperatura superior (cerca de 50 °C) à sua temperatura crítica em um meio de resfriamento. O objetivo da têmpera é o aumento do limite de resistência à tração e o aumento da dureza.

Termodinâmica: estudo das transformações de energia de uma forma a outra

Termodinamicamente favorável: reação química tendendo à formação dos produtos, com energia livre de Gibbs menor do que zero

Transpassivação: varredura do ciclo inverso na voltametria cíclica, com a redução de óxidos formados na passivação do material (metálico)

Valência: número de ligações que um átomo pode formar

Velocidade de varredura: velocidade do potencial aplicado em um circuito elétrico

Vida útil: período de utilização de determinado dispositivo (material), o qual deve estar em perfeitas condições para que seu desempenho satisfaça algum objetivo, sem prejudicar e/ou alterar as propriedades do próprio dispositivo e sem causar danos ao indivíduo/alvo

Voltametria cíclica: técnica eletroquímica que aplica um potencial a um circuito elétrico, tendo um aumento desse potencial em regiões mais negativas, acarretando-se na redução do composto, e um potencial no sentido inverso, no qual nenhuma redução ocorre mais

Voltamograma: representação gráfica de um resultado obtido a partir da técnica eletroquímica de voltametria

Usinagem: processo mecânico de remoção de material

Referências

- ANDRADE, J. de. **Estudo do mecanismo da carga pulsada em eletrodos planos de Pb e em eletrodos porosos de baterias de chumbo ácido**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- HALLIDAY, J.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 2-3.
- LIMA, A. P. A. F.; VASCONSELOS, F. M. N. de; BEATRICE, L. C. S. Biocompatibilidade dos materiais restauradores estéticos em pacientes infantis e adolescentes. **International Journal of Dentistry**, v. 2, n. 2, p. 279-285, jul./dez. 2003.
- RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. History of biomaterials. **Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2004. p. 11-19.
- RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2008.
- TIACIANELLI, E. A. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Ed. USP, 2005.

Apêndice A – Tratamento de resíduos químicos

As ligas de Ti e soluções eletrolíticas geradas não causam qualquer tipo de risco ao ser humano e ao meio ambiente. As ligas podem ser utilizadas em implantes dentários e próteses ortopédicas. E as soluções eletrolíticas foram utilizadas para simular o meio fisiológico. Portanto, os resíduos produzidos não precisaram de descarte apropriado, uma vez que eles fazem parte do próprio sistema orgânico humano.