

Ligas Ti-Al-Nb como biomaterial: elaboração, caracterização,
modificação eletroquímica da superfície e estudo da biocompatibilidade
utilizando culturas primárias de células da medula óssea humana

LUCINA ROCHA SOUSA

Tese de Doutorado
2006

LUCINA ROCHA SOUSA

Ligas Ti-Al-Nb como biomaterial: elaboração, caracterização, modificação eletroquímica da superfície e estudo da biocompatibilidade utilizando culturas primárias de células da medula óssea humana

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi
Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Peláez Abellán

Araraquara 2006

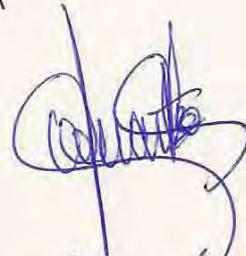
LUCINA ROCHA SOUSA

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

Araraquara, 10 de outubro de 2006.

BANCA EXAMINADORA

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



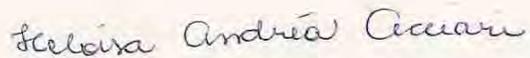
Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Paulo Tambasco de Oliveira
Faculdade de Odontologia – USP, Ribeirão Preto



Dr^a Heloisa Andréa Acciari
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Raúl García Carrodegua
Universidade de Havana, Cuba



LUCINA ROCHA SOUSA

1 DADOS PESSOAIS

Nascimento: 28/10/1978, São Paulo – SP
Carteira de Identidade: 32015799-4 SSP/SP - 30/04/2002
CPF: 278689228-77

Endereço residencial: Av. Rodolfo Pagliarini, 38 – V. Aracoara, Pq. CECAP I –
CEP: 14808-195, Araraquara – SP
Telefone: (16) 3332-4788
E-mail: luucina@yahoo.com.br; lucinars@posgrad.ig.unesp.br.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2002-2006 Doutoramento em Química
Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara/SP - Brasil
Título: Ligas Ti-Al-Nb como biomaterial: elaboração, caracterização, modificação eletroquímica da superfície e estudo da biocompatibilidade utilizando culturas primárias de células da medula óssea humana
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi
Co-orientador: Ernesto Peláez Abellán
Bolsista: Programa de Doutorado Direto da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.
- 1997-2001 Graduação em Licenciatura em Química
Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara/SP - Brasil
Bolsista: Fundação para o Vestibular da UNESP - VUNESP

3 FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2005-2006 Doutoramento Sanduíche (01/09/2005 a 01/02/2006)
Universidade da Madeira – UMA, Funchal - Portugal
Título: Estudo da biocompatibilidade *in vitro* da superfície de óxidos formados por *spark-anodization* sobre a liga Ti-6Al-7Nb empregada como biomaterial para implante.
Orientadora: Helena Tomás
Bolsista: Programa de Estágio de Doutorado no Exterior/Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – PDEE/CAPES
- 1998-2001 Iniciação Científica
Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara/SP - Brasil
Título: Estudo microestrutural de amálgamas dentários e de suas fases componentes.
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi
Bolsista: Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica/Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – PIBIC/CNPq

4 PRÊMIOS E TÍTULOS

- 2005 Student Award in International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials – nanoSMat 2005. Universidade de Aveiro, Portugal. Manufacture and Electrochemical Surface Modification of Ti-Al-Nb Alloys to Biomedical Applications
- 2004 Trabalho premiado na XXXIV Semana da Química, Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
Título: Estudo microestrutural das ligas Ti-4,5Mo e Ti-6Mo empregadas como biomaterial.
- 1999 Menção honrosa aos autores pelo trabalho selecionado dentre os da área de Exatas e apresentado no XII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, promovido pelas Pró-Reitorias de Pós-Graduação e Pesquisa, de Graduação, de Extensão Universitária e pela Assessoria. Título: Microestrutura da fase Ag_2Hg_3 de amálgamas dentários antes e após ensaios de corrosão.
- 1997 Bolsa concedida como prêmio aos primeiros colocados no vestibular pela Fundação para o Vestibular da UNESP – VUNESP, nas diferentes áreas do conhecimento (Humanas, Exatas e Biológicas) e pertencentes ao Programa de Formação de Professores.

5 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Trabalhos completos em anais de eventos

- 1 ROCHA-SOUSA, L.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical behavior of Ti-based alloys Ti-10Al and Ti-10Nb in simulated body fluid solution. In: THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, Lisboa, 2005.
- 2 PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C. Study of the corrosion behavior of anodized Ti implant by EIS in simulated body fluid. In: THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, Lisboa, 2005.
- 3 ERNESTO, V. A. R. T.; ROCHA-SOUSA, L.; BEATRICE, C. R. S.; GUASTALDI, A. C. Análise microestrutural do cordão de solda (da junta soldada) por laser utilizando-se uma liga de Ni-Cr. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto Alegre, 2004.
- 4 ERNESTO, V. A. R. T.; ROCHA-SOUSA, L.; BEATRICE, C. R. S.; GUASTALDI, A. C. Caracterização de uma liga de Ni-Cr soldada por TIG. In: XVI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, Ilha Solteira, 2004.
- 5 LOPES, M. A.; ROCHA-SOUSA, L.; BEATRICE, C. R. S.; SOUZA, P. C. D. R.; GUASTALDI, A. C. Estudo de juntas soldadas do Ti cp empregado em próteses sobre implantes. In: II CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TRATAMENTOS TÉRMICOS, Atibaia, 2004.

6 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; VERCIK, L. C. O.; SANTOS, M. L. S.; GUASTALDI, A. C. Estudo comparativo da resistência à corrosão de recobrimentos de hidroxiapatita sobre a liga Ti-6Al-4V. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Araraquara, 2002. ANAIS DO XIII SIMPÓSIO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2002. p. 654-656.

7 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C. Microestrutura da fase Ag_2Hg_3 de amálgamas dentários antes e após ensaios de corrosão. In: XII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, São José do Rio Preto, 2000.

8 ROCHA-SOUSA, L.; RAMIRES, I.; CODARO, E. N.; GUASTALDI, A. C. Caracterização da corrosão da liga Co-Cr-Mo em meio de NaCl. In: XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Maragogi, 1999.

9 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N.; GUASTALDI, A. C. Corrosão de amálgamas dentários em soro fisiológico. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Maragogi, 1999. XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA - SIBEE, 1999. p. 536-538.

10 ROCHA-SOUSA, L.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C. Correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas nos amálgamas dentários. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Curitiba, 1998. 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 1998. p. 1019-1027.

5.2 Resumos simples em anais de eventos

1 ROCHA-SOUSA, L.; SANTOS, J. L.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; GUASTALDI, A. C.; TOMÁS, H. Cytocompatibility evaluation of a titanium alloy (Ti-6Al-7Nb) surface modified by spark-anodization. In: 4º CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, Caxambú, 2006.

2 CELIBERTO, F. S.; GUASTALDI, A. C.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L. Identification of phosphates groups in the Ti-6Al-7Nb alloy surface modified by anodic oxidation. In: XX CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICRISCOPIA E MICROANÁLISE, Águas de Lindóia, 2005.

3 ROCHA-SOUSA, L.; MEIRA, C. R.; GUASTALDI, A. C.; SCHNEIDER, S. G.; PELÁEZ-ABELLÁN, E. Cast Ti-Al-Nb alloys prepared by argo ARC mering for Biomaterials Applications. In: BRAZILIAN MRS MEETING 2004, III ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, Foz do Iguaçu, 2004.

4 GUASTALDI, A. C.; CELIBERTI, F. S.; ROCHA-SOUSA, L.; CAPELA, M. V.; SCHNEIDER, S. G. Estudo microestrutural das ligas Ti-4,5Mo e Ti-6Mo empregadas como biomaterial. In: XXXIV SEMANA DA QUÍMICA, Araraquara, 2004.

5 MELIN, M. C. S.; CARVALHO, T. M.; ACCIARI, H. A.; ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C.; CAPELA, M. V. Estudo e desenvolvimento de novas ligas de

titânio para confecções de próteses. In: XII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSCAR, São Carlos, 2004.

6 CARVALHO, T. M.; MELIN, M. C. S.; ACCIARI, H. A.; ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C.; CAPELA, M. V. Obtenção e caracterização das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo para serem utilizadas como biomateriais. In: XII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSCAR, São Carlos, 2004.

7 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; RAMIRES, I.; FRANCISCO, C. S.; GUASTALDI, A. C. Estudo comparativo da corrosão de sistemas presentes na microestrutura de amálgamas dentários por voltametria cíclica. In: XIII ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA e XXXI SEMANA DA QUÍMICA, Araraquara, 2001.

8 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C. Corrosão: Estudo eletroquímico de ligas metálicas que compõem amálgamas dentários. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO e II SEDEMAT, Fortaleza, 2000.

9 ACCIARI, H. A.; ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C. Caracterização metalúrgica das fases constituintes da microestrutura de amálgamas dentários. In: II CONGRESO INTERNACIONAL DE BIOMATERIALES, Habana, 1999.

10 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N.; GUASTALDI, A. C. Estudo de corrosão das fases (Ag_3Sn , Ag_2Hg_3 , Cu_6Sn_5 , Cu_3sn , $Ag-Cu$ e Sn_7Hg) de amálgamas dentários In: XI CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, Araraquara, 1999.

11 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; GUASTALDI, A. C. Caracterização microestrutural de amálgamas dentários e de suas fases constituintes. In: VI SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, São Carlos, 1998.

12 ROCHA-SOUSA, L.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N.; GUASTALDI, A. C. Estudo microestrutural de amálgamas dentários e de suas fases componentes. In: X CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, Rio Claro, 1998.

5.3 Resumos expandidos em anais de eventos

1 ROCHA-SOUSA, L.; SANTOS, J. L.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; GUASTALDI, A. C.; TOMÁS, H. Cytocompatibility evaluation of a titanium alloy surface modified by spark-anodization. In: ANNUAL MEETING OF CQM/MATERIALS TEAM, Funchal, 2006.

2 ROCHA-SOUSA, L.; OLIVEIRA, N. T. C.; MANIETTE, Y.; UTUNI, V. H. S.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; GUASTALDI A. C. Estabilidade do filme de óxidos da liga Ti-6Al-7Nb em função do tempo de imersão em meio fisiológico. In: XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Londrina, 2005.

3 OLIVEIRA, N. T. C.; ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C. Caracterização eletroquímica e microestrutural de Ligas Ti-Mo. In: XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, Londrina, 2005.

4 ROCHA-SOUSA, L.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C.; PELÁEZ-ABELLÁN, E. Effect of immersion period on electrochemical behaviour of the oxide film formed on Ti-6Al-7Nb alloy in physiological media. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, Aveiro, 2005. Proceedings nanoSMat, p. p175-p177. 2005.

5 ROCHA-SOUSA, L.; FRANCHI, S. J. S.; CELIBERTO, F. S.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C.; PELÁEZ-ABELLÁN, E. Study of phosphate groups incorporated to anodic oxide film grown on Ti-6Al-7Nb alloy in acid phosphoric media. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, Aveiro, 2005. Proceedings nanoSMat, p. p178-p180, 2005.

6 PEDROSO, M. V.; PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C. Obtención por oxidación anódica de TiO_2 en polvo. In: TALLER SOBRE SÍNTESIS QUÍMICA NO CONVENCIONAL, Habana, 2005.

7 PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L.; UTUNI, V. H. S.; GUASTALDI, A. C. Obtención por oxidación anódica de fosfato de titanio sobre implantes de titanio. In: TALLER SOBRE SÍNTESIS QUÍMICA NO CONVENCIONAL, Habana, 2005.

5.4 Artigos completos publicados em periódicos

1 ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C. Microestrutura da fase Ag_2Hg_3 de amálgamas dentários antes e após ensaios de corrosão. **Revista de Iniciação Científica**, v.2, p. 276-284, 2000.

2 ACCIARI, H. A.; ROCHA-SOUSA, L.; GUASTALDI, A. C. Parte I: Amálgamas dentários: Caracterização microestrutural de suas fases constituintes. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 11, n. 2, p. 13-19, 1999.

3 RAMIRES, I.; ROCHA-SOUSA, L.; CODARO, E. N.; GUASTALDI, A. C. Estudio de la passivación de la aleación Co-Cr-Mo en suero fisiológico. **Revista Información Tecnológica del Chile, La Serena**, v. 10, n. 5, p. 61-65, 1999.

5.5 Artigos completos aceitos para publicação em periódicos

1 PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L.; MÜLLER, W.-D.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution. **Corrosion Science**, set. 2006.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu amor e companheiro de todas as horas, Vegner, pelo seu grande carinho, apoio e incentivo.

Aos meus avós, Alvino e Clarice, pais Aurora e Railton e irmãos pela criação e convivência de afeto e confiança.

Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.

(Johann Joachim Becher, 1667)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi, pela orientação que permitiu a realização deste trabalho e pelos ensinamentos que levarei para a vida.

Ao Prof. Dr. Ernesto Pelaéz Abellán, pela amizade e orientação nos estudos de modificação eletroquímica de superfície.

À Profa. Dra. Helena Tomás pela amizade e orientação nos estudos de biocompatibilidade.

Aos meus amigos Marcus, Luci, Marly, Uíslei, Patrícia, José Luís, Rosa, Carlas e Paulas pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório Heloísa, Ivan, Eduardo (Codaro), Anahí, Márcio, Silmar, Vívian, Rafael, Nilson, Picon e Chico, e também à Vó (Regina) pelos incentivos e contribuições.

A todos os membros do Grupo de Biomateriais que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider e ao técnico Sebastião do Prado pela atenção e disposição na elaboração das ligas.

Ao Prof. Dr. Oscar Ballancin e ao técnico Rover Bello pelo auxílio e disposição para realização do trabalho mecânico de conformação das ligas.

Ao Prof. Dr. Geraldo Luís Vaz pelo auxílio nos ensaios mecânicos de tração.

Ao Centro Hospitalar do Funchal pelo fornecimento das amostras biológicas (Dr. José Antônio Pereira).

À SANDINOX Biometais, Alcan do Brasil e FAENQUIL pela doação da amostras de metais e ligas.

Aos técnicos da vidraria Cláudio e Paulo e funcionários do departamento de Físico-Química Maria Helena, Ricardo, Neide, Carmem, Penha e principalmente, ao Sebastião pela amizade e auxílios a esta pesquisa.

Ao doutorando Vicente pelo auxílio com os tratamentos térmicos e aos doutorandos Gilbert e Elias pelo auxílio com as análises termogravimétricas.

À amiga Rosilene pela revisão do texto.

Aos professores do Instituto de Química, em especial aos Prof. Assis, Sadao, Toninho e Yves, pelas contribuições a este trabalho e a minha formação acadêmica.

Às agências FAPESP/DD (Proc.: 02/00638-0) e CAPES/PDEE (0799-05-0) pelo financiamento indispensável.

Resumo

A primeira etapa desta pesquisa constituiu no preparo de ligas Ti-Al-Nb por fusão a Arco e processamento termomecânico por laminação a quente e recozimento. Este estudo caracterizou a morfologia, estrutura e composição dos materiais empregando-se as técnicas LM, SEM-EDS e DRX; foram avaliadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração e a resistência à corrosão utilizando medida de OCP, polarização potenciodinâmica e EIS. Os resultados mostraram a influência dos elementos de liga na microestrutura e no comportamento mecânico, revelando que a liga comercial Ti-6Al-7Nb apresentou o melhor conjunto de propriedades. Os ensaios eletroquímicos em solução que simula a agressividade do fluido corporal mostraram pequena influência dos teores de Al e Nb nas correntes de passivação. Contudo, as velocidades de formação e dissolução do filme foram afetadas. O espectro de impedância para a liga Ti-6Al-7Nb demonstrou que um processo de formação e dissolução da camada de óxidos ocorre como função do tempo de imersão. Um estado estacionário entre as velocidades de formação e dissolução foi alcançado ao redor de 140 h e caracterizado por uma espessura limite, que mostrou boa concordância dos resultados calculados por EIS e medidos por TEM. A segunda etapa envolveu a modificação eletroquímica da superfície com o objetivo de obter um filme de óxido anódico que melhore a biocompatibilidade. Estudos de citocompatibilidade foram realizados pelo cultivo de células da medula óssea humana diretamente sobre a superfície do material e em contato com extratos contendo os seus produtos de corrosão, testando-se os efeitos das esterilizações por autoclave e etanol. Os experimentos com os extratos foram realizados expondo as culturas de 14 dias aos extratos metálicos durante 48 h. A proliferação/viabilidade celular (teste MTT) e a atividade da fosfatase alcalina (ALP) foram avaliadas

quantitativamente. As superfícies anodizadas e as culturas celulares foram caracterizadas por SEM acoplada à análise por EDS. Após anodização, a superfície mostrou uma microestrutura porosa com tamanho e número de poros influenciados pelo potencial aplicado. Esta análise mostrou que o óxido anódico é rico em Nb e contém P incorporado do eletrólito. Os experimentos realizados com células em contato direto com as superfícies (esterilizadas por autoclave) mostraram que o aumento do potencial promoveu crescimento da adesão celular sem efeito para a proliferação/viabilidade e atividade ALP. Contudo, a proliferação celular diminuiu e a atividade da ALP aumentou ligeiramente com o potencial aplicado aos 21 dias de cultura em amostras esterilizadas por etanol. Os experimentos com os extratos dos produtos de corrosão mostraram claramente uma diminuição significativa da citotoxicidade após anodização e esterilização por autoclave, especialmente a 120 V comparando aos demais potenciais, como revelou o teste MTT e sem efeito para a atividade ALP. Todavia, as análises morfológicas das culturas mostraram maior formação de nódulos minerais, precursores da formação óssea, na seguinte seqüência de potenciais: 160 > 200 > 120 V. Em geral, os resultados mostraram que o tratamento de anodização melhorou a citocompatibilidade do material.

Abstract

The first stage of the investigation consisted in manufacture of Ti-Al-Nb alloys by arc fusion melting and thermo-mechanical processing by hot-rolling and annealing. This study has characterized the morphology, structure and composition of the materials using LM, SEM and X-Ray techniques; the mechanical properties using Strength testing; and the corrosion resistance using OCP, Polarization and EIS electrochemical measurements. The results showed influence of the alloying elements on the microstructure and mechanical behavior and revealed that Ti-6Al-7Nb commercial alloy showed the best whole of properties. Electrochemical testing in a simulated body fluid showed little influence of Al and Nb contents on the passivity currents, however, the film formation and dissolution rates was modified by that ones. The impedance spectra for the Ti-6Al-7Nb alloy demonstrated that a chemical process of oxide layer dissolution-formation occurs as function of the immersion time. A steady-state between the formation and dissolution rates of the oxide film was reached around 140 h and characterized by a thickness limit; there is fairly good agreement between the oxide thicknesses calculated by EIS and measured by TEM. The second stage involved the electrochemical surface modification in order to obtain anodic oxide that improves the biocompatibility. The cytocompatibility studies were performed by seeding human bone marrow cells directly over the metallic surfaces and in contact with extracts containing the corrosion products of the material. Both the sterilization by autoclave and by ethanol was tested. The assays with the extracts were done by exposing 14 days cultures to the metallic extracts during 48 h. The cell proliferation/viability (MTT assay) and the activity of alkaline phosphatase (ALP) were quantitatively evaluated. The anodic coatings and the cultures were also characterized by SEM coupled to EDS. A porous

layer was formed after anodization. The size and number of the porous were dependent on the applied potential. The microanalysis of the anodic oxide showed enrichment in Nb and P incorporated from the electrolyte. Assays done with cells in direct contact with the material surfaces (sterilized by autoclave) showed that by increasing the applied potential: cell adhesion increased; there were no effects in cell proliferation/viability and in ALP activity. However, cell proliferation decreased and ALP activity increased with the applied potential in samples sterilized with ethanol at 21 days in culture. The assays with the corrosion product extracts of the material showed that the cytocompatibility was clearly improved by anodization (samples sterilized by autoclave), especially at 120V, as revealed by the MTT assay; there was no effect on the ALP activity. However, the culture cell morphologies showed that more mineral nodules (bone formation precursors) were formed on surfaces anodized in the following sequence: 160 > 200 > 120 V. In general, results showed that the anodization treatment improved the cytocompatibility of the material.

Sumário

Capítulo 1	24
1. Introdução	24
Capítulo 2	29
2. Revisão bibliográfica	29
2.1. Titânio e suas ligas	29
2.1.1. <i>Efeito dos elementos de liga</i>	29
2.1.2. <i>Classificação de acordo com a microestrutura</i>	34
2.1.3. <i>Introdução e desenvolvimento para aplicação como biomaterial</i>	36
2.1.4. <i>Preparo e processamento</i>	39
2.1.5. <i>Comportamento eletroquímico</i>	45
2.2. Modificação de superfície	53
2.2.1. <i>Aspectos gerais</i>	53
2.2.2. <i>Titânio e suas ligas</i>	53
2.2.3. <i>Caracterização da biocompatibilidade</i>	57
Capítulo 3	62
3. Proposição	62
Capítulo 4	63
4. Material e métodos	63
4.1. Preparo e caracterização das ligas de titânio	63
4.1.1. <i>Liga comercial Ti-6Al-7Nb</i>	63
4.1.2. <i>Elaboração das ligas de titânio</i>	63
4.1.2.1. <i>Materiais de partida</i>	63
4.1.2.2. <i>Escolha do método de fusão</i>	64
4.1.2.3. <i>Fornos de fusão à Plasma e a Arco</i>	65
4.1.2.4. <i>Procedimento de Fusão</i>	66
4.1.3. <i>Tratamento termomecânico</i>	67
4.1.3.1. <i>Solubilização e têmpera</i>	67
4.1.3.2. <i>Laminação a quente e recozimento</i>	67
4.1.4. <i>Preparo das amostras para caracterização microestrutural e química</i>	68
4.1.4.1. <i>Microscopia Ótica (LM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	68
4.1.4.2. <i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	68
4.1.4.3. <i>Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)</i>	69
4.1.5. <i>Análise Térmica</i>	69
4.1.6. <i>Determinação das propriedades mecânicas</i>	69
4.1.6.1. <i>Preparo dos corpos-de-prova para os ensaios de tração</i>	69
4.1.6.2. <i>Ensaio de tração</i>	71
4.1.6.3. <i>Análise da fratura</i>	71
4.1.7. <i>Preparo das amostras para os ensaios eletroquímicos</i>	71

4.1.8.	<i>Caracterização do filme de óxidos formados espontaneamente</i>	72
4.1.8.1.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</i>	72
4.1.8.2.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	73
4.2.	<i>Estudo da modificação de superfície</i>	73
4.2.1.	<i>Preparo das amostras</i>	73
4.2.1.1.	<i>Pré-tratamento</i>	73
4.2.1.2.	<i>Anodização</i>	74
4.2.2.	<i>Caracterização da superfície de óxidos formados por anodização</i>	74
4.2.2.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	74
4.2.2.2.	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	75
4.2.3.	<i>Caracterização das propriedades biológicas</i>	75
4.2.3.1.	<i>Teste MTT da viabilidade/proliferação celular</i>	76
4.2.3.2.	<i>Atividade da fosfatase alcalina</i>	76
4.2.3.3.	<i>Análise estatística por ANOVA</i>	77
Capítulo 5		78
5.	<i>Resultados e discussão</i>	78
5.1.	<i>Caracterização das ligas de titânio</i>	78
5.1.1.	<i>Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)</i>	78
5.1.2.	<i>Análise térmica</i>	79
5.1.3.	<i>Caracterização Microestrutural</i>	81
5.1.3.1.	<i>Microscopia Ótica</i>	81
5.1.3.2.	<i>Difratometria de raios X</i>	87
5.1.4.	<i>Propriedades mecânicas</i>	91
5.1.4.1.	<i>Ensaio de tração</i>	91
5.1.4.2.	<i>Análise da fratura por SEM</i>	96
5.1.5.	<i>Ensaio eletroquímicos</i>	101
5.1.5.1.	<i>Potencial a circuito aberto com o tempo</i>	101
5.1.5.2.	<i>Polarização potenciodinâmica</i>	102
5.1.5.3.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</i>	107
5.1.5.4.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM</i>	129
5.1.6.	<i>Conclusões – Caracterização das ligas de Ti</i>	133
5.2.	<i>Estudo da modificação de superfície</i>	134
5.2.1.	<i>Caracterização da superfície de óxidos</i>	134
5.2.1.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	134
5.2.1.2.	<i>Difratometria de raios X</i>	138
5.2.2.	<i>Caracterização das propriedades biológicas</i>	140
5.2.2.1.	<i>Adesão, viabilidade/proliferação celular</i>	140
5.2.2.2.	<i>Atividade da fosfatase alcalina (ALP)</i>	143
5.2.2.3.	<i>Citotoxicidade</i>	146
5.2.2.4.	<i>Morfologia das culturas celulares</i>	148

5.2.3.	<i>Conclusões – Estudo da modificação de superfície</i>	153
6.	Referências	154
7.	Anexos	165

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de classificação dos elementos de liga e diagramas de fases binários (COLLINGS, 1994).	30
Figura 2. Diagramas de equilíbrio de fases binários (a) Ti-Al e (b) Ti-Nb (BAKER, 1992).	33
Figura 3. Diagrama de fase pseudo-binário β -isomórfico (FLOWER, 1990).	34
Figura 4. Esquema de um forno de fusão a Plasma e a Arco.	65
Figura 5. Lingote resultante da fusão a Arco.	66
Figura 6. Corpos-de-prova para ensaio mecânico de tração (ASTM E8M, 2000).	70
Figura 7. Recorte de corpo-de-prova para ensaio mecânico de tração no lingote laminado empregando-se corte a jato d'água.	70
Figura 8. Corpo-de-prova finalizado para o ensaio mecânico de tração.	71
Figura 9. Célula eletroquímica contendo três eletrodos: auxiliar, referência e trabalho.	72
Figura 10. Arranjo experimental utilizado para anodização.	74
Figura 11. Curvas TG-DTA das ligas de Ti obtidas por fusão a Arco.	79
Figura 12. Microestrutura das ligas BF (a) Ti-10Al, (b) Ti-8Al-2Nb e (c) Ti-6Al-4Nb, 500x.	82
Figura 13. Microestrutura das ligas BF (a) Ti-4Al-6Nb, (b) Ti-2Al-8Nb e (c) Ti-10Nb, 500x.	82
Figura 14. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb BF após ataque com solução de Kroll, 500x.	82
Figura 15. Microestrutura das ligas TT (a) Ti-10Al, (b) Ti-8Al-2Nb e (c) Ti-6Al-4Nb, 500x.	84
Figura 16. Microestrutura das ligas TT (a) Ti-4Al-6Nb, (b) Ti-2Al-8Nb e (c) Ti-10Nb, 500x.	85
Figura 17. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb TT, 500x.	86
Figura 18. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb CO, 500x.	87
Figura 19. Difractogramas de raios X das ligas Ti-6Al-7Nb BF, TT e CO para o intervalo 2θ de 20 a 100°, com passo 0,02°/1s e radiação Cu $K\alpha_1$. Nota: Ficha PDF 44-1294 Ti α .	87
Figura 20. Difractogramas de raios X das ligas de Ti BF e TT, para o intervalo 2θ de 10 a 100°, com passo 0,02°/1s e radiação Cu $K\alpha_1$. Nota: Fichas PDF 44-1294 Ti α e PDF 09-0098 Ti ₃ Al α_2 .	88
Figura 21. Identificação da presença da fase β . Fichas PDF 44-1294 Ti α e PDF 44-1294 Ti β .	89
Figura 22. Curvas carga-deformação para a liga Ti-10Al TT.	91
Figura 23. Curvas carga-deformação para a liga Ti-8Al-2Nb TT.	91
Figura 24. Curvas carga-deformação para a liga Ti-6Al-4Nb TT.	92
Figura 25. Curvas carga-deformação para a liga Ti-4Al-6Nb TT.	92
Figura 26. Curvas carga-deformação para a liga Ti-2Al-8Nb TT.	92
Figura 27. Curvas carga-deformação para a liga Ti-10Nb TT.	93
Figura 28. Curvas carga-deformação para a liga Ti-6Al-7Nb TT.	93
Figura 29. Influência da composição química na resistência mecânica.	94
Figura 30. Influência da composição química sobre os parâmetros de ductilidade.	95
Figura 31. Superfície da fratura da liga Ti-10Al TT (a) região mapeada e (b) mapeamento do alumínio.	97
Figura 32. Superfície da fratura da liga Ti-8Al-2Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.	97

Figura 33. Superfície da fratura da liga Ti-6Al-4Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.	98
Figura 34. Superfície da fratura da liga Ti-4Al-6Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.	98
Figura 35. Superfície da fratura da liga Ti-2Al-8Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.	99
Figura 36. Superfície da fratura da liga Ti-10Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do nióbio.	99
Figura 37. Superfície da fratura da liga Ti-6Al-7Nb na condição TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.	100
Figura 38. Curvas de potencial a circuito aberto com o tempo em SPhSS (a) ligas de Ti BF e (b) ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO.	101
Figura 39. Curva de polarização potenciodinâmica obtidas após 9h de imersão em SPhSS e velocidade de varredura 0,167 mV/s para a liga Ti-6Al-7Nb CO.	103
Figura 40. Curva de polarização potenciodinâmica obtidas após 9h de imersão em SPhSS a velocidade de varredura 0,167 mV/s (a) ligas de Ti BF e (b) ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO.	106
Figura 41. Gráficos de impedância no plano complexo das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	108
Figura 42. Gráficos de impedância no formato Bode das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	109
Figura 43. Circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas de Ti. Nota: R_s -Resistência da solução; R_p -Resistência de polarização do filme; Q- Capacitância do filme associada ao Elemento de Fase Constante (CPE).	110
Figura 44. Resistência de polarização, capacitância e expoente α do filme de óxidos formado sobre as ligas BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) ajuste e (I) erro.	112
Figura 45. Gráficos da impedância residual das ligas de Ti BF após diferentes 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.	113
Figura 46. Gráficos de impedância no plano complexo das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	115
Figura 47. Gráficos de impedância no formato Bode das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	116
Figura 48. Gráficos da impedância residual das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após diferentes 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.	117
Figura 49. Gráficos de impedância no plano complexo da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	118
Figura 50. Gráficos de impedância no formato Bode da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.	118
Figura 51. Resistência de polarização, capacitância e expoente α do filme de óxidos formado sobre a liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) ajuste (I) erro.	120

Figura 52. Gráficos da impedância residual da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.	121
Figura 53. Imagens de TEM, no campo escuro, do filme de óxidos formado no potencial de circuito aberto na superfície da liga Ti-6Al-7Nb CO, após imersão em SPhSS por (a) 12, (b) 96 e (c) 192 h. Nota: Negativos encontram-se no ANEXO D.	130
Figura 54. Superfície controle esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1, 2 e 3.	134
Figura 55. EDS da superfície controle para as regiões (a) 1 – fase matriz, (b) 2 – fase beta e (c) 3 – óxido sobre a fase matriz.	134
Figura 56. Superfície anodizada a 120 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1, 2 e 3.	135
Figura 57. EDS da superfície anodizada a 120 V para as regiões (a) 1 – fase matriz, (b) 2 – fase beta e (c) 3 – óxido sobre a fase matriz.	135
Figura 58. Superfície anodizada a 160 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1 e 2.	136
Figura 59. EDS da superfície anodizada a 160 V para as regiões (a) 1 – fase matriz e (b) 2 – óxido sobre a fase matriz.	136
Figura 60. Superfície anodizada a 200 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1 e 2.	137
Figura 61. EDS da superfície anodizada a 200 V para as regiões (a) 1 – fase matriz clara e (b) 2 – fase matriz escura.	137
Figura 62. Difratograma de raios X da amostra anodizada a 200 V, esterilizada por autoclave, obtido no intervalo 2θ de 18 a 65° , com passo $0,02^\circ/3s$ e radiação $Cu K\alpha_1$. Nota: Fichas PDF 44-1294 $Ti \alpha$ e 44-1288 $Ti \beta$.	139
Figura 63. Viabilidade/proliferação celular para 21 dias de cultura em amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.	141
Figura 64. Viabilidade/proliferação celular aos 21 dias de cultura em amostras anodizadas comparando método de esterilização.	141
Figura 65. Atividade ALP/MTT para 1, 7, 14 e 21 dias de cultura celular em amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.	144
Figura 66. Atividade ALP/MTT para 21 dias de cultura em amostras comparando esterilização.	144
Figura 67. Viabilidade/proliferação celular para 12 dias de cultura e 48 h de exposição aos produtos de corrosão de amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.	146
Figura 68. Atividade ALP/MTT para 12 dias de cultura e 48 h de exposição aos produtos de corrosão de amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.	147
Figura 69. Culturas celulares sobre plástico no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.	148
Figura 70. Culturas celulares sobre amostra controle no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.	149
Figura 71. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 120 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 X.	149
Figura 72. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 160 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 X.	149
Figura 73. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 200 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.	150

Figura 74. Minerais sobre amostra (a) controle, 300x; (b) 120 V, (b) 160 e (d) 200 V, 8000x.

150

Lista de Tabelas

Tabela 1. Titânio e suas ligas de aplicação como biomaterial (AZEVEDO; HIPPERT JR, 2002; NIINOMI, 1998)	38
Tabela 2. Composição química % (m/m) da liga Ti-6Al-7Nb como biomaterial (ASTM F1295, 1997).	39
Tabela 3. Soluções de decapagem dos metais.	64
Tabela 4. Composição química nominal % (m/m).	64
Tabela 5. Características dos fornos de fusão empregados.	66
Tabela 6. Dimensão dos corpos-de-prova para ensaio mecânico de tração.	70
Tabela 7. Composição química das ligas de Ti obtidas por fusão a Arco % (m/m).	78
Tabela 8. Composição química de Ti-6Al-7Nb CO e Ti-6Al-7Nb obtida por fusão a Arco % (m/m).	78
Tabela 9. Resultado da análise térmica diferencial, comparado com a literatura.	80
Tabela 10. Propriedades mecânicas para as ligas de Ti em estudo, comparadas à literatura. Nota: Desvio-padrão da média entre parêntesis.	94
Tabela 11. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas de Ti BF após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.	111
Tabela 12. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.	116
Tabela 13. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.	119
Tabela 14. Espessura do filme de óxidos das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto calculada a partir dos dados de EIS.	125
Tabela 15. Espessura do filme de óxidos da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS calculada a partir dos dados de EIS.	126
Tabela 16. Espessura do filme de óxidos da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS calculada a partir dos dados de EIS para $\varepsilon = 100$ e medida por TEM.	131
Tabela 17. Microanálise química geral % (m/m) das amostras controle e anodizadas.	138
Tabela 18. Comparações múltiplas dos pares de médias do teste MTT dentro de cada dia utilizando o teste Tukey HSD.	142
Tabela 19. Comparações múltiplas dos pares de médias do teste ALP/MTT dentro de cada dia utilizando o teste Tukey HSD.	145
Tabela 20. Comparações múltiplas dos pares dos pares de médias do teste MTT para os extratos utilizando o teste Tukey HSD.	146
Tabela 21. Comparações múltiplas dos pares de médias da atividade ALP para os extratos utilizando o teste Tukey HSD.	147
Tabela 22. Microanálise química pontual % (m/m) dos minerais presentes nas amostras controle e anodizadas aos 21 dias de cultura celular.	151

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolos	Grandeza, Unidade no SI	Abreviaturas	
δ	espessura, m	ALP	Alkaline Phosphatase
A	área, m ²	BF	Bruta-de-Fusão
t	tempo, s	CO	Comercial
ω	freqüência angular, s ⁻¹	CPE	Constant Phase Element
T	temperatura, K	EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
E	potencial de eletrodo, V	EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
j	densidade de corrente elétrica, A m ⁻²	LM	Light Microscopy
R_p	resistência de polarização, Ω m ²	MEM	Minimum Eagle Medium
C	capacitância, F m ⁻²	MTT	brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazólio
ϵ_0	permissividade do vácuo, F m ⁻¹	OCP	Open Circuit Potential
ϵ	constante dielétrica, 1	SCE	Saturated Calomel Electrode
$Z = Z' + iZ''$	impedância, Ω m ²	SEM	Scanning Electron Microscopy
$Y = Y' + iY''$	admitância, S m ⁻²	SPhSS	Simulated Physiological Saline Solution
$ Z $	módulo da impedância, Ω m ²	TEM	Transmission Electron Microscopy
ϕ	ângulo de fase, 1	TT	Tratada Termicamente
Q	parâmetro CPE, S m ⁻² s ^{α}	PDF	Powder Diffraction Files
α	expoente do CPE, 1		

1. Introdução

“Um biomaterial pode ser definido como qualquer substância ou combinação destas que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer que seja o período de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente” (WILLIANS, 1987).

A utilização de materiais sintéticos para a substituição ou aumento dos tecidos biológicos sempre foi uma grande preocupação nas áreas médicas. Para este fim, são confeccionados diversos dispositivos a partir de metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos. Na realidade, nem sempre são novos materiais no sentido estrito da palavra, e sim materiais dos quais se utilizam novas propriedades melhoradas ou ainda não utilizadas, obtidas mediante diferentes composições químicas ou processos de fabricação.

Estes materiais, utilizados como biomateriais, devem apresentar certos requisitos essenciais como: biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioadesão, propriedades mecânicas adequadas e compatíveis com aquelas apresentadas pelo osso, processabilidade (WILLIANS, 1991) e preços condizentes com a realidade brasileira.

As interpretações cronológicas dos perfis de biocompatibilidade para biomateriais sintéticos mostraram que, na década de 60, os estudos se focalizaram sobre os produtos de degradação dos metais, suas ligas e polímeros. Na década de 70, foi dada ênfase às características químicas e falta de reatividade bioquímica

(materiais bioinertes). Dez anos mais tarde, tiveram destaque o controle das interações e a integração entre biomateriais e tecidos (bioatividade e biointegração). A partir dos anos 90, atentou-se para as combinações de materiais e compósitos que fornecessem substratos anisotrópicos químicos e mecanicamente mais similares ao tecido a ser repostado (LEMONS, 1996).

Atualmente, o tempo de vida média de próteses confeccionadas com materiais bioinertes é de aproximadamente 15 anos, dependendo da aplicação clínica. O uso de compostos bioativos aumenta o tempo de vida destes materiais, mas apresenta algumas limitações mecânicas, por isso, o foco da pesquisa em biomateriais se volta para a regeneração de tecidos em lugar da reposição, utilizando particulados bioativos reabsorvíveis ou redes porosas para ativar mecanismos *in vivo* de regeneração dos tecidos (HENCH, 1998).

Dentre os biomateriais empregados na ortopedia, o aço inoxidável e as ligas à base de cobalto vêm, desde a década de 80, sendo substituídos gradualmente pelas ligas à base de titânio. Este fenômeno ocorreu pelo fato destas possuírem propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade superiores, quando comparadas aos materiais convencionais.

No Brasil, mais de 150.000 cirurgias de reposição de quadril são realizadas por ano. Embora as operações sejam bem sucedidas, após 8 anos, aproximadamente 90% dos casos apresentam falhas. A forma típica de falha mostra movimento do implante na cavidade femoral, resultante da perda óssea ao redor da haste metálica. Características inadequadas dos implantes ou do cimento ósseo ou técnicas cirúrgicas indevidas são apontados estatisticamente como os principais fatores dessa perda (FONSECA; PEREIRA; SILVA, 2005). Problemas como a perda de componentes cimentados têm levado ao desenvolvimento de próteses que são

fixadas ao osso pelo seu crescimento em superfícies porosas (SILVER, 1994). Por outro lado, a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano, provocada por mecanismos de corrosão e desgaste, também são apontados como causas de falhas prematuras em implantes e reações sistêmicas adversas (AZEVEDO; HIPPERT JR, 2002).

A liga Ti-6Al-4V, desenvolvida para fins aeronáuticos com desempenho satisfatório que levou a sua introdução como biomaterial, atualmente abarca cerca de 50% do mercado mundial de implantes ortopédicos (LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003).

O uso destes biomateriais cresce consideravelmente devido ao aumento da expectativa de vida nas últimas décadas. Este novo cenário revelou que a liga Ti-6Al-4V apresenta problemas de desgaste, resistência à fadiga e biocompatibilidade por longos períodos que aliados à liberação de íons para tecidos adjacentes ao implante pode ter implicações danosas, principalmente no caso do vanádio (OKASAKI; GOTOH, 2005).

Em busca da melhoria das propriedades mecânicas e resistência à corrosão, por longos períodos, novas composições e tratamentos de superfície estão sendo avaliados. Entre os diversos tratamentos, destaca-se a modificação por via eletroquímica para obtenção de filmes de óxidos anódicos (anodização) de morfologia porosa com a incorporação de espécies que possam ativar a formação óssea. A escolha deste método foi motivada por resultados promissores obtidos em estudos de biocompatibilidade sobre superfícies de Ti modificada (LI, L.-H. et al., 2004; YEONHEE, et al., 2004).

Esta técnica possui a vantagem de permitir o controle da composição química, cristalinidade e morfologia da superfície, aspectos fundamentais que estão

estritamente relacionados com o fenômeno da osseointegração, formação e crescimento ósseo sem interposição de tecido fibroso.

Para este estudo foi selecionada a liga Ti-6Al-7Nb, uma vez que de acordo com a literatura (LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003; METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003; SCHARNWEBER, et al., 2002; SEMLITSCH, et al., 1992; SIMPSON, 1986) esta apresenta uma combinação de propriedades como biocompatibilidade e resistência à corrosão superiores à liga Ti-6Al-4V.

A liga Ti-6Al-7Nb ainda é pouco difundida no Brasil, assim como a liga Ti-6Al-4V, devido aos custos quando comparadas com o aço inoxidável AISI 316 L e a liga de Co-Cr Vitallium (FONSECA; BOUDIN; BELO, 1994). O Brasil possui reservas minerais que permitem a produção de ligas Ti-Al-Nb (DNPM, 2000), sendo assim, optou-se pelo seu preparo e de composições próximas à comercial para caracterização e avaliação do efeito dos elementos de liga nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Atualmente muitas composições alternativas à liga Ti-6Al-4V estão sendo investigadas, mas a maioria dos estudos se concentra nos efeitos dos elementos de liga de um determinado sistema sobre o processamento e propriedades mecânicas dos materiais, e não sobre o seu comportamento eletroquímico. Existem muitos trabalhos em eletroquímica comparando as diferentes composições, mas não os diferentes sistemas em que elas se baseiam.

Foi realizado também um estudo da modificação de superfície por anodização da liga comercial, dos seus efeitos sobre a morfologia e composição da camada de óxidos anódicos acompanhado por uma avaliação das propriedades biológicas. Este tratamento de superfície foi proposto nos últimos anos inicialmente para o Ti cp e vem mostrando bons resultados, mas são poucos os trabalhos realizados com as

ligas de Ti (WANG, et al., 2004a, 2004b), principalmente sobre a liga Ti-6Al-7Nb, onde a presença dos elementos de liga, bem como, as condições do tratamento podem afetar consideravelmente as características e conseqüentemente as propriedades da camada de óxidos anódicos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. *Titânio e suas ligas*

2.1.1. *Efeito dos elementos de liga*

O titânio é um metal de transição com subnível eletrônico d incompleto o que possibilita a formação de soluções sólidas substitucionais com a maioria dos elementos, cujo fator de tamanho esteja entre $\pm 20\%$. Na forma elementar o titânio tem um alto ponto de fusão ($1678\text{ }^{\circ}\text{C}$), exibindo estrutura cristalina hexagonal compacta (hc), fase α , até a temperatura β transus ($882,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), acima da qual sofre transformação alotrópica à estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), fase β (LONG; RACK, 1998).

Em ligas de titânio, o principal efeito de elementos adicionados é o de modificar a temperatura de transformação de fase α para β . Estes elementos são classificados em α -estabilizadores e β -estabilizadores, por estabilizarem a estrutura cristalina da fase α , pelo aumento da temperatura de transformação para a fase β ; e da fase β pela diminuição da temperatura de transformação de fase, respectivamente.

A adição de elementos de liga ao titânio também divide, em duas, a temperatura de transformação no equilíbrio: α transus, acima da qual a fase α inicia a transformação a β ; e β transus, acima da qual a liga é completamente β . Entre estas temperaturas, ambas as fases α e β estão presentes. Mesmo impurezas podem refletir em variações da temperatura de transformação de fase, bem como sobre os parâmetros de rede da célula unitária. Por isso, os teores de elementos incorporados no processamento, como H, C, O e N, devem ser conhecidos.

Os elementos de liga são classificados de acordo com o tipo de reação que promovem. Na **Figura 1**, α e β são as soluções sólidas das fases hc e ccc, respectivamente, enquanto γ representa um composto intermetálico.

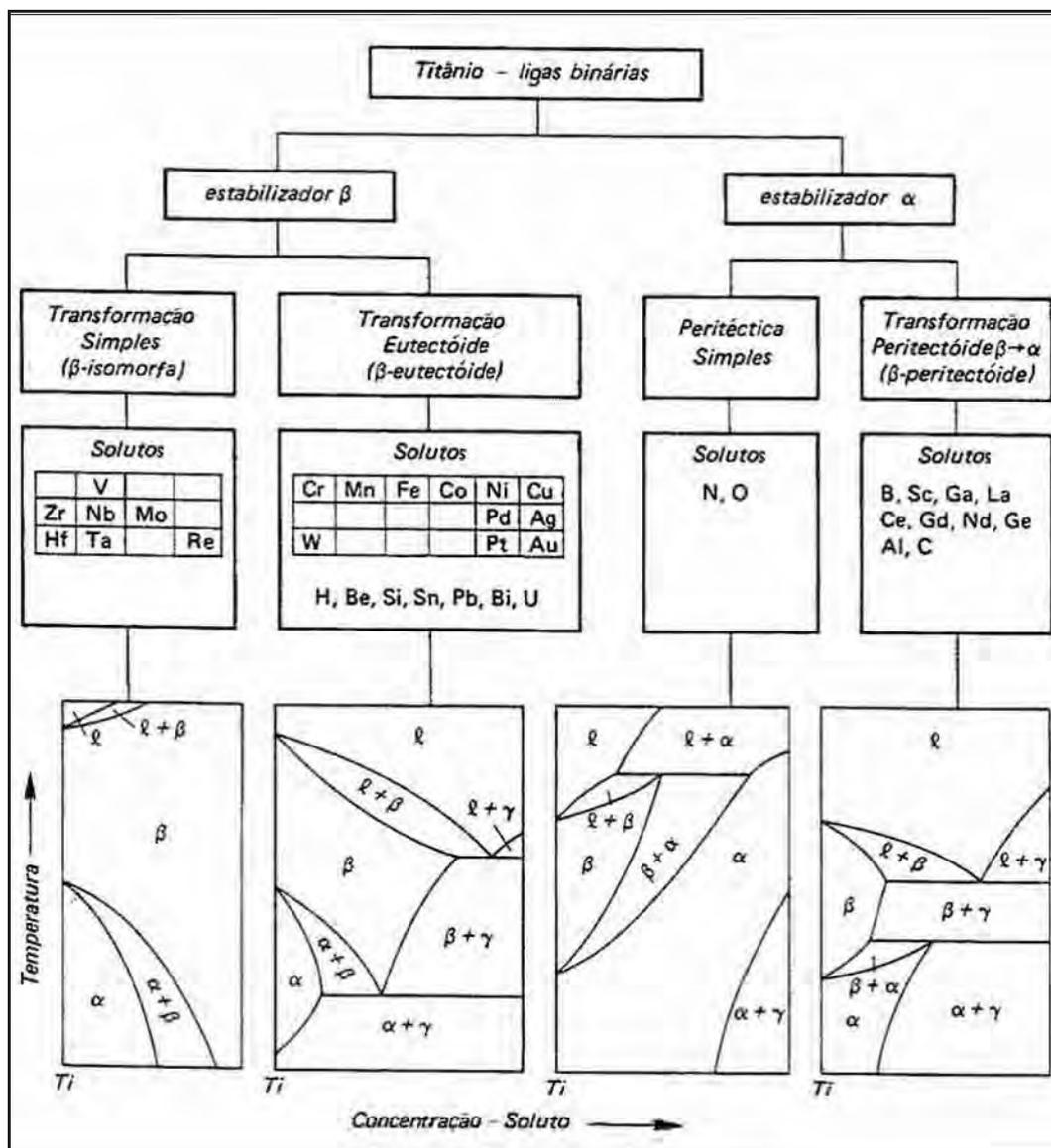


Figura 1. Esquema de classificação dos elementos de liga e diagramas de fases binários (COLLINGS, 1994).

No caso do titânio, existem quatro tipos de reações possíveis quando o resfriamento é realizado em velocidades que permitam que estas ocorram no equilíbrio, para uma temperatura e composição determinadas. A reação **isomorfa** é

referida como a decomposição de fases que gera uma única fase presente no estado sólido. A reação **eutetóide** é aquela onde uma fase se decompõe em outras duas diferentes, ambas no estado sólido. Em uma reação **peritética**, o líquido em contato com uma segunda fase se une para dar origem a uma terceira fase sólida. A reação **peritetóide** também é resultante da união de duas fases que origina uma terceira, mas com a peculiaridade de ocorrer no estado sólido.

Os estabilizadores β são classificados em dois grupos, β isomorfos resultantes da decomposição de β metaestável num primeiro grupo; enquanto no segundo grupo forma-se uma mistura eutetóide de α e um composto intermetálico.

O grupo isomorfo consiste de elementos que são completamente miscíveis na fase β . Inclusos neste grupo estão molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio.

O grupo eutetóide, que tem temperatura eutetóide $335 \cdot ^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de transformação do titânio, inclui manganês, ferro, cromo, cobalto, níquel, cobre e silício.

Os estabilizadores α também podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo é aquele onde a estabilidade da fase α é limitada pela decomposição a β mais um composto intermetálico por meio de uma reação peritetóide, o que ocorre com os elementos boro, carbono e alumínio. O segundo grupo é aquele onde a estabilidade da fase α é “completa”, pois esta pode coexistir com o líquido por uma reação peritética quando os elementos são nitrogênio e oxigênio.

As características dos elementos de liga mais freqüentes são apresentadas a seguir (LAMPMAN, 1992). O alumínio é o principal estabilizador α em ligas de titânio. Este aumenta a resistência mecânica, a resistência à fratura e o módulo elástico. O máximo na resistência em solução sólida que pode ser obtido pela adição de alumínio é limitado, pois acima de 6% de Al promove-se o ordenamento e a

formação de Ti_3Al (α_2), que está associada com a fragilização. Assim, o teor de alumínio de todas as ligas de titânio é tipicamente abaixo de 7%. A formação de α_2 , que está bastante relacionada com o teor de oxigênio, pode ocorrer com baixos teores de alumínio.

O estanho tem solubilidade extensa em ambas as fases α e β e é freqüentemente usado como elemento que aumenta a resistência da solução sólida em conjunto com o alumínio, obtendo resistência alta sem fragilização. O estanho é um α estabilizador menos potente que o alumínio, mas retarda as velocidades de transformação.

O zircônio forma uma solução sólida contínua com o titânio e aumenta a resistência à temperatura de baixas a intermediárias. O uso do zircônio acima de 5 a 6% pode reduzir a ductibilidade e a resistência à fratura. O zircônio é um estabilizador β fraco, mas retarda a velocidade de transformação.

O molibdênio é um importante estabilizador β que promove a temperabilidade e a resistência à temperatura elevada em tempo curto. O molibdênio torna a soldagem mais difícil e reduz a resistência em temperatura elevada em longo termo.

O nióbio é um estabilizador β que é adicionado principalmente para melhorar a resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

O ferro é um estabilizador β que tende a reduzir a resistência à fratura. A redução do teor de ferro é utilizada em algumas ligas como um caminho para melhorar a resistência à fratura. O carbono é um estabilizador α que também amplia a diferença de temperaturas entre α e β *transus*. Os estabilizadores β possuem o mesmo efeito. O carbono também melhora a resistência e o desempenho frente à fadiga.

A seguir são apresentados os diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas binários Ti-Al e Ti-Nb, **Figura 2**, que mostram as conseqüências características da adição dos elementos.

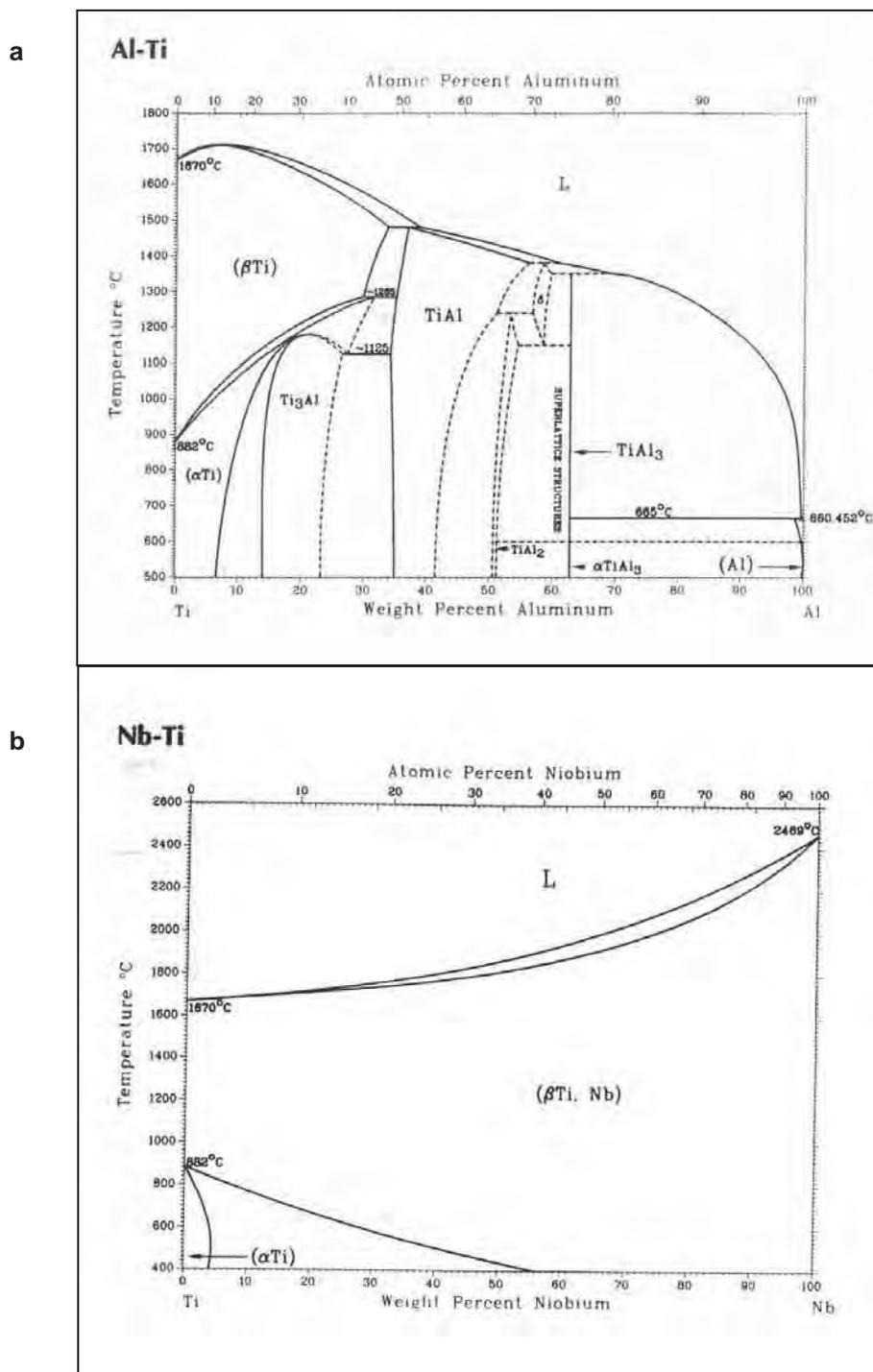


Figura 2. Diagramas de equilíbrio de fases binários (a) Ti-Al e (b) Ti-Nb (BAKER, 1992).

2.1.2. Classificação de acordo com a microestrutura

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é realizada com referência às linhas de formação martensítica inicial (M_s) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou quase coincidentes. Assim, de acordo com a **Figura 3**, as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção de fase β à temperatura ambiente que são:

- ligas α são aquelas em que qualquer retenção de fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. A presença de elementos estabilizadores da fase α , como soluto na matriz de titânio, eleva as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que, mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_i/M_f à temperatura ambiente, sendo, então, termodinamicamente instável transformar-se em α .

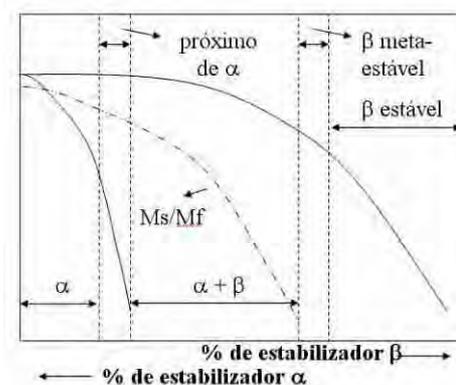


Figura 3. Diagrama de fase pseudo-binário β -isomórfico (FLOWER, 1990).

- ligas *near- α* também contêm elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β . A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena

quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente; permitindo assim, a transformação martensítica da fase β em α' (martensita de estrutura hc) dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$.

- ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β estabilizadores. Estas ligas são formuladas para que a fase α (hc) e a fase β (ccc) coexistam à temperatura ambiente com quantidade de fases β entre 10 e 50% (COLLINGS, 1994).

- ligas *near- β* possuem elementos estabilizadores da fase β em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha β/β -*transus* fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Estas ligas podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim ser trabalhadas dentro do campo β a 800 °C. A cinética de nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido.

- ligas β , a princípio, são ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais. Na prática, nas ligas β comerciais, há sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento.

2.1.3. *Introdução e desenvolvimento para aplicação como biomaterial*

Desde a introdução do titânio como biomaterial na década de 50 muitas ligas à base de titânio foram desenvolvidas. Todavia, a liga Ti-6Al-4V, material desenvolvido com fins aeronáuticos, corresponde a 50% de todo o mercado o que o tornou um material de uso padrão. Por esta razão, a liga Ti-6Al-4V ainda é a mais usada em implantes ortopédicos (LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003).

A liga Ti-6Al-7Nb foi introduzida para uso clínico em meados da década de 80 como substituto para a liga Ti-6Al-4V, dada a melhor biocompatibilidade do Nb e menor custo em comparação com o V. O óxido VO₂, gerado pela passivação da superfície do metal, é termodinamicamente instável e, portanto, V pode ser liberado no corpo humano causando efeitos tóxicos (SEMLITSCH, et al., 1992). Semlitsch, Staub e Weber (1986) estudaram as propriedades mecânicas em um grupo de muitas ligas Ti-6Al com Nb e Ta, como substitutos do V, e concluíram que Ti-6Al-7Nb mostrou a melhor processabilidade e propriedades mecânicas.

As primeiras idéias para o desenvolvimento de uma liga a base de titânio “vital” (com elementos classificados como vital na resposta com tecidos) e de alta resistência mecânica incluíam os seguintes objetivos (SEMLITSCH; STAUB; WEBER, 1986):

- possuir elementos de liga biocompatíveis;
- ser resistente à corrosão;
- participação dos elementos de liga numa camada passiva protetora densa e estável formada sobre a superfície do implante;
- propriedades mecânicas comparáveis com aquelas da liga Ti-6Al-4V trabalhada mecanicamente de alta resistência mecânica;
- estrutura de grãos $\alpha+\beta$ com a possibilidade de deformabilidade superplástica;

- produção economicamente viável da matéria semi-acabada e dos componentes de implante.

O desenvolvimento mais recente de novas composições foi impulsionado pelo aparecimento de limitações, no uso por longos períodos, da liga Ti-6Al-4V como próteses ortopédicas. Por exemplo, pode-se citar o desgaste, a resistência à fadiga e a biocompatibilidade. A primeira geração de ligas de titânio, para aplicações ortopédicas citadas acima, incluiu Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, duas ligas com propriedades similares a Ti-6Al-4V, que foram desenvolvidas em resposta ao potencial citotóxico do V e às suas reações adversas com o tecido. A segunda geração de ligas de titânio ortopédicas surgiu em busca do aumento da biocompatibilidade e da diminuição do módulo de elasticidade, resultando em diversas composições, Ti-12Mo-6Zr-2Fe 'TMZF', Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd, bem como a geração 'completamente biocompatível' com a liga Ti-13Nb-13Zr. Finalmente, o mínimo de módulo elástico foi obtido pelas ligas 'TNZT', baseadas no sistema Ti-Nb-Zr-Ta, especificamente pelo desenvolvimento da liga 'biocompatível' Ti-35Nb-7Zr-5Ta (LONG; RACK, 1998).

Diversos esforços mecânicos como tração, compressão, fadiga, fluência e cisalhamento e suas combinações atuam sobre os biomateriais. Assim, é desejável que estes tenham resistência mecânica maior e módulo elástico próximo ou compatível com o do osso. O titânio apresenta módulo de elasticidade (97 GPa) e resistência a tração (240-550 MPa) que são relativamente baixos comparados às suas ligas (117 GPa e 860-895 MPa para a liga Ti-6Al-4V). Os valores de resistência para implantes são atualmente cerca de uma vez e meio maiores que a resistência do osso compacto (PARK, 1984). Quanto mais o módulo de elasticidade do implante

se assemelhar aos dos tecidos, menor será a possibilidade de movimento na interface tecido/implante e conseqüentemente da perda do implante causada por este problema.

Demais estudos recentes também sugerem que próteses ortopédicas com menor rigidez seriam mais bem aceitas pelo corpo humano (ANKEM; GREENE, 1999). Dentro desse contexto, por exibirem baixo módulo de elasticidade, ligas de titânio do tipo β estão se tornando uma importante classe de materiais (HO; JU; CHERN, 1999). Estas ligas possuem alta resistência mecânica, densidade baixa e excelente resistência à corrosão.

As ligas à base de titânio mais utilizadas para aplicação biomédica e suas normas técnicas são apresentadas na **Tabela 1**. Estas normas definem o tipo de microestrutura, composição química e propriedades mecânicas que o material deve apresentar.

Tabela 1. Titânio e suas ligas de aplicação como biomaterial (AZEVEDO; HIPPERT JR, 2002; NIINOMI, 1998)

Liga	Norma Técnica	Microestrutura
Ti grau 1, 2, 3 e 4	ASTM F67, ASTM E112, NBR-ISO 5832-2	α
Ti-6Al-4V ELI*	ASTM F136, ASTM F620, NBR-ISO 5832-3	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb**	ASTM F1295, NBR-ISO 5832-11	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe**	ISO 5832-10	$\alpha+\beta$ rica em β
Ti-5Al-3Mo-4Zr**	-	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta0,2Pd**	-	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd**	-	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr**	ASTM F1713	near- β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe**	ASTM F1813	β

*ELI – extra low interstitial, ** Desenvolvida para aplicação biomédica.

No caso da liga Ti-6Al-7Nb, a norma ASTM F1295 determina que a microestrutura seja uma fina dispersão de grãos de fase α e β resultante do processamento no campo de fases $\alpha+\beta$ e que a composição esteja de acordo com a

Tabela 2.

Tabela 2. Composição química % (m/m) da liga Ti-6Al-7Nb como biomaterial (ASTM F1295, 1997).

Elemento	Al	Nb	Ta	Fe	O	C	N	H	Ti
Composição	5,5-6,5	6,5-7,5	0,5	0,25	0,20	0,08	0,05	0,009	balanço

2.1.4. *Preparo e processamento*

As aplicações das ligas de titânio estão diretamente relacionadas às formas de obtenção e às conseqüências provenientes do modo de preparo. Existem interações complexas entre os requisitos para a obtenção de um produto final, como técnica de trabalho mecânico e prática de fundição do lingote. Limitações na fundição do lingote são referidas pela necessidade de eliminar os defeitos de inclusões de alta e baixa densidade, para promover: homogeneidade de composição; minimizar segregações β e finalmente; promover uma qualidade de superfície suficiente, que altere a superfície o menos possível, para permitir trabalho mecânico. As técnicas de trabalho mecânico devem ser planejadas, tal que minimizem a oxidação de superfície e a formação de fissuras durante a deformação, enquanto promovem o trabalho necessário para o desenvolvimento da estrutura final. Existem possibilidades consideráveis na integração das rotas de processamento, particularmente com respeito às possibilidades oferecidas pelas particularidades de cada processo de fundição (MITCHELL, 1998).

Dependendo da composição da liga e do histórico de processamento térmico, as estruturas do tipo α em ligas α , $\alpha+\beta$ ou β podem incluir diferentes fases que têm influência direta sobre as propriedades destes materiais. A fase α -primária é a fase α que persiste do tratamento térmico no campo de fase α - β . A fase α -secundária é β transformada do resfriamento ou envelhecimento abaixo da temperatura de transição de fase. A estrutura β que é endurecida pela presença de Ti_3Al , denominada α_2 . A microestrutura martensítica baseada na fase α hexagonal, denominada α' , além da microestrutura martensítica baseada na fase ortorrômbica, denominada α'' . Em ligas $\alpha+\beta$ e β , a fase β no equilíbrio está presente à temperatura ambiente. Algumas “ilhas” isoladas são também normalmente encontradas no titânio comercialmente puro e em ligas α ou *near- α* devido à presença de ferro. Esta retenção de fase β estável é devida em grande parte à segregação do elemento de liga em temperaturas que estão acima do campo de fase α - β . Os estabilizadores β concentrados nas regiões de fase β são rejeitados de α , e vice-versa. Conseqüentemente, se as velocidades de resfriamento são lentas, certa fração de volume de fase β estável pode se formar depois da separação dos elementos. Por exemplo, um material trabalhado intensamente, para obtenção de uma microestrutura equiaxial, pode ter ilhas de β intergranular depois do recozimento acima do campo de fase $\alpha+\beta$.

Para maioria das aplicações estruturais de ligas de titânio $\alpha+\beta$, uma variedade de propriedades mecânicas tem sido melhorada ou balanceada por meio de ambos os processamento e microestrutura que contém muitas variáveis e inúmeras possibilidades de correlação. Contudo, poucas sublinham princípios básicos realmente importantes, como a relação entre a velocidade de resfriamento, tamanho

do grão e extensão do deslizamento e que levam diretamente as vantagens de uma microestrutura bi-modal tipo duplex, útil na maioria das aplicações que envolve uma reprodutibilidade e rota de processamento pouco precisa. Com o decréscimo do tamanho da colônia, decresce também a extensão do deslizamento e são melhoradas muitas das propriedades mecânicas. Este tamanho depende da velocidade de resfriamento a partir do campo de fase β , que limita as dimensões da fase α . Microestruturas completamente lamelares, cujos tamanhos e extensão de grãos α são muito grandes, podem ser convertidas a estruturas bi-modais por tratamento de recozimento, melhorando as propriedades mecânicas (LÜTJERING, 1998).

Uma estrutura de grão grosseira tem particularmente impacto desfavorável sobre as propriedades mecânicas do titânio e suas ligas. Os métodos efetivos de refinamento de grão têm importância fundamental para este grupo de ligas. Existem possibilidades de refinamento de grão no processo de fusão e cristalização, trabalho plástico e tratamento térmico (SZKLINIARZ, et al., 2003).

O tratamento de ligas de titânio é baseado na transição de fases que ocorre durante o aquecimento e resfriamento devido à existência de duas formas alotrópicas de titânio. Por meio do tratamento térmico podem ser produzidas estruturas desejáveis e diversas, e conseqüentemente, a mudança de várias propriedades. Durante o aquecimento contínuo lento, quando a transição $(\alpha+\beta)/\beta$ ocorre, ao invés do refinamento da estrutura esperado, é observada somente uma microestrutura grosseira considerável (SZKLINIARZ, et al., 2003).

Quando trabalhadas a quente, estas ligas mostram como resultado uma microestrutura com grãos de fase β grandes, onde grãos α crescem durante o

resfriamento. O volume de fração α/β é dependente da temperatura de trabalho (COPE; EVETTS; RIDLEY, 1987).

Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V são ligas $\alpha+\beta$ cujas propriedades mecânicas são susceptíveis aos tratamentos termomecânicos iniciais, as quais apresentam mais microestruturas que as ligas α e são controladas pela deformação, velocidade de deformação e temperatura do trabalho a quente. A temperatura de transformação $(\alpha+\beta)/\beta$ está entre 1010 e 1020°C (SCHEPP, 1990). Comumente, as ligas $\alpha+\beta$ são trabalhadas a quente e sob β transus. Nesta temperatura toda microestrutura α é transformada em β (BARBOSA; BUTTON, 2000). A microestrutura $\alpha+\beta$ é superplástica quando trabalhada a quente, adequada para forjamento isotérmico de formas complexas como componentes para a indústria aeroespacial, turbinas de caças e implantes cirúrgicos, com partes manufaturadas pelo forjamento isotérmico com baixas velocidades de deformação ($0,005 \text{ s}^{-1}$) típica de prensas hidráulicas (BARBOSA; BUTTON, 2000; KOBAYASHI, et al., 1998; KURODA, et al., 1998; NIINOMI, 1998).

Os estudos de Oliveira et al. (1998) relatam a caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-7Nb, avaliando também outras duas composições com variações no teor de Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-9Nb. A microestrutura das ligas bruta de fusão apresentou a forma α acicular, em um arranjo conhecido como cesta trançada característica da estrutura Widmanstätten. Estrutura obtida pelo resfriamento rápido a partir do campo de fase β , acima de 1000 °C, devido ao emprego de cadinho de cobre refrigerado a água durante o processo de fundição por arco plasma que utiliza atmosfera inerte. O aumento de nióbio produziu um aumento na fração de volume de fase β , bem como, uma estrutura mais refinada de fase α . Observaram que o crescimento da fase α deu-se em direções preferenciais a partir da fase β . Após o

forjamento a 950 °C e resfriamento ao ar, a liga Ti-6Al-7Nb apresentou uma estrutura de grãos α quebrados e grãos β , ambos mais refinados.

O teor de nióbio também influenciou as quantidades de fração de fase β , mostrando um balanço de fases bastante interessante quando comparado à liga comercial Ti-6Al-7Nb % (m/m), utilizada como referência (OLIVEIRA, et al., 1998). Nesta liga, a quantidade de nióbio foi escolhida como resultado de estudos prévios disponíveis na literatura (SEMLITSCH, 1987; SEMLITSCH, et al., 1992), na qual tal conteúdo estabiliza aproximadamente 10% em volume de fase β à temperatura ambiente.

De acordo Semlitsch et al. (1985), a liga Ti-Al-Nb com quantidades entre 6,5 e 7,5% em massa dos elementos de liga apresenta fração de volume de fase β próxima àquela apresentada pela liga Ti-6Al-4V (9-12%).

Ahmed e Rak (1998) realizaram uma investigação dos efeitos da velocidade de resfriamento a partir de temperaturas elevadas nas transformações de fases observadas em ligas de titânio $\alpha+\beta$, por meio de uma adaptação e refinamento do experimento Jominy, utilizado para o estudo da temperabilidade de aços. Esse permitiu o registro dos perfis de tempo e temperatura obtidos durante o resfriamento ao longo da extensão do corpo de prova da liga Ti-6Al-4V, onde variações de velocidades de resfriamento (525 a 1,5 °C / s) provocaram uma série de transformações martensítica, massiva e difusional. Acima de 410 °C / s a microestrutura resultante foi completamente martensítica. Abaixo de 410 até 20 °C / s observaram transformação massiva que gradualmente passa a ser substituída pela transformação controlada por difusão com o decréscimo da velocidade, originando assim a formação da estrutura conhecida como Widmanstätten (AHMED; RACK, 1998). Mello (2000) estudou ligas binárias Ti-Al e

Ti-Nb caracterizando a microestrutura obtida para diferentes velocidades de resfriamento com resultados similares.

Henriques et al. (2003) prepararam a liga Ti-6Al-7Nb pela mistura de pós compactados dos elementos de liga, empregando prensagem isocrônica entre temperaturas de 700 a 1500 °C, pressão de compactação de 20 MPa e velocidade de aquecimento de 20 °C / min. A observação da evolução da microestrutura demonstrou que a homogeneização da liga para este processo é controlada por difusão, havendo a formação de compostos intermediários, Ti_3Al e $TiAl$, a baixas temperaturas. Estes compostos intermetálicos permanecem estáveis até 1000 °C, acima desta temperatura ocorre a sua dissolução. A dissolução completa das partículas de nióbio foi observada em espécimes prensados acima de 1300 °C, temperatura acima da qual a microestrutura apresenta o aparecimento de uma estrutura de placas $\alpha+\beta$ intergranular grosseira. Os melhores resultados em termos da densificação das amostras foram apresentados na condição de temperatura igual a 1500 °C, com uma fração de volume de fase β de cerca de 10%.

Henriques, Bellinati e Silva (2001) realizaram o processamento da liga Ti-6Al-7Nb por metalurgia do pó, pois este permite a preparação de peças com geometrias complexas e de maneira menos custosa. As amostras foram obtidas por prensagem a quente, uniaxial dos elementos na forma de pó sob pressão reduzida no intervalo de temperatura entre 1000 e 1500 °C e pressões de 10 a 25 MPa. Os resultados mostraram que houve alta densificação, composição química homogênea, alta resistência à tensão e uma microestrutura Widmanstätten, cuja quantidade aumentou com o aumento da temperatura e com o decréscimo da velocidade de aquecimento. Os melhores resultados foram apresentados para as condições de temperatura de 1500 °C, pressão de 20 MPa e taxa de aquecimento de 20 °C / min

quando comparados às microestruturas encontradas em amostras comerciais. As amostras processadas a baixas temperaturas não desenvolveram a estrutura Widmanstätten, mas foram observadas áreas de duas fases $\alpha+\beta$, homogeneamente espaçadas na forma de ilhas em uma matriz rica em titânio com baixas quantidades de Al e Nb dissolvidas (HENRIQUES; BELLINATI; SILVA, 2001).

2.1.5. *Comportamento eletroquímico*

O titânio, o alumínio e o nióbio pertencem ao grupo dos metais válvula, que são caracterizados por uma afinidade por oxigênio molecular e oxigênio proveniente da água (FRAUCHIGER; TABORELLI; DESCOUTS, 1997). No processo de autopassivação, forma-se um filme fino de óxidos sobre a superfície dos metais, cuja espessura reportada em inúmeros artigos é de alguns nanômetros (FRAUCHIGER; TABORELLI; DESCOUTS, 1997; FREITAS; BULHÕES, 1997; PAN, et al., 1996; PANKUCH; BELL; MELENDRES, 1993).

O filme de óxido formado espontaneamente sobre a superfície polida da liga Ti-6Al-6Nb é predominantemente TiO_2 com uma pequena contribuição de Ti_2O_3 , além de óxidos de Al e Nb. A composição do filme de óxidos acima das fases α e β reflete a composição local das fases da liga, com a fase α rica em Al e a fase β rica em Nb, respectivamente (HEUSLER; SCHULZE, 1975). Os elementos alumínio e nióbio estão presentes nos seus estados de oxidação mais estáveis como Al_2O_3 e Nb_2O_5 . Foi encontrado que o filme de óxido é enriquecido em Al comparado ao volume, enquanto o nióbio apresentou aproximadamente os mesmos teores (SITTIG, et al., 1999b). Medidas de espectroscopia de foto-elétrons encontraram a proporção entre Ti, Al e Nb na superfície igual a 86:6,7:7,2 e no volume 86,6:6,2:7,2. A presença dos elementos de liga, dentro do filme passivo formado na superfície, influencia as

propriedades elétricas e dielétricas e também determina a resistência à corrosão. Os óxidos destes elementos puros possuem propriedades elétricas distintas (METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003). O Al_2O_3 tem propriedades dielétricas, enquanto Nb_2O_5 e TiO_2 têm natureza semicondutora (HODGSON, et al., 2002).

Para aplicações biomédicas, as propriedades físico-químicas das camadas de óxidos, sempre presentes em materiais à base de titânio, são de interesse especial porque o sistema biológico está em contato direto com estes óxidos. Usando espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização galvanostática, Scharnweber et al. (2002) observaram que diferentes composições dos materiais: Ti cp (comercialmente puro), Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb; resultam em propriedades físico-químicas diferentes das camadas de óxido passivo formado ao ar ou anódico, com impacto direto sobre a biocompatibilidade.

Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram diferenças nos potenciais de banda plana (potencial no qual a distribuição de cargas num semicondutor é zero), bem como, nas densidades da banda doadora das camadas passivas de óxido formadas ao ar, que foram aproximadamente 50% menor para a liga Ti-6Al-7Nb que para os outros materiais. A polarização galvanostática anódica apontou diferenças na eficiência faradáica ϵ , durante a formação de óxido para os materiais Ti-6Al-7Nb e Ti cp /Ti-6Al-4V, especialmente para densidades de corrente baixas. Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) visualizaram-se bolhas na parte externa da superfície em todos os materiais, contudo sobre Ti cp/Ti-6Al-4V este efeito foi muito mais pronunciado. Esta morfologia é provavelmente causada pela evolução de oxigênio, um processo que auxilia na transferência de elétrons durante o crescimento de óxido anódico. Ambos os efeitos

acima são fortemente dependentes das densidades da banda doadora nos filmes passivos formados ao ar (SCHARNWEBER, et al., 2002).

Estes resultados estão correlacionados com o bom desempenho da biocompatibilidade da liga Ti-6Al-7Nb e sugerem influência dos mecanismos de condução eletrônica, nas camadas passivas formadas ao ar e nas camadas de óxido anódico sobre os processos que determinam essa propriedade. No caso de uma resposta inflamatória para um implante, associada com o decréscimo do valor do pH na vizinhança do tecido, um aumento significativo na condutividade eletrônica da camada passiva é esperado. Isto é especialmente verdadeiro para Ti-6Al-4V e pode ter conseqüências para possíveis reações redox com biomoléculas adsorvidas. A liga Ti-6Al-7Nb exibiu condições favoráveis relacionadas à baixa condutividade eletrônica do óxido, devida à baixa densidade da banda doadora, sob condições fisiológicas e especialmente no caso do óxido anódico (SCHARNWEBER, et al., 2002).

Quando a camada de óxido de Ti em ligas de Ti-6Al-7Nb é caracterizada usando microscopia de força lateral, dependendo do pH, observa-se que os elementos Al e Nb são incorporados e detectados na forma oxidada mais estável, como Al_2O_3 e Nb_2O_5 . Suas distribuições no óxido refletem a microestrutura básica $\alpha+\beta$, com enriquecimento de Al na fase α e de Nb na fase β (determinados por microscopia de elétrons Auger). A técnica da microscopia de força lateral é um método muito promissor para análise de cargas superficiais locais em diferentes filmes de óxido, devido à sua alta sensibilidade à distribuição das mesmas. As medidas de força lateral em solução eletrolítica aquosa (em diferentes valores de pH) indicam pequenas diferenças nas forças de atrito nas duas fases do óxido. Foi

proposto que estas diferenças reflitam das alterações na distribuição de cargas superficiais em função do pH (SITTIG, et al., 1999a).

O estudo da resistência à corrosão *in vitro* em saliva artificial do Ti cp e das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr, fundidas e na condição bruta de fusão, foi realizado sobre a superfície resultante da reação do metal fundido com o revestimento do molde, após ser submetida a três tratamentos mecânicos: jateamento com alumina, polimento até a remoção da camada de reação e jateamento até a remoção da camada de reação. Os parâmetros obtidos pelo ensaio de polarização potenciodinâmica anódica: resistência de polarização (R_p) e velocidade de corrosão (j); foram calculados e submetidos à análise estatística não paramétrica ($\alpha = 0,05$). O teste Kruskal-Wallis expôs diferenças não significativas para OCP, R_p , j e potencial de ruptura de filme para cada uma das três condições de superfície de todos os materiais. O teste Mann-Whitney apontou valores significativamente baixos de R_p e altos de j para a superfície jateada, até a remoção da camada de reação, comparada às demais. Os resultados indicaram que a condição da superfície tem mais efeito na corrosão destes materiais que a camada de reação. Dentro do intervalo de potencial de oxidação da cavidade oral, todas as combinações metal/superfície apresentaram excelente resistência à corrosão (CAI, et al., 2003).

O comportamento similar das ligas examinadas, para a mesma condição de preparo da superfície, indicou que o filme de óxido protetor é uma característica comum entre estes materiais. As análises da superfície do Ti cp e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb por XPS, após a imersão em soluções de NaCl e FeCl₃, detectaram a presença de óxido de Ti (IV) hidratado, predominante. O óxido de Al (III) estável foi detectado nas duas ligas e óxido de Nb (V) foi identificado para a liga Ti-6Al-7Nb. Os

ensaios de difração de elétrons encontraram a predominância de TiO_2 (rutilo) com estrutura tetragonal (CAI, et al., 2003).

A investigação do comportamento eletroquímico de várias ligas ortopédicas em solução salina de tampão fosfato, em distintos pHs e contendo várias proteínas como componentes, foi realizada por polarização potenciodinâmica anódica. Os resultados mostraram que um aumento do pH tem grande efeito sobre a corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb que para Ti-13Nb-13Zr, e que a adição de proteínas ao meio reduz esta influência. O estudo sugere que as proteínas no meio interagem no processo de repassivação das superfícies (CAI, et al., 2003).

A resistência à corrosão de três ligas de titânio de interesse biomédico livres de vanádio, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr e Ti-15Zr-4Nb foi avaliada após o crescimento de uma camada de óxido por via térmica. Este tratamento alterou a composição dos óxidos presentes na superfície das ligas. Para o mesmo tempo de oxidação, a liga Ti-6Al-7Nb exibiu uma fina camada de óxido mais densa e compacta comparada com as ligas Ti-Zr-Nb, devido a sua lenta velocidade de oxidação. A fase predominante nos filmes de óxido das ligas Ti-Nb-Zr tratadas foi TiO_2 , e no caso da liga Ti-6Al-7Nb, Al_2O_3 também foi detectado. Para diferentes tempos de oxidação, a liga Ti-6Al-7Nb apresentou as menores densidades de corrente, bem como, a melhor resistência à corrosão por pite e deste modo, pôde ser considerada como o melhor destes materiais para aplicações biomédicas (LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003). A resistência à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb, após oxidação térmica em solução de Hanks, revelou-se melhor do que a liga sem a oxidação térmica, o que não foi observado para as ligas Ti-Nb-Zr (LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003).

Os filmes na superfície de implantes ortopédicos à base de titânio têm um importante papel nos processos de corrosão e osseointegração. A influência do nióbio e vanádio como elementos de liga sobre a sua passividade foi investigado em solução salina balanceada de Hanks (HBSS) a 37 °C e pH 6,9 para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-6Nb, empregando-se técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As excelentes propriedades passivantes do filme de óxido de Ti (IV) formado anodicamente na superfície e a alta resistência à corrosão da liga Ti-6Al-6Nb foi atribuída ao efeito estabilizador de cátions Nb^{5+} , pela aniquilação de defeitos estequiométricos (vacâncias aniônicas) causados pela presença de sub-óxidos de titânio. A suscetibilidade à corrosão localizada da liga Ti-6Al-4V foi correlacionada à dissolução do vanádio na superfície do conjunto filme/eletrólito, com a geração de vacâncias catiônicas e sua difusão ao longo do filme como parte de um processo de difusão no estado sólido. A presença de íons cloreto em alta concentração no HBSS ($0,14 \text{ mol L}^{-1}$), ademais, pode acelerar estes processos (METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003).

O comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-7Nb em condições fisiológicas simuladas, solução de Hank, foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no potencial de corrosão e em diferentes potenciais anódicos aplicados. O espectro de impedância exibiu um sistema de duas etapas ou duas constantes de tempo, sugerindo a formação de um filme de duas camadas sobre a superfície metálica. A alta resistência à corrosão, apresentada nos testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, é devida a densa camada interna, enquanto sua habilidade para osseointegração pode ser atribuída à presença de uma camada porosa externa. Assumindo-se que tão logo a implantação seja

completada, células ósseas tendem a migrar para o interior dos poros da camada passiva o que certamente facilita a adesão entre osso e implante (LAVOS-VALERETO, et al., 2004)

A liga Ti-6Al-7Nb submetida a distintos tratamentos termomecânicos foi avaliada eletroquimicamente em comparação com Ti-6Al-6Nb-1Ta, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe e Ti cp. Dentre amostras contendo Al 6-7%, Nb 3-9,5% e Ta 1-6%, as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-6Nb-1Ta foram escolhidas por apresentarem as melhores propriedades mecânicas após estampagem a quente para obtenção de estruturas α - β adequadas. Os elementos Al, Nb e Ta como Ti formam espontaneamente filmes de óxidos protetores em fluido corporal, sendo assim, ideais para compor implantes de titânio (SIMPSON, 1986).

As ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb submetidas as mesmas condições de laminação e forjamento a quente mostraram grande semelhança microestrutural. Nesta condição, curvas de polarização potenciodinâmica registradas para o intervalo de -500 mV até 1000 mV vs. SCE em solução de NaCl 0,23 mol L⁻¹ desoxigenada, mostraram comportamento quase idêntico exceto para Ti-5Al-2,5Fe. Na condição laminada a quente todas as curvas incluindo Ti-5Al-2,5Fe foram idênticas, observando-se passivação espontânea tão logo a corrente torne-se anódica, que é mantida até 1000 mV (SIMPSON, 1986).

Para expor diferenças na resistência à corrosão destas ligas, medidas em solução desoxigenada de HCl 2 mol L⁻¹ a 37 °C permitiram a separação dos materiais na condição laminada e forjada em dois grupos, Ti cp, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-6Nb-1Ta em um e Ti-6Al-4V e Ti-5Al-2,5Fe em outro. Na condição laminada, todas as curvas tiveram a forma do primeiro grupo, mostrando que o processo de forjamento usado para aperfeiçoar as propriedades mecânicas de componentes

como haste de próteses de quadris pode afetar o comportamento eletroquímico. Todavia, as diferenças entre os dois grupos são significativas somente fora do intervalo de potencial relevante para implantes, cuja região de estabilidade dos materiais se encontra entre -200 e +300 mV vs. SCE (SIMPSON, 1986). O grupo 1 exibiu transição ativa-passiva clássica a -500 mV com comportamento passivo estável até 3000 mV. O aumento súbito da corrente indica o potencial de pite para os seguintes biomateriais na condição laminada e forjada: Ti cp (>10 V), Ti-6Al-4V (5,9 V), Ti-5Al-2,5Fe (4,4 V), Ti-6Al-6Nb-1Ta (>10 V) e Ti-6Al-7Nb (>10 V). A diferença nas curvas de polarização para as duas ligas sugere que o filme passivo é menos estável (SIMPSON, 1986).

Segundo a literatura, o titânio, tanto como metal puro ou como liga forma, espontaneamente, dentro de segundos, óxidos bastante estáveis quando exposto ao ar, água ou em ambiente biológico aquoso. Estes óxidos incluem TiO, TiO₂, Ti₂O₃ e Ti₃O₅, sendo o TiO₂ o mais estável (BOTHA, 1998). Entre outros fatores, o estado de oxidação do titânio no óxido e conseqüentemente a sua estequiometria são dependentes do potencial de formação e do eletrólito utilizado para o crescimento do óxido (MARINO, et al., 2001). Há ainda a possibilidade de formação de óxidos não estequiométricos e instáveis (PELÁEZ-ABELLÁN, et al., 2006).

De modo geral, a investigação do comportamento eletroquímico da camada de óxidos formados espontaneamente, por anodização ou tratamento térmico, obtidos em diferentes condições, mostrou que estas características geram modificações composicionais com implicações diretas na resistência à corrosão e biocompatibilidade. Esta última demonstrou ser também dependente da morfologia desta superfície.

2.2. Modificação de superfície

2.2.1. Aspectos gerais

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

Para realizar modificações da superfície são aplicados, por exemplo, tratamento mecânicos (usinagem, jateamento com abrasivos), térmico (plasma-spray), químico (ataque ácido ou básico) e eletroquímico (anodização). Este último possui a vantagem de permitir o controle da composição química, cristalinidade e morfologia da superfície.

A modificação de superfície pode promover, além da melhoria da resistência à corrosão do material, um aumento da bioatividade característica dos óxidos de titânio formados naturalmente, por exemplo, pela incorporação de determinados íons presentes no fluido corporal. A bioatividade desta camada depende de características como composição química, morfologia e cristalinidade do óxido; portanto, depende também do eletrólito, temperatura e potencial em que a modificação foi realizada, condições essas que devem ser controladas.

2.2.2. Titânio e suas ligas

O titânio comercialmente puro (Ti cp) e suas ligas são freqüentemente utilizados como materiais de implantes odontológico e ortopédico devido a sua excelente resistência mecânica, estabilidade química e biocompatibilidade

(BRUNETTE, et al., 2001). A biocompatibilidade do titânio está estreitamente relacionada às propriedades da camada de óxido na sua superfície, em termos de sua estrutura, morfologia e composição. Vários tratamentos químicos e físicos da superfície do Ti têm sido propostos com a intenção de obter superfícies de implante que aperfeiçoassem esta propriedade. Entre estas técnicas, encontradas como benéficas ao desempenho biológico dos implantes, estão: aumento da rugosidade da superfície e oxidação do Ti para formar uma camada de TiO_2 sobre a superfície. A incorporação de íons Ca e P dentro desta camada e a validade destes resultados têm sido confirmadas por diversos pesquisadores (BOYAN, et al., 1996; GROESSNER-SCHREIBER; TUAN, 1992; HANAWA, et al., 1997). As técnicas mais comumente utilizadas comercialmente são jateamento, ataque ácido, e plasma spray de hidroxiapatita (DE GROOT, et al., 1987; LI, D. et al., 2002).

Segundo Krupa et al. (2003), a interação direta do implante com o osso é condicionada pela formação de uma camada de apatita, com estrutura similar àquela do osso sobre a sua superfície. Foi encontrado fosfato de cálcio formado espontaneamente sobre a superfície do Ti exposto a soluções simulando o fluido corporal. Esta camada de fosfatos de cálcio, após 30 dias de exposição, apresentou espessura abaixo de 50 nm. No mecanismo de formação de fosfato de cálcio, assume-se que no primeiro estágio, íons fosfato presentes na solução são adsorvidos sobre a superfície da camada de óxido. Desta maneira, pode-se esperar que a introdução destes íons dentro da superfície do titânio deva acelerar a sua formação. Dentre as técnicas que podem ser usadas para esta proposta estão: a oxidação anódica do titânio em uma solução contendo íons fosfato ou a implantação de íons fósforo seguido pela oxidação.

Foram investigadas a bioatividade e a resistência à corrosão do titânio depois da implantação de íons de fósforo e da oxidação anódica em solução de H_2SO_4 . Os métodos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, aplicados em fluido que simula o ambiente corporal (SBF), indicaram que a oxidação anódica aumenta a resistência à corrosão e acelera a formação de fosfatos de cálcio, o que pode ser explicado pelo fato de que somente íons PO_4^{3-} foram encontrados após a implantação iônica (KRUPA, et al., 2003).

A caracterização eletroquímica das interações seletivas dos íons fosfato e cálcio com os filmes de óxido de Ti e suas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica e fotoeletroquímica, imediatamente após exposição ao fluido corporal simulado. Somente os efeitos destes dois íons sobre a interface TiO_2 -eletrólito foram detectados dentro da primeira hora de exposição a 37 °C. O espectro de fotocorrente mostrou não haver mudança nas propriedades semicondutoras dos filmes passivos sobre Ti e suas ligas, mas grandes variações sobre a intensidade da fotocorrente gerada indicaram a presença de íons adsorvidos sobre a superfície (HODGSON, et al., 2002). Observou-se que os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} interagiram seletivamente com a superfície de TiO_2 , quando ambos estão presentes separadamente ou juntos em uma solução salina com acidez fisiológica. A adsorção de espécies com carga positiva e negativa parece ser devida ao fato da superfície do TiO_2 , a pH 7,4, ser predominantemente negativa, assim explica-se a capacidade eletrostática de atrair íons de carga oposta, tal como o cálcio. Além disso, a superfície hidratada pode sofrer reações de troca com grupos fosfato para formar Ti-fosfatos, os quais também podem reagir com os íons cálcio e formar fosfatos de cálcio (HODGSON, et al., 2002).

A investigação da capacidade bioativa de fosfatos de cálcio, depositados eletroquimicamente a diferentes temperaturas sobre placas de titânio puro, foi realizada em uma solução que simula o fluido corporal (SBF). Observou-se que o crescimento das partículas depositadas eletroquimicamente dependeu significativamente do aumento da temperatura, o que permitiu um aumento da quantidade de recobrimento formado em SBF, posteriormente identificado como fosfato de cálcio amorfo contendo carbonato (BAN, et al., 1996).

O efeito do substrato na composição e cristalinidade de fosfatos de cálcio depositados eletroquimicamente sobre a superfície dos metais Ti e Al puros e da liga Ti-6Al-4V (HARADA, et al., 1996) resultou na formação de depósitos amorfos sobre placas de Al puro e hidroxiapatita orientada no eixo c para os outros substratos. No caso do Al puro, os depósitos continham Al, P, O e pequena quantidade de Ca, enquanto sobre outros substratos somente Ca, P e O foram observados. A deposição eletroquímica de apatita depende fortemente da incorporação de cátions e do decréscimo do pH na vizinhança do eletrodo. Desta maneira, íons liberados do substrato podem ser incorporados pelo depósito, e assim como o íon Mg^{2+} , o Al^{+3} também pode influenciar a sua cristalização.

Recentemente, um procedimento para modificação de superfícies de Ti foi proposto e desde então, tem atraído muita atenção. Pela aplicação de um potencial elétrico positivo a uma amostra de Ti imerso em um eletrólito, ocorre oxidação anódica (ou anodização) para formar uma camada de TiO_2 na superfície. Quando o potencial é aumentado, até certo ponto, forma-se um micro-arco como resultado da quebra dielétrica da camada de TiO_2 . Neste momento, em que a quebra dielétrica ocorre, íons de Ti no implante e íons OH no eletrólito movem-se em direções opostas muito rapidamente para formar TiO_2 novamente. Este processo é

geralmente referido como uma oxidação micro-arco (micro-arc oxidation – MAO), eletrólise a plasma (plasma electrolysis) (YEROKHIN, et al., 1999) ou ainda anodização por faísca (spark anodization). A nova camada de TiO_2 formada é porosa e firmemente aderida ao substrato, o que é benéfico para o desempenho biológico dos implantes. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de incorporar íons Ca e P dentro desta camada, pelo controle da composição e concentração do eletrólito (ISHIZAWA; OGINO, 1995a, 1995b). Os íons Ca e P incorporados já foram cristalizados como hidroxiapatita ou outros fosfatos de cálcio por tratamento hidrotérmico (ISHIZAWA; OGINO, 1995b; ISHIZAWA; FUJINO; OGINO, 1997).

2.2.3. Caracterização da biocompatibilidade

Estudos recentes sobre as repostas biológicas de implantes de Ti demonstraram que o processo MAO constitui um dos melhores métodos de modificação de superfície de implantes (FINI, et al., 1999; SUL, et al., 2001; SUL, 2003). Ensaio de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* de camadas de TiO_2 , formadas sobre Ti, aplicando-se o processo MAO mostraram resultados promissores relacionados às características, espessura, rugosidade, fases, composição e morfologia desta superfície, dependendo do potencial elétrico aplicado (LI, L.-H. et al., 2004; ZHU; MASUDA; KOUMOTO, 2004; ZHU, et al., 2004).

A investigação da influência da oxidação anódica do titânio em solução contendo fosfato sobre a biocompatibilidade e osseointegração, *in vitro* e *in vivo*, apontou bons resultados de citocompatibilidade do filme anódico de TiO_2 contendo Ca e P, que foram associados a uma morfologia livre de trincas. No entanto, a osseointegração foi menor comparada ao Ti sem tratamento, provavelmente devido à degradação do filme de TiO_2 amorfo (FINI, et al., 1999).

O emprego da anodização galvanostática (275 V, 50 mA cm⁻²) em solução neutra resultou em uma superfície de óxido de titânio amorfo, contendo cálcio e fósforo, livre de trincas e poroso (aprox. 1 a 2 μm de diâmetro). Os testes de biocompatibilidade *in vitro*, utilizando a linhagem osteoblástica (HOS-TE 85) e esterilização por raios gama, não apresentaram mudanças morfológicas, vacuolação, desadesão ou ruptura de membrana durante o período de incubação de 24 h. Os testes citológicos e os parâmetros bioquímicos de viabilidade (MTT), adesão e diferenciação celular (atividades da desidrogenase láctea, fosfatase alcalina e cálcio) mostraram a biocompatibilidade do material com cerca de 10-20% de células não aderidas (FINI, et al., 1999).

Zinger et al. (2004) utilizaram anodização potenciodinâmica em meio ácido (0 a 125 V, 20 mV/s) para obter superfícies de óxido de titânio porosas (aprox. 0,2 μm de diâmetro), além de outros métodos químicos e eletroquímicos para preparar superfícies com topografias nas escalas nano e micrométrica. O comportamento da superfície do titânio com a linhagem osteoblástica (HOS-MG 63) foi investigado durante 4 h a 7 dias de incubação avaliando-se: adesão, espreadimento, proliferação, morfologia e densidade celular (F-actina e vinculina). Após os diferentes tratamentos químicos ou eletroquímicos as superfícies foram passivadas em solução de HNO₃ e esterilizadas a 180 °C por 1 h a seco. A densidade celular sobre substratos planos anodizados e sobre superfícies lisas com cavidades de 30 μm não mostrou diferenças significativas comparadas às superfícies planas polidas ou eletropolidas. Isto indicou que a proliferação celular não foi afetada pela nanotopografia ou microtopografia separadamente. Todavia, foi observado um efeito de sinergia quando combinados os tratamentos realizados para obtenção de nanoporosidades por anodização e microestruturas como cavidades de 30 μm. A diferença na

densidade celular foi estatisticamente significativa após 3 dias, comparada a todas as superfícies investigadas. Após 7 dias, uma camada celular confluyente com morfologia muito semelhante cobria todas as superfícies investigadas. A atividade da fosfatase alcalina foi positiva em todos os períodos de incubação e topografias investigados.

Li, L.-H. et al., (2004) empregaram anodização potencioestática em meio neutro (190 a 600 V, 3 min) para obter superfícies de óxido de titânio cuja estrutura cristalina (proporção de anatase e rutilo), teores de cálcio e fósforo, tamanho de poros (aprox. 1 a 5 μm de diâmetro) e presença de trincas mostraram dependência do potencial aplicado. Estas características influenciaram os ensaios de biocompatibilidade *in vitro* que avaliaram a proliferação, diferenciação (ALP) e morfologia celular das linhagens osteoblásticas MG 63 e HOS. A proliferação foi maior para amostras anodizadas no menor potencial adotado, 190 V e decresceu estacionariamente com o seu aumento. Assim, mesmo que houvesse alguma variação dependente do potencial aplicado, o número de células aumentou mais que 10 vezes comparado às células colocadas inicialmente. Estes resultados indicaram que todas as amostras oferecem condições biologicamente favoráveis. Em contraste ao comportamento de proliferação, a atividade ALP das células aumentou significativamente quando o potencial foi aumentado. A atividade ALP é considerada como um marcador para os estágios iniciais de diferenciação celular. Estes resultados mostraram que a morfologia e a quantidade de Ca e P afetaram consideravelmente a resposta celular.

Zhu et al. (2004) empregaram a anodização galvanostática em meios ácido e neutro (140 a 350 V, 70 A cm^{-2}) para obter superfícies de óxido de titânio (predominante TiO_2) livre de trincas cujo conteúdo de Ca e P, tamanho de poros

(aprox. 0,5 a 2 μm de diâmetro) mostraram dependência do potencial. Foram investigadas a citotoxicidade, adesão e espreadimento, proliferação e diferenciação (ALP) celulares utilizando a linhagem osteoblástica humana SaOS-2. Os experimentos com culturas celulares demonstraram ausência de citotoxicidade dos extratos. As células sobre a superfície anodizada mostraram crescimento irregular poligonal e desenvolvimento de *lamellipodia*. As células na superfície polida ou sobre os óxidos formados a potenciais baixos, por outro lado, mostraram várias fibras tencionadas e finas com contato focal intenso. A adesão e proliferação celulares foram favorecidas pela anodização. A adesão foi maior com o aumento do potencial ou espessura do óxido, número e tamanho dos microporos. A atividade ALP das células não foi influenciada pelas características da superfície investigadas.

Suh et al. (2003) empregaram a anodização galvanostática (70 A cm^{-2} , 30 min) em meio neutro para obter uma superfície de óxido de titânio, nos arranjos rutilo e predominantemente anatase, contendo cálcio, fósforo e porosidades (aprox. 0,5 a 2 μm de diâmetro). Não foram observadas diferenças estatísticas na viabilidade celular (MTT) da superfície polida e anodizada após 4 dias de cultura utilizando a linhagem osteoblásticas de ratos ROS-17/2.8. Após 6 h de cultura, as células apresentaram morfologias similares com poucas células parcialmente espreadas sendo a maioria arredondadas e com microvilosidades. A partir destes resultados, o autor sugere que a rugosidade e a presença de cálcio e fósforo sobre o filme podem não afetar a adesão celular. Após 24 h e 4 dias não foram observadas diferenças significativas na morfologia e espreadimento nas superfícies investigadas. Ou seja, não foram observadas diferenças na biocompatibilidade das superfícies tratadas e não tratadas.

Oh e Jin (2005) utilizaram a anodização potencioestática (20 V, 30 min) em meio ácido para obter uma superfície de óxido de titânio amorfo na forma de tubos (aprox. 100 e 70 nm de diâmetros externo e interno), que foi tratada termicamente para a cristalização da anatase e em meio básico para formar titanato de sódio. A superfície de nanotubos de TiO_2 (100 nm de diâmetro) tratada foi utilizada em estudos de biocompatibilidade com células osteoblásticas de camundongos MC3T3-E1 entre 2 e 48 h de incubação. De acordo com os autores, a adesão e o crescimento celular foram significativamente acelerados pela topografia dos nanotubos de TiO_2 . O número de células aderidas foi cerca de 400% maior, comparado à superfície polida. Este resultado foi associado às características topológicas, aumento da área significativo e comprimento dos nanotubos (15 nm) para penetração do fluido.

3. Proposição

Neste estudo o sistema Ti-Al-Nb foi escolhido pelo fato do Brasil possuir reservas minerais destes metais (DNPM, 2000) e da liga Ti-6Al-7Nb vir apresentando resultados de resistência à corrosão e biocompatibilidade promissores, comparados às demais ligas de titânio (LAVOS-VALERETO, et al., 2004; LÓPEZ; JIMÉNEZ; GUTIÉRREZ, 2003; METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003; SCHARNWEBER, et al., 2002; SIMPSON, 1986). Estudar composições próximas à comercial (Ti-6Al-7Nb) contribuiria na avaliação da influência dos elementos de liga nas propriedades do material. A pesquisa relacionada aos estudos de modificação de superfície por via eletroquímica é necessária para a caracterização da camada de óxido e também para a identificação das condições ótimas para o processo de anodização, principalmente se tratando de ligas de titânio, sobre as quais existem poucos estudos. Por fim, a caracterização da biocompatibilidade *in vitro* das superfícies, utilizando culturas primárias de células da medula óssea humana, é etapa fundamental para a seleção dos melhores tratamentos.

4. Material e métodos

4.1. Preparo e caracterização das ligas de titânio

4.1.1. Liga comercial Ti-6Al-7Nb

A liga Ti-6Al-7Nb foi adquirida por meio de doação pela SANDINOX Biometais, empresa localizada em Sorocaba – SP, na forma de barra (1,4 cm de diâmetro).

4.1.2. Elaboração das ligas de titânio

4.1.2.1. Materiais de partida

As ligas de titânio foram confeccionadas a partir dos metais titânio, alumínio e nióbio. O titânio foi adquirido na forma de pastilhas (2 cm de diâmetro), da Titanium Dentaurum, com grau de pureza 99,5% (m/m) que corresponde ao grau 1, segundo a norma ASTM F67. O alumínio foi adquirido na forma de lingote (20 x 20 x 5) cm, com grau de pureza 99,5% (m/m), doado pela empresa Alcan do Brasil. O nióbio foi adquirido na forma de tiras (10 x 1 x 0,1) cm, com grau de pureza 99,9% (m/m), norma ASTM B392, por meio de doação pela FAENQUIL, Faculdade de Engenharia Química de Lorena - SP.

Para fusão, os metais foram cortados, limpos com acetona em banho ultrassônico, submetidos à decapagem utilizando soluções específicas para cada material (**Tabela 3**) e enxaguados com água destilada. Em seguida, a massa de cada metal foi medida em balança analítica, de acordo com a composição química nominal das ligas de titânio selecionadas para este estudo (**Tabela 4**).

Tabela 3. Soluções de decapagem dos metais.

Metal	Quantidades em 100 mL de solução aquosa
Ti	4 mL HF (48%), 32 mL HNO ₃ (65%)
Al	4 mL HF (48%), 22 mL H ₂ SO ₄ (98%), 32 mL HNO ₃ (65%)
Nb	1,2 g NaOH

Tabela 4. Composição química nominal % (m/m).

Identificação	Ti	Al	Nb
Ti-10Al	90	10	-
Ti-8Al-2Nb	90	8	2
Ti-6Al-4Nb	90	6	4
Ti-4Al-6Nb	90	4	6
Ti-2Al-8Nb	90	2	8
Ti-10Nb	90	-	10
Ti-6Al-7Nb	87	6	7

4.1.2.2. Escolha do método de fusão

As ligas foram preparadas por dois métodos de fusão. Inicialmente utilizou-se a fusão por Plasma Skull em um forno Discovery Plasma da EDG Equipamentos. Este processo utiliza gás argônio de alta pureza (99,99%) como meio ionizante para geração da tocha de plasma, formada pela aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de tungstênio (catodo) e o cadinho de cobre (anodo). O calor durante a fusão é transmitido para os metais de forma que uma fina camada do material denominada *skull* ou casca permaneça em contato com cadinho. Ao se

avaliar a qualidade dos lingotes por microscopia ótica (LM), observaram-se falhas no processo de fusão prejudiciais ao andamento do estudo. Os problemas apresentados foram a falta de homogeneização do elemento de mais alto ponto de fusão, nióbio, mesmo após sucessivos ciclos de fusão; além da contaminação por oxidação da superfície durante o processo de resfriamento da câmara com ar. Desta forma, optou-se pelo método de fusão a Arco (SCHNEIDER, 2001). O processo de geração do arco envolve o contato elétrico entre o eletrodo de tungstênio e o cadinho de cobre para formação de faíscas, que com o afastamento dos eletrodos provoca a abertura do arco, sob atmosfera de argônio. Este método utilizou um forno de **Forno a Arco Leibold-Heraeus**, da FAENQUIL-Lorena.

4.1.2.3. Fornos de fusão à Plasma e a Arco

Os fornos utilizados possuem basicamente os mesmos componentes que são ilustrados pela **Figura 4**, mas apresentam características diferentes como: capacidade do cadinho, tipo de refrigeração e pressão reduzida na câmara de fusão (**Tabela 5**).

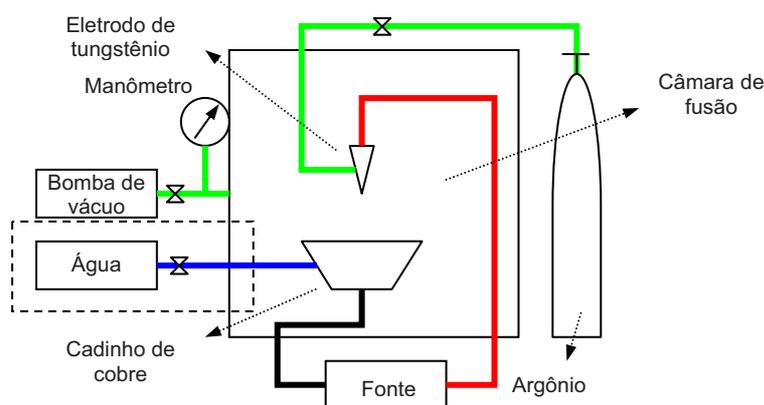


Figura 4. Esquema de um forno de fusão a Plasma e a Arco.

Tabela 5. Características dos fornos de fusão empregados.

Característica	Plasma	Arco
Capacidade máxima do cadinho/g	40	150
Refrigeração	Injeção de ar	Cadinho refrigerado à água
Pressão reduzida/Torr	10^{-2}	10^{-4}
Ciclos de fusão/h	10-15	2-3

4.1.2.4. Procedimento de Fusão

As ligas preparadas por fusão a Arco passaram por 3 fusões de 10 a 12 min cada, aplicando a seqüência de 10, 8 e 8 passes por fusão, para uma massa de cerca de 120 g, exceto no caso da liga Ti-10Nb onde foram efetuadas 4 fusões com seqüência de passes igual a 10, 8, 8 e 5. Cada passe correspondeu ao movimento de ida e volta do cadinho embaixo do arco. A corrente de fusão se manteve a 400 A, a pressão de argônio para duas purgas foi de 60 Torr e para fusão, 150 Torr. A cada fusão, os lingotes foram virados com intuito de se obter um material com composição e microestrutura mais homogêneas.

A **Figura 5** apresenta os lingotes preparados por fusão a Arco.



Figura 5. Lingote resultante da fusão a Arco.

As ligas obtidas pelo método de fusão a Arco foram seccionadas transversalmente para realização das análises descritas a seguir.

4.1.3. *Tratamento termomecânico*

4.1.3.1. *Solubilização e têmpera*

Para solubilização os lingotes foram colocados em ampolas de quartzo seladas sob pressão reduzida (10^{-2} Torr), procedimento adotado para evitar contaminação por gases atmosféricos em longos períodos de tratamento. A solubilização foi realizada a alta temperatura, por cerca de 7 h a 1050 °C, com razão de aquecimento igual a 10 °C / mim. Este tratamento teve por objetivo homogeneizar a composição química do lingote. A seguir, foi realizada a têmpera em solução aquosa contendo 5% de NaCl (evita a formação de óxidos), procedimento que facilita a laminação pela retenção da fase β .

4.1.3.2. *Laminação a quente e recozimento*

Após a Solubilização procedeu-se a conformação mecânica por laminação a quente, com temperatura ao redor de 1100 °C, para recristalização das fases de interesse. Para tanto, foi utilizado **Laminador FENN** do DEMA/UFSCar-São Carlos. Em seguida, os lingotes foram recozidos a 720 °C por 1 hora em tubo de alumina sob fluxo de argônio, com razão de aquecimento igual a 10 °C / min, para o alívio de tensões. O tempo de encharque para laminação foi de 20 min e dependendo da composição da liga o número de passes variou de 7 (rico em Nb) a 14 (rico em Al) para redução da espessura dos lingotes de 12-16 mm até 4 mm.

4.1.4. *Preparo das amostras para caracterização microestrutural e química*

As amostras foram polidas com lixas de granulação decrescente, entre 500 e 1500 mesh, e limpas com água destilada em ultrassom antes de serem submetidas aos ensaios de caracterização a seguir.

4.1.4.1. *Microscopia Ótica (LM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)*

Para as análises de microscopia foi realizado um segundo polimento com suspensão aquosa de alumina 3,0 e 1,0 μm , seguido da limpeza com água destilada em ultrassom. Ambos os ensaios utilizando LM e SEM foram realizados após o ataque químico da superfície com solução de Kroll (BOYER, 1992), contendo 3,0 mL de HF e 6,0 mL HNO_3 em 100 mL de solução aquosa, exceto no caso das ligas Ti-2Al-8Nb e Ti-10Nb onde a diluição foi para 1000 mL de água destilada. Os tempos de ataque não ultrapassaram 1 min. Após a revelação microestrutural as amostras foram analisadas em um **Microscópio Ótico Leica DMR** com captação digital de imagens, utilizando o software Leica Qwin. Nas análises por SEM utilizou-se potência de feixe de elétrons de 20 keV para coleta de imagens em um **Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JMS, modelo T-330 A**, equipamentos do IQ/UNESP-Araraquara.

4.1.4.2. *Difratometria de raios X (DRX)*

Para estes ensaios foi utilizada radiação de Cu ($k\alpha_1$) para o intervalo 2θ de 5 a 120° e passo $0,020^\circ/5\text{s}$ em **Difratômetro Rigaku Rint-2000** do IQ/UNESP-Araraquara. Foram realizados ensaios girando a amostra para se analisar a ocorrência de orientação preferencial nas amostras.

4.1.4.3. *Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)*

A determinação da composição química das ligas metálicas (1 cm² de área de análise) foi realizada utilizando um **Espectrômetro de Fluorescência de raios X, (EDX-800RAYNY) Marca Shimadzu** do IQ/UNESP-Araraquara.

4.1.5. *Análise Térmica*

As amostras foram laminadas a frio até 2 mm de espessura, estampadas na forma de discos com 3 mm de diâmetro e massa entre 5 e 10 mg para se adequarem às dimensões do cadinho. Utilizou-se cadinho de platina (6 mm de diâmetro), vazão de argônio de 50 mL / min, razão de aquecimento de 20 °C / min e intervalo de temperatura de 100 a 1200 °C, empregando-se equipamento **TA Instruments SDT Simultaneous DSC-TGA** do IQ/UNESP-Araraquara.

4.1.6. *Determinação das propriedades mecânicas*

4.1.6.1. *Preparo dos corpos-de-prova para os ensaios de tração*

Para confecção dos corpos-de-prova (**Figura 6**) utilizou-se a norma técnica ASTM E8M-00, realizando-se uma adaptação de redução proporcional do tamanho dos alteres para obtenção de um mínimo de seis amostras por lingote de cada uma das ligas estudadas. As dimensões dos corpos-de-prova especificadas pela norma e os valores adaptados para confecção dos corpos-de-prova estão descritos na **Tabela 6**.

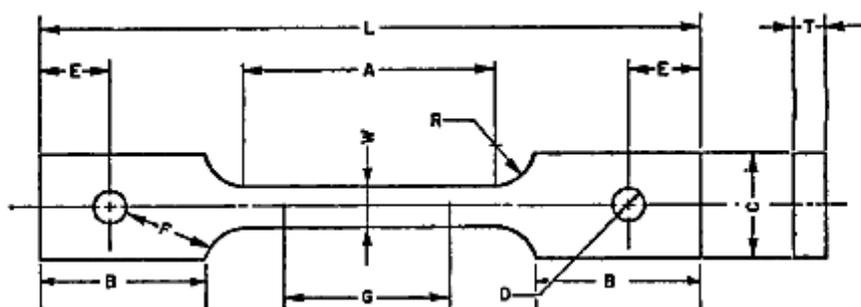


Figura 6. Corpos-de-prova para ensaio mecânico de tração (ASTM E8M, 2000).

Tabela 6. Dimensão dos corpos-de-prova para ensaio mecânico de tração.

Dimensão/mm	G	W	T	R	L	A	B	C
Norma ASTM E8M	50	12,5	16	12,5	200	57	50	50
Adaptação	10,0	2,5	2,5	4,2	40,0	11,4	10,0	10,0

Em virtude da pequena quantidade de amostra (1 lingote para cada composição em estudo), optou-se pelo corte à jato d'água realizado com partículas de sílica e precisão aproximada de 0,1 mm (**Figura 7**). Pelo menos 6 corpos-de-prova foram obtidos para cada liga em estudo. Esta etapa foi realizada na empresa ICAM, Indústria e Comércio LTDA, São Carlos - SP.

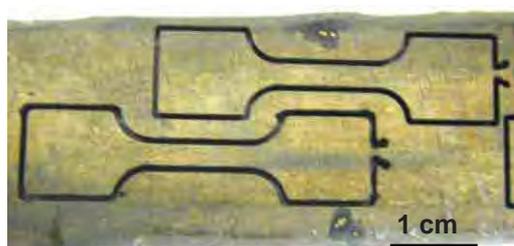


Figura 7. Recorte de corpo-de-prova para ensaio mecânico de tração no lingote laminado empregando-se corte a jato d'água.

A seguir, os corpos-de-prova foram submetidos à retífica para redução da espessura aproximada de 4 mm, resultante da laminação até a espessura exigida

pela norma adaptada de 2,5 mm (**Figura 8**). As setas indicam o sentido da laminação. A retífica foi realizada com rebolo de borazon e fluido refrigerante oleoso, para evitar o aquecimento das amostras. Este procedimento foi realizado na empresa Metalúrgica Polachini, Americana – SP.



Figura 8. Corpo-de-prova finalizado para o ensaio mecânico de tração.

4.1.6.2. *Ensaio de tração*

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados à $T = 25 \pm 3$ °C com taxa de deformação constante de 0,02 mm/s, de acordo com a norma técnica ASTM E8M-97, utilizando **Equipamento MTS (Material Test Sistem) - modelo 810**, da FO/UNESP-Araraquara.

4.1.6.3. *Análise da fratura*

Para análise fratográfica utilizou-se um **Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JMS, modelo T-330 A**, acoplado a um analisador de dispersão de energia – EDS, equipamento do IQ/UNESP-Araraquara.

4.1.7. *Preparo das amostras para os ensaios eletroquímicos*

Para esta etapa os eletrodos de trabalho tiveram uma de suas faces planas exposta ao eletrólito (área de 0,4 cm²). O eletrodo auxiliar foi um cilindro de grafite pirolítico e como referência o eletrodo de calomelano saturado (SCE). As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água Miliporo Mili-Q (resistividade >18 MΩ cm). Todos os ensaios foram realizados em triplicata, à $T = 25$

± 3 °C utilizando eletrólito com composição (g/L): NaCl 8,74; NaHCO₃ 0,35; Na₂HPO₄ 0,06; NaH₂PO₄ 0,06, denominado por SPhSS (Simulated Physiological Saline Solution) com pH $6,9 \pm 0,1$ e sem esterilização; meio agressivo que se assemelha aos fluidos do corpo humano. A célula eletroquímica que foi utilizada é apresentada na **Figura 9**.



Figura 9. Célula eletroquímica contendo três eletrodos: auxiliar, referência e trabalho.

4.1.8. Caracterização do filme de óxidos formados espontaneamente

4.1.8.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica nos potenciais de circuito aberto de cada sistema em estudo empregando-se os seguintes parâmetros: 10 mV de amplitude de perturbação, faixa de frequência de 100 kHz até 5 ou 2,5 mHz, a 10 pontos por década de frequência, controlados pelo Software ZPlot (1995). Os ajustes dos espectros de impedância foram efetuados com o Software ZView (1995) para o intervalo de 10 kHz a 5 mHz, tomando como base a proposição de modelos de circuitos elétricos equivalentes para diferentes interfaces eletroquímicas. Para tanto, utilizou-se um **Analisador de Resposta em Frequência Solartron 1255**

acoplado a uma **Interface Eletroquímica Solartron 1287**, equipamentos do IQ/UNESP-Araraquara.

4.1.8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Esta técnica foi empregada para medida da espessura dos filmes formados na condição de potencial a circuito aberto com o tempo. Para tanto, foi preparado o pó da liga comercial Ti-6Al-7Nb para imersão em SPhSS à $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, mesmo eletrólito utilizado nos ensaios eletroquímicos, ao longo de uma semana e de maneira que o filme crescido em diferentes tempos pudesse ser analisado no mesmo dia. Foi utilizado um **Microscópio Eletrônico de Transmissão PHILIPS 200kW** do IQ/UNESP-Araraquara.

4.2. Estudo da modificação de superfície

4.2.1. Preparo das amostras

A liga metálica comercial Ti-6Al-7Nb foi utilizada como substrato na forma de discos de (14 x 1) mm, polidos com lixas de 600 a 1200 mesh e limpos com acetona e água destilada em ultrassom.

4.2.1.1. Pré-tratamento

Foi utilizada a solução de pré-tratamento $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mol L^{-1} por 10 min. A seguir, as amostras foram limpas em ultrassom com água destilada e secas ao ar. Este procedimento foi realizado para remover possíveis contaminantes da superfície a ser anodizada.

4.2.1.2. Anodização

A anodização foi realizada em H_3PO_4 1 mol L^{-1} aplicando-se diferentes potenciais, acima dos quais ocorre ruptura de filme e formação de faíscas: 120, 160 e 200 V por até 1 min. Os experimentos foram realizados sem controle atmosférico ou térmico. Este tratamento foi realizado para se obter filmes de óxidos com características químicas e morfológicas diferentes. Todo processo foi realizado sob agitação e utilizando uma folha de Ti cp (20 x 20 x 0,5) mm como catodo. O arranjo experimental é apresentado na **Figura 10**. Foi utilizada uma **Fonte de alimentação de potencial/corrente, Pharmacia LKB – EPS 500/400** do CQ/UMA-Funchal.

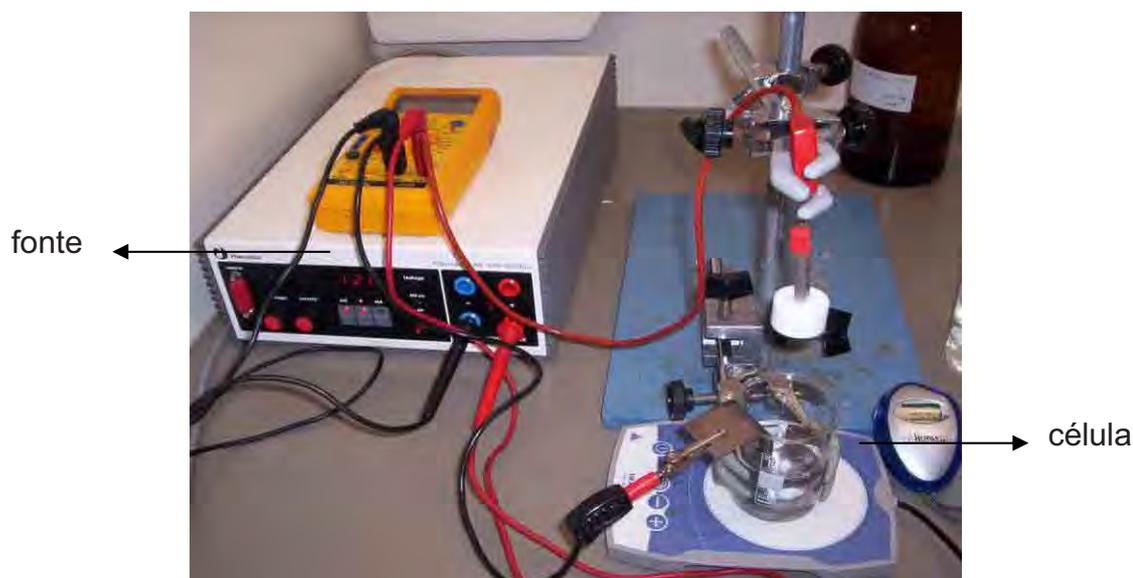


Figura 10. Arranjo experimental utilizado para anodização.

4.2.2. Caracterização da superfície de óxidos formados por anodização

4.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com aceleração de feixe de elétrons igual a 20keV e em seguida analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) a 10keV. A microanálise quantitativa

da superfície foi realizada em duplicata utilizando padrões de calibração. Equipamentos do IQ/USP-São Carlos e CEMUP/UP-Porto.

4.2.2.2. *Difratometria de raios X (DRX)*

Para estes ensaios foi utilizada radiação de Cu ($k\alpha_1$) para o intervalo 2θ de 20 a 40° e passo 0,02°/3s em **Difratômetro Rigaku Rint-2000**, do IQ/UNESP-Araraquara.

4.2.3. *Caracterização das propriedades biológicas*

As propriedades biológicas das amostras foram estudadas por testes com células *in vitro*, expostas aos seus produtos de corrosão e em contato direto com as superfícies anodizadas.

Células da medula óssea humana foram utilizadas para caracterizar os comportamentos de adesão, viabilidade/proliferação e diferenciação celular. Após o estabelecimento de culturas primárias e sua expansão, células da 4ª passagem com inóculo de 2×10^4 células cm^{-2} (placas de 96 poços) e da 6ª passagem com inóculo 3×10^4 células cm^{-2} (placas de 24 poços) foram utilizadas nas experiências com os extratos e de contato direto, respectivamente. Os extratos foram obtidos a partir do contato das amostras com meio de cultura, durante 17 dias a 37° C. A razão área da superfície sobre volume de veículo extrator foi de 1,5 cm^2 / mL. Cada extrato foi testado com diluição de 50% em culturas de 12 dias, durante 48 h adicionais de permanência. As culturas foram mantidas em incubadora úmida com 5% CO_2 a 37° C. Foi utilizado meio de cultura (α -MEM, Gibco Co., USA) contendo 10% de soro bovino fetal (FBS, Gibco Co., USA) e concentrações adequadas de antibiótico-antimicótico, ácido ascórbico, dexametasona e β -glicerofosfato, que foi trocado duas vezes por semana.

As amostras foram esterilizadas por dois métodos distintos: autoclave durante 20 min a 120° C e etanol 70% durante 2 h; para verificar a sua influência na resposta biológica.

Foram utilizados dois controles, a superfície do plástico e a superfície metálica pré-tratada, denominados plástico e controle, respectivamente.

A morfologia das culturas celulares foi observada por SEM após fixação com solução 2,5% de glutaraldeído e desidratação com etanol nas graduações 70, 80, 90 e 100%.

4.2.3.1. *Teste MTT da viabilidade/proliferação celular*

O teste é baseado na conversão do sal MTT, brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil tetrazólio, solúvel em água em formazan azul pela atividade metabólica das células. Essa conversão só ocorre em células viáveis. O produto formazan azul, após ser solubilizado em dimetilssulfóxido (DMSO), é diretamente quantificado utilizando espectrofotômetro no comprimento de onda 550 nm com leitor de placas com múltiplos poços (**ASYS, Jupter Reader, French**, do CQ/UMA-Funchal). Após 1, 7, 14 e 21 dias de cultura, 10 µL (96 poços) ou 60 µL (24 poços) de MTT foi adicionado por poço e incubado a 37° C, durante 4 h. A seguir o meio foi retirado e a reação extinta pela adição de 100 µL (96 poços) ou 1000 µL (24 poços) de dimetilssulfóxido (DMSO) por poço. No caso das placas de 24 poços, a solução foi transferida para novos poços de placas de 96 poços.

4.2.3.2. *Atividade da fosfatase alcalina*

O comportamento de diferenciação celular foi estimado pela medida da atividade da fosfatase alcalina (ALP). A camada de células foi lavada com solução tampão fosfato (DPBS, Gibco Co., USA). A seguir as células com 400 µL (24 poços)

de Triton-X por poço permaneceram em ultrassom por 10 min para serem descoladas e rompidas. A seguir, adicionou-se 100 µL de solução 0,02 mol L⁻¹ de p-nitrofenilfosfato como substrato (Sigma, USA). A reação foi conduzida a 37° C por 30 min e extinta pela adição de 500 µL de solução 0,2 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH) por poço. A densidade ótica foi medida no comprimento de onda 405 nm em um leitor de placas (**ASYS, Jupiter Reader, French** do CQ/UMA-Funchal), no caso das placas de 24 poços a solução foi transferida para novos poços de placas de 96 poços.

4.2.3.3. *Análise estatística por ANOVA*

Cada grupo de dados representa a média e o respectivo desvio padrão para 8 amostras, no caso do estudo com os extratos, e 4 amostras, no caso das experiências de contato direto. A análise da variância (ANOVA) avaliou as diferenças das respostas dos testes biológicos entre todos os grupos com significância a $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança). Foi utilizado o teste Tukey HSD (Honestly Significantly Different) para comparações múltiplas das diferenças entre médias obtidas no mesmo tempo de cultura. Ambos os tratamentos empregaram o software de análises estatísticas SPSS, v. 13.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização das ligas de titânio

5.1.1. Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

A análise química quantitativa por FRX, para as ligas obtidas por fusão a Arco na condição bruta-de-fusão (BF), é apresentada na **Tabela 7**. Os valores encontrados estão próximos às composições nominais propostas para cada liga.

Tabela 7. Composição química das ligas de Ti obtidas por fusão a Arco % (m/m).

Identificação	Al	Nb
Ti-10Al	10,7	-
Ti-8Al-2Nb	8,5	2,1
Ti-6Al-4Nb	6,4	4,0
Ti-4Al-6Nb	4,3	6,7
Ti-2Al-8Nb	2,1	8,5
Ti-10Nb	-	10,5

A **Tabela 8** apresenta o resultado da análise quantitativa por FRX das ligas Ti-6Al-7Nb comercial (CO) e Ti-6Al-7Nb BF que estão em conformidade com a norma ASTM F1295, específica para confecção deste biomaterial.

Tabela 8. Composição química de Ti-6Al-7Nb CO e Ti-6Al-7Nb obtida por fusão a Arco % (m/m).

Identificação	Al	Nb
Ti-6Al-7Nb CO	6,4	7,2
Ti-6Al-7Nb	6,4	7,5
ASTM F1295	5,5-6,5	6,5-7,5

5.1.2. Análise térmica

Foram empregadas duas técnicas termoanalíticas: a Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA), com o objetivo de determinar as temperaturas de transição de fases no aquecimento $\alpha/(\alpha+\beta)$ e $(\alpha+\beta)/\beta$ das ligas em estudo, informação importante para a realização do tratamento termo-mecânico. As curvas TG-DTA das ligas em estudo são apresentadas na **Figura 11**.

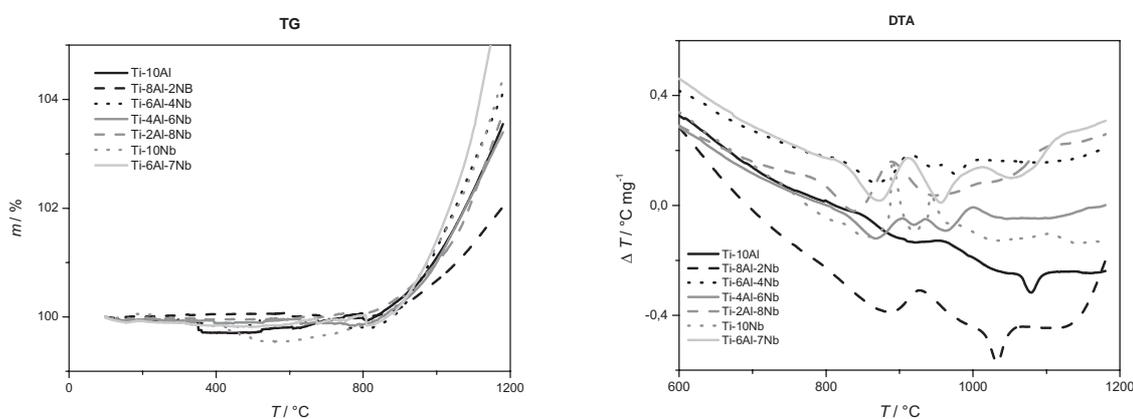


Figura 11. Curvas TG-DTA das ligas de Ti obtidas por fusão a Arco.

Os termogramas mostraram um ganho de massa entre 2 e 6%, que ocorre a partir de 850 °C até 1200 °C e que pode ser associado aos picos endotérmicos das curvas DTA, causados por reações de oxidação, nitretação e hidretação, pois a câmara de análise, apesar de estar sob fluxo contínuo de argônio, não era vedada. Os picos exotérmicos resultaram de reações de transição de fases cristalinas.

As temperaturas de transição de fases cristalinas, **Tabela 9**, foram determinadas pela extrapolação das linhas de base. Quando a separação entre picos exotérmicos não foi evidente, empregou-se o programa ORIGIN para a deconvolução. Estas análises permitiram observar os efeitos de aumento e

diminuição da temperatura de transição de fases pela adição de Al e Nb, respectivamente. Estes resultados são confrontados com a literatura.

Tabela 9. Resultado da análise térmica diferencial, comparado com a literatura.

Fonte	Identificação	$T(\alpha/\alpha+\beta)/^{\circ}\text{C}$	$T(\alpha+\beta/\beta)/^{\circ}\text{C}$
Resultados	Ti-10Al	912	977
	Ti-8Al-2Nb	886	950
	Ti-6Al-4Nb	869	945
	Ti-4Al-6Nb	868	920
	Ti-2Al-8Nb	-	976
	Ti-10Nb	-	921
	Ti-6Al-7Nb	872	955
Schepp (1990)	Ti-6Al-7Nb	-	1010-1020
Mello (2000)	Ti-4Al	925,3	989,1
	Ti-8Al	1009,8	1079,5
	Ti-5Nb	759,6	840,0
	Ti-11Nb	-	719,5
Chaves (2001)	Ti-6Al-3Nb	-	976
	Ti-6Al-5Nb	-	921
	Ti-6Al-7Nb	-	955
	Ti-4Al-7Nb	-	896

Apesar das ligas analisadas terem composições diferentes daquelas da literatura, observou-se alguma concordância nas temperaturas de transição de fases para as ligas Ti-Al e Ti-Al-Nb obtidas por Chaves (2001) e Mello (2000), o que não ocorreu para a liga Ti-Nb, pois a diferença foi cerca de 200 °C. Esta diferença é muito grande, mesmo se considerando as diferenças de área da amostra e

velocidades de aquecimento entre as medidas, isso pode estar relacionada à oxidação do material, o que elevaria a temperatura de transição de fases.

5.1.3. Caracterização Microestrutural

Esta análise foi realizada na microestrutura bruta-de-fusão (BF) e após as ligas terem sido submetidas ao tratamento termomecânico (TT). Estes resultados são comparados com a liga comercial (CO).

5.1.3.1. Microscopia Ótica

Após o ataque químico para revelação da microestrutura, as ligas observadas apresentaram a fase α com tonalidade clara; enquanto a fase β mostrou-se escura. Exceto para a liga Ti-10Al, onde não é possível estabilizar a fase β à temperatura ambiente. As ligas Ti-10Al e Ti-8Al-2Nb, na condição BF, **Figura 12**, apresentaram fase α - acicular na forma de placas serrilhadas, onde pequenos pontos podem corresponder a precipitados de compostos intermetálicos. Na microestrutura da liga Ti-6Al-4Nb, **Figura 12**, notou-se o início da formação de um arranjo típico de ligas $\alpha+\beta$ conhecido como cesta trançada ou *basket weave*, o qual caracteriza a estrutura conhecida como α -Widmanstätten que se deve ao aumento do teor de elemento β estabilizador, Nb (OLIVEIRA, et al., 1998). Esta estrutura mostrou-se preponderante para Ti-4Al-6Nb, **Figura 13**, e Ti-6Al-7Nb, **Figura 14**.

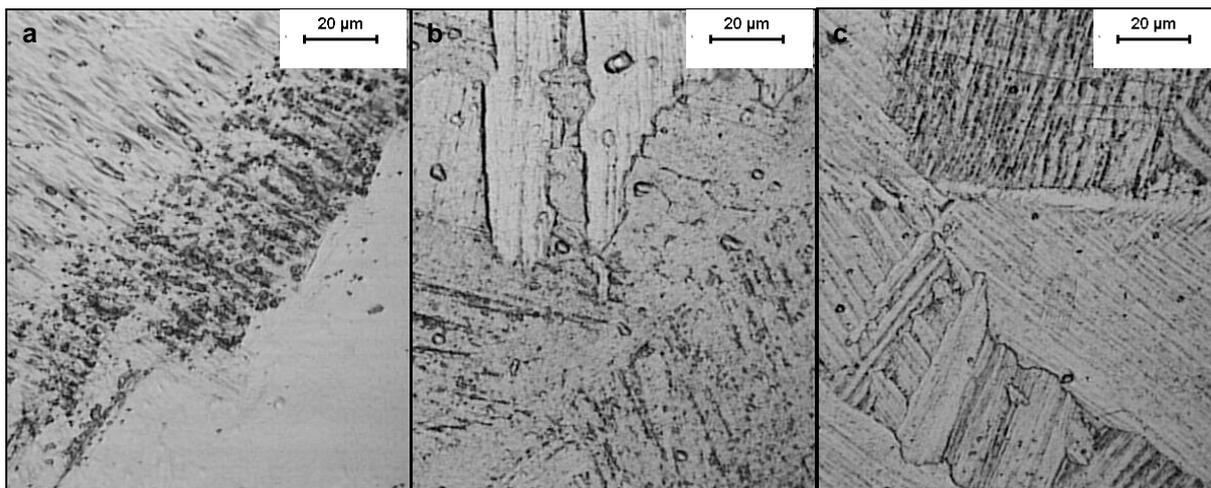


Figura 12. Microestrutura das ligas BF (a) Ti-10Al, (b) Ti-8Al-2Nb e (c) Ti-6Al-4Nb, 500x.

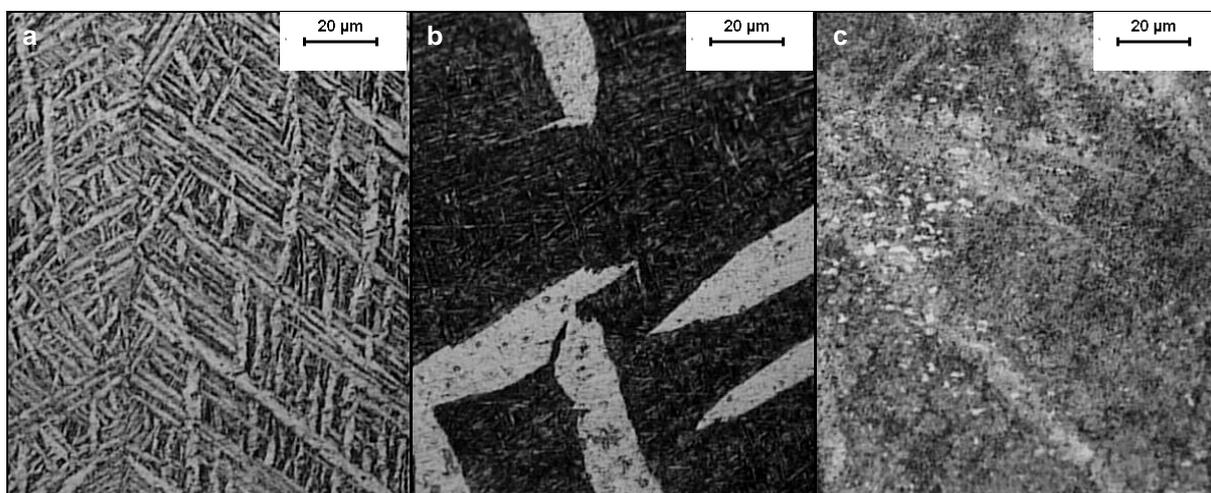


Figura 13. Microestrutura das ligas BF (a) Ti-4Al-6Nb, (b) Ti-2Al-8Nb e (c) Ti-10Nb, 500x.

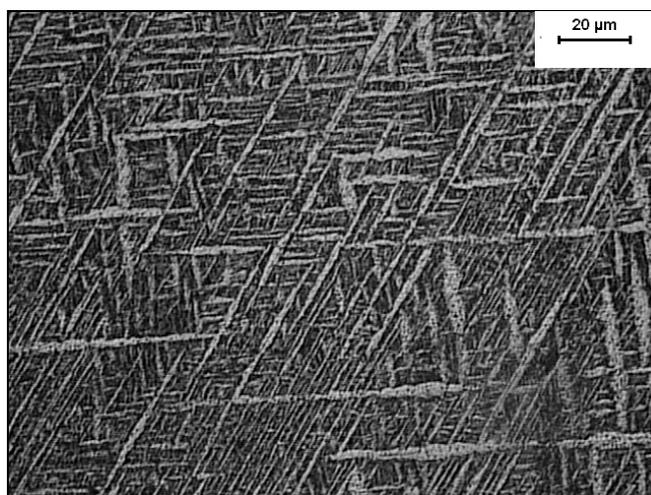


Figura 14. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb BF após ataque com solução de Kroll, 500x.

A microestrutura das ligas Ti-2Al-8Nb e Ti-10Nb, **Figura 13**, apresentou arranjo que poder ser um misto de fases α martensítica e α Widmanstätten envoltos pela fase β , como conseqüência de variações na velocidade de resfriamento após o término da fusão. A liga Ti-10Nb mostrou refinamento microestrutural comparada à liga Ti-2Al-8Nb, com redução da largura e comprimento das placas mais características da fase α' – martensítica. Segundo Ahmed e Rack (1998), a microestrutura pode variar de martensítica, massiva a difusional, de acordo com a velocidade de resfriamento. A morfologia em ligas à base de titânio é fortemente dependente da sua composição e dos processos térmicos empregados, da posição dentro dos campos de fases antes do resfriamento e da razão de resfriamento, além de possíveis processamentos mecânicos.

Após o tratamento termomecânico, as ligas Ti-10Al e Ti-8Al-2Nb, **Figura 15**, apresentaram microestrutura de grãos da fase α equiaxiais, semelhantes aos observados para o Ti cp (LOPES, 2002). A liga Ti-10Al apresentou precipitados que também foram observados para a liga Ti-8Al-2Nb, em menor quantidade. Estes podem corresponder à fase Ti_3Al que se forma acima de 6% de Al em ligas binárias de TiAl (BAKER, 1992).

A liga Ti-6Al-4Nb, **Figura 15**, apresentou microestrutura com grãos de fase α lamelar-globular e fase β -retida intercalando as placas de α .

De acordo com Mello (2000), as ligas α (aquelas em que qualquer retenção de fase β à temperatura ambiente, mesmo na forma metaestável, não é possível) não podem ser tratadas termicamente e sua estrutura apresenta grãos equiaxiais de fase α , quando trabalhadas dentro do campo de fase α , caso contrário, apresenta grãos grosseiros. Isto explica as microestruturas obtidas para as ligas Ti-10Al, Ti-8Al-2Nb e Ti-6Al-4Nb, **Figura 15**, trabalhadas em β e recozidas em α .

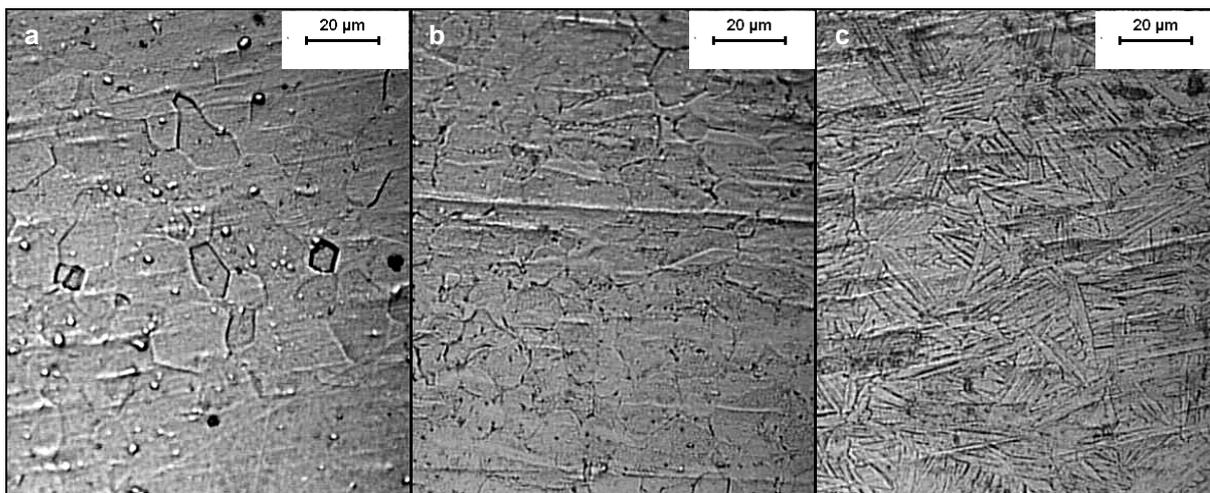


Figura 15. Microestrutura das ligas TT (a) Ti-10Al, (b) Ti-8Al-2Nb e (c) Ti-6Al-4Nb, 500x.

Ligas *near- α* são aquelas em que a presença de elementos β estabilizadores, mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida à temperatura ambiente; permitindo a transformação martensítica de β em α' (martensita hexagonal) dentro de uma faixa muito limitada obtida por meio das altas razões de resfriamento a partir do campo $\alpha+\beta$ (MELLO, 2000).

Estas ligas podem apresentar estrutura formada por grãos de fase α , originados da transformação de grãos grandes de β e, em situações que ocorre um resfriamento mais lento, é possível que uma pequena parcela de fase β metaestável apareça retida nos contornos da fase α (FLOWER, 1990).

As ligas Ti-6Al-4Nb, Ti-2Al-8Nb e Ti-10Nb, **Figura 16**, apresentaram uma microestrutura de grãos de fase α martensítica e fase β -retida entre os grãos.

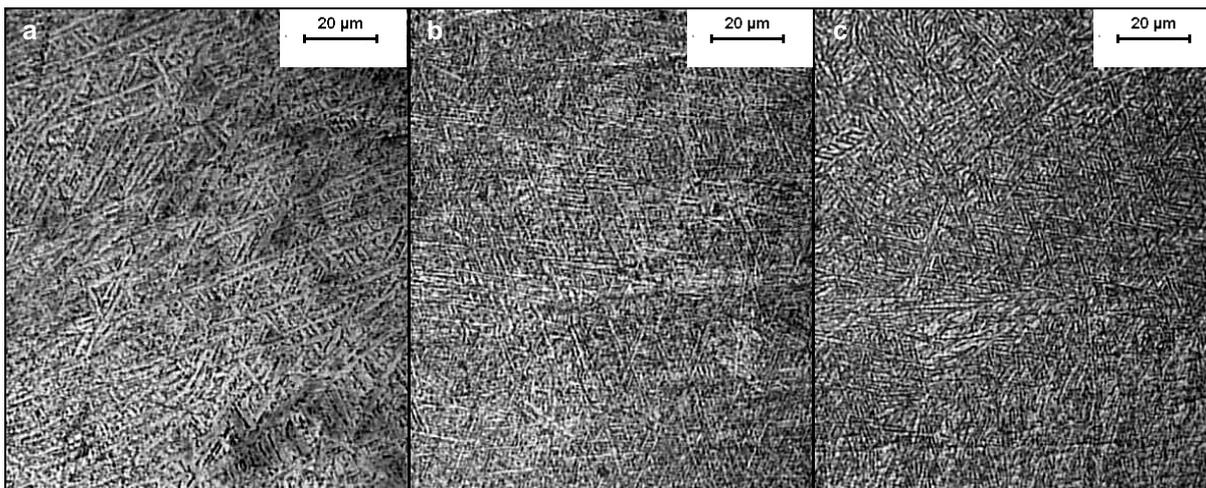


Figura 16. Microestrutura das ligas TT (a) Ti-4Al-6Nb, (b) Ti-2Al-8Nb e (c) Ti-10Nb, 500x.

De acordo com Mello (2000), considerando as ligas *near- α* e $\alpha+\beta$, é necessário mostrar que um resfriamento brusco a partir do campo β , através da região de equilíbrio $\alpha+\beta$, resulta em uma estrutura martensítica; embora um resfriamento a uma razão mais lenta, da mesma temperatura inicial, dê oportunidade para nucleação e crescimento da fase α ocorrer, dando origem à estrutura Widmanstätten.

As ligas $\alpha+\beta$ podem apresentar uma enorme quantidade de microestruturas, uma vez que a proporção entre as fases α e β é dependente da temperatura. Assim, como a distribuição dos solutos das fases varia com a temperatura, a presença de fase β metaestável, à temperatura ambiente, também se torna variável. Logo, pode ocorrer fase β rica em solutos, no caso do processamento a baixas temperaturas dentro do campo $\alpha+\beta$. Por outro lado, a fase β pode ser decomposta por precipitação da fase α ou da estrutura martensítica (MELLO, 2000).

Como as temperaturas de início e final da transformação martensítica são muito próximas, só é possível obter estruturas contendo martensita juntamente com

a fase β para um intervalo muito pequeno de composição; sendo que, de modo geral, toda fase β será transformada em martensita ou permanecerá na forma metaestável.

Em caso de deformações ocorridas dentro do campo β , os grãos primários desta fase são grandes e neles ocorre o crescimento da fase α ou da estrutura martensítica, dependendo da razão de resfriamento (MELLO, 2000). Isto explica a estruturas de grãos grandes apresentada pela liga Ti-6Al-7Nb, **Figura 17**. Já as deformações e tratamentos térmicos realizados dentro do campo $\alpha+\beta$ produzem grãos bastante pequenos. Isto se deve à limitação que os grãos primários de α impõem ao crescimento da fase β .

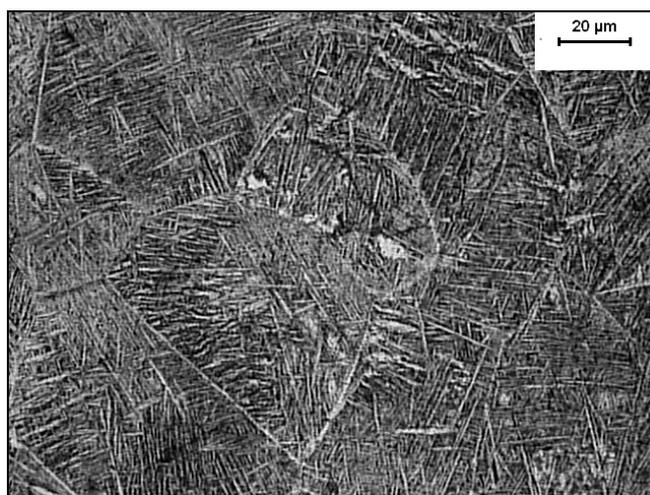


Figura 17. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb TT, 500x.

A liga comercial Ti-6Al-7Nb, **Figura 18**, apresentou microestrutura bastante uniforme e distribuição da fase α - equiaxial envolvida pela fase β nos contornos de grão. Estas são características do forjamento a quente e aplicação das mesmas práticas de trabalho mecânico padronizadas para a liga Ti-6Al-4V ELI, com recozimento a 700 °C, durante 1 hora ao ar (COLLINGS, 1984). Esta microestrutura

também foi observada para uma liga de mesma composição obtida em estudos anteriores (CHAVES, 2001).

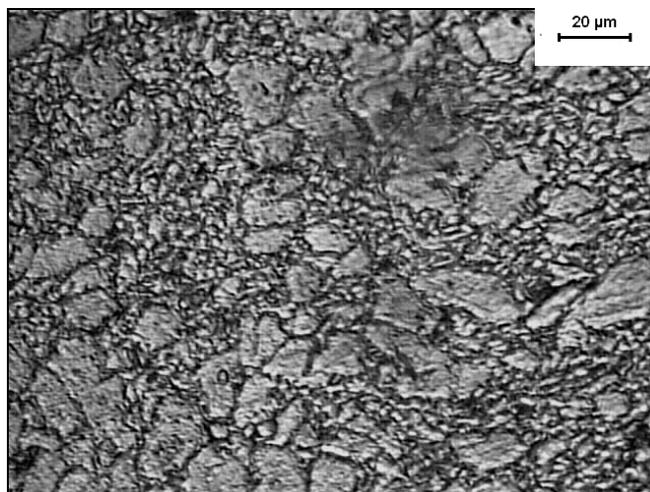


Figura 18. Microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb CO, 500x.

5.1.3.2. Difratometria de raios X

As **Figura 19** a **Figura 20** apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as ligas em estudo.

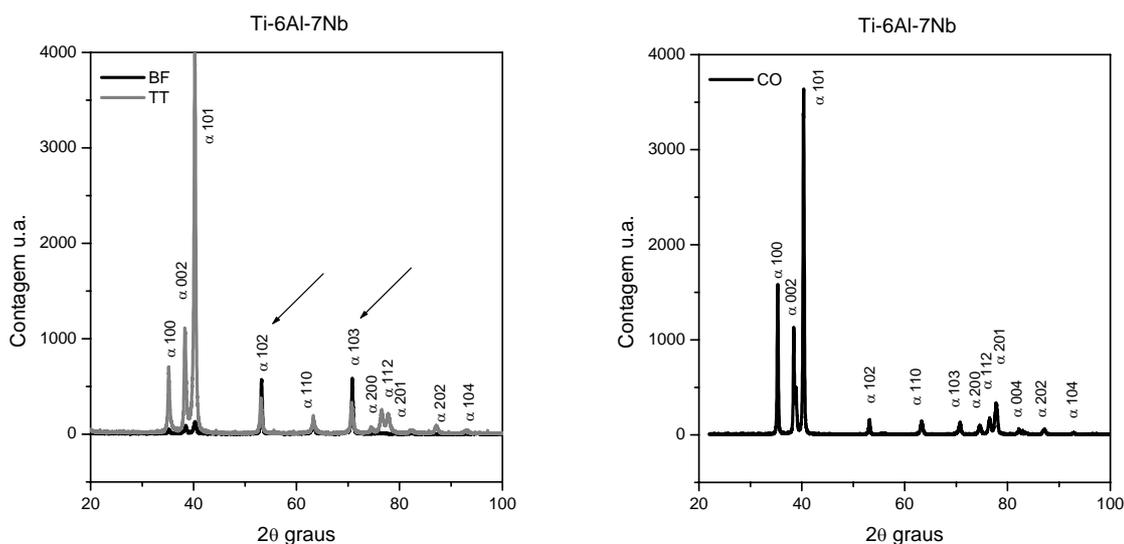


Figura 19. Difratogramas de raios X das ligas Ti-6Al-7Nb BF, TT e CO para o intervalo 2θ de 20 a 100°, com passo 0,02°/1s e radiação $\text{Cu K}\alpha_1$. Nota: Ficha PDF 44-1294 Ti α .

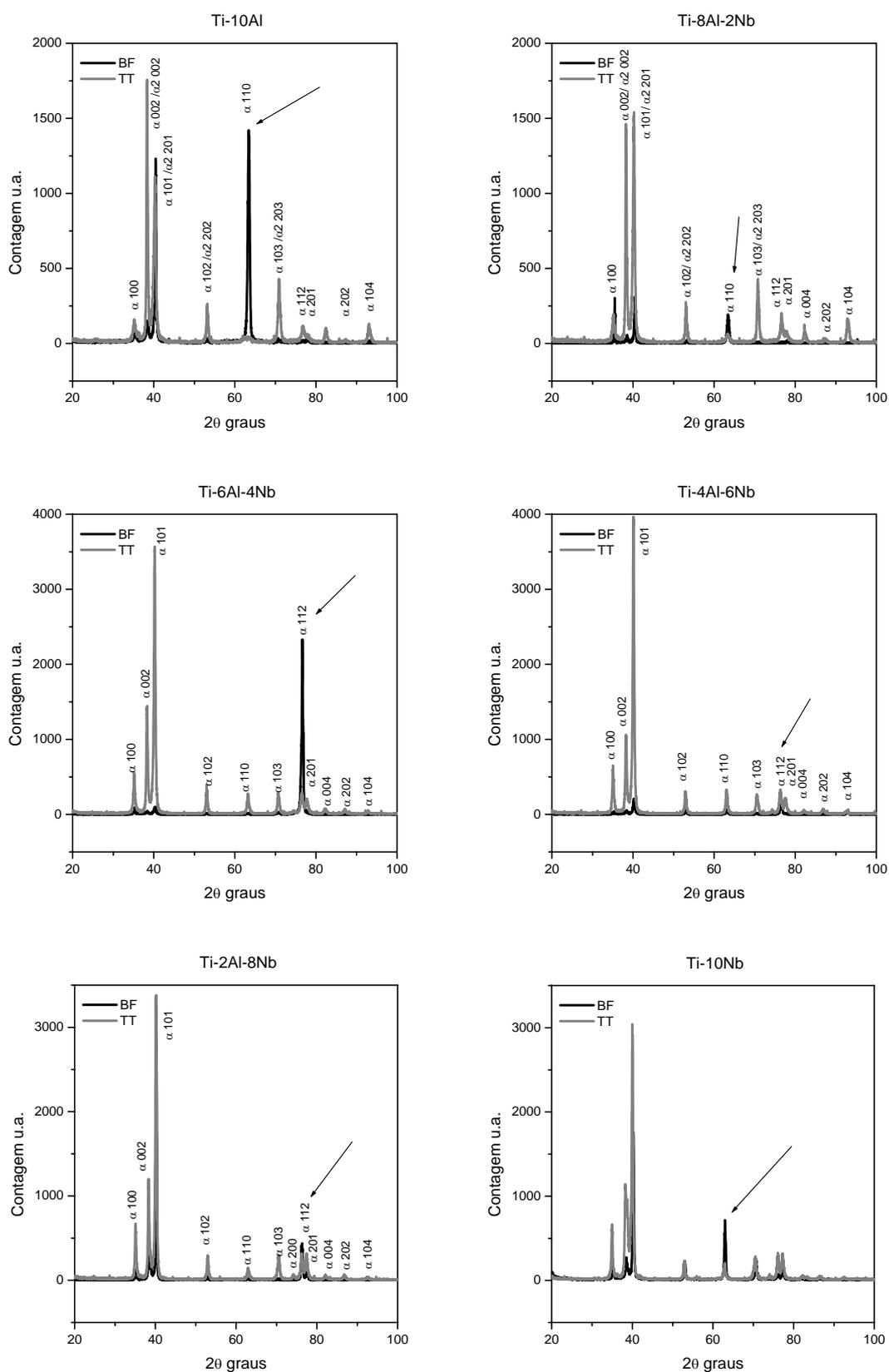


Figura 20. Difratoigramas de raios X das ligas de Ti BF e TT, para o intervalo 2θ de 10 a 100° , com passo $0,02^\circ/1s$ e radiação $\text{Cu K}\alpha_1$. Nota: Fichas PDF 44-1294 Ti α e PDF 09-0098 $\text{Ti}_3\text{Al } \alpha_2$.

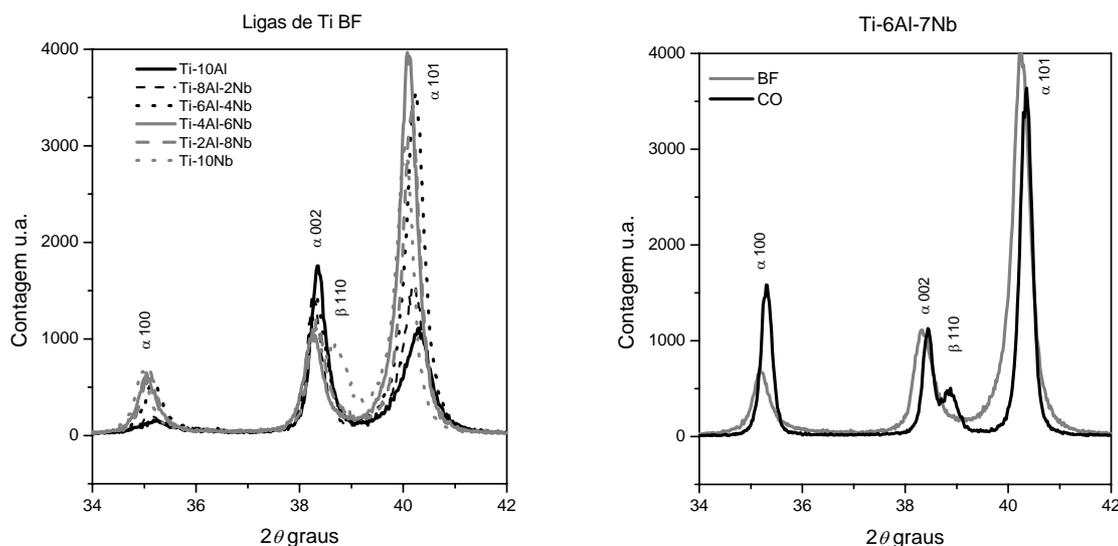


Figura 21. Identificação da presença da fase β . Fichas PDF 44-1294 Ti α e PDF 44-1294 Ti β .

Na condição bruta-de-fusão as ligas apresentam orientação preferencial de certos planos indicados pelas setas (**Figura 19** e **Figura 20**). Este efeito foi provocado pela presença de grãos grandes cuja orientação sobressai no resultado da análise. Este efeito prejudicial na identificação das fases foi eliminado com o tratamento termomecânico.

Foi identificada a presença majoritária da fase α do Ti em todas as ligas analisadas após o tratamento. Nas ligas Ti-10Al e Ti-8Al-2Nb, **Figura 20**, o aumento da intensidade dos picos referentes aos planos (002), (201), (102) e (103) da fase α indica a presença da fase α_2 , Ti_3Al , pois seus picos de maior intensidade, planos (002), (201), (202) e (203), coincidem com os picos da fase α . A formação de compostos intermetálicos em ligas de Ti com teores de Al acima de 6% é prevista pelos diagramas de equilíbrio de fases.

Também foi identificada a fase β do Ti nas ligas Ti-10Nb e Ti-6Al-7Nb CO pela presença do pico predominante desta fase (100%), referente ao plano (110). A

retenção de fase β é possível em ligas contendo 7% ou mais do elemento; contudo, entre as ligas tratadas era de se esperar que a liga Ti-2Al-8Nb apresentasse essa fase. Foi encontrada dificuldade na identificação destas fases devido à proximidade dos picos, o que exige uma boa resolução da medida e tempo de máquina suficiente para detecção de fases minoritárias. De acordo com Lim, She e Shih (2006), um pequeno aumento na intensidade do pico em $2\theta = 35,6^\circ$ representa uma alta quantidade de fase β retida e pequenas reflexões à direita dos picos de fase α , entre $2\theta = 36$ e 56° correspondem à fase Ti_3Al .

As fichas PDF (Powder Diffraction Files) do programa PCPDFWIN 2001 encontram-se no Anexo A.

5.1.4. Propriedades mecânicas

5.1.4.1. Ensaio de tração

Foram realizados ensaios mecânicos de tração após o tratamento termomecânico. As curvas carga-deformação obtidas para cada uma das ligas em estudo são apresentadas a seguir (**Figura 22 a Figura 28**). Optou-se pela apresentação das curvas referentes a todas as amostras, cerca de 6 por liga, devido às diferenças apresentadas principalmente na região de ruptura.

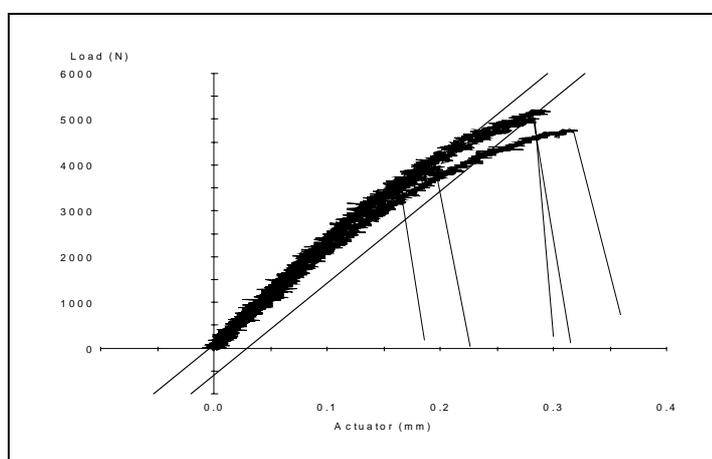


Figura 22. Curvas carga-deformação para a liga Ti-10Al TT.

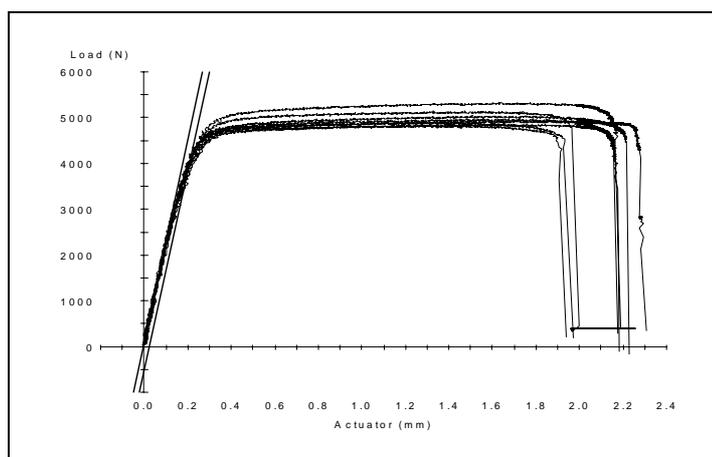


Figura 23. Curvas carga-deformação para a liga Ti-8Al-2Nb TT.

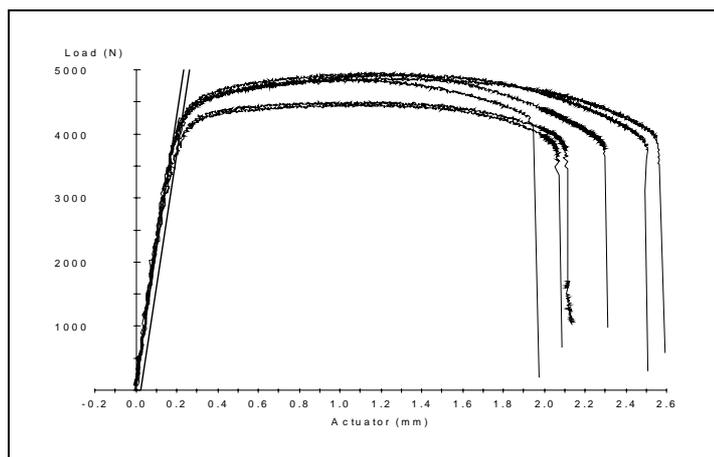


Figura 24. Curvas carga-deformação para a liga Ti-6Al-4Nb TT.

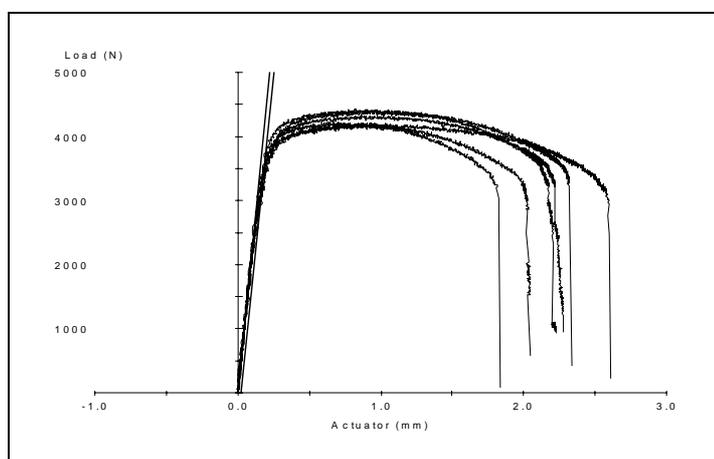


Figura 25. Curvas carga-deformação para a liga Ti-4Al-6Nb TT.

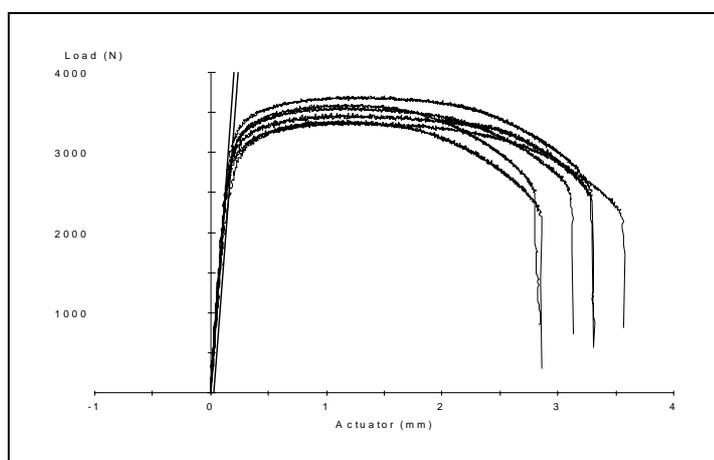


Figura 26. Curvas carga-deformação para a liga Ti-2Al-8Nb TT.

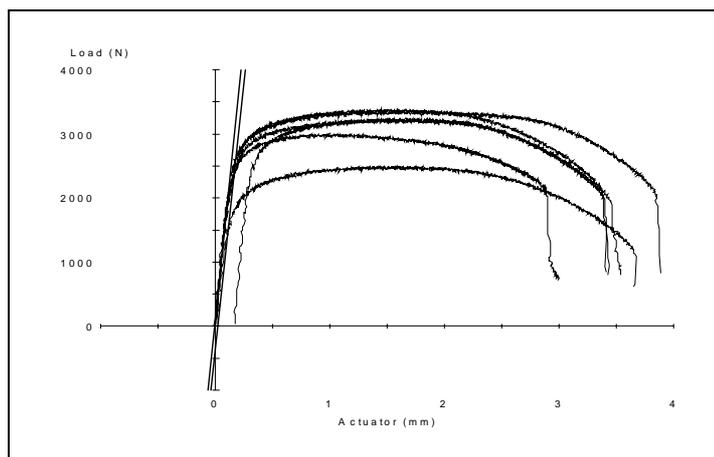


Figura 27. Curvas carga-deformação para a liga Ti-10Nb TT.

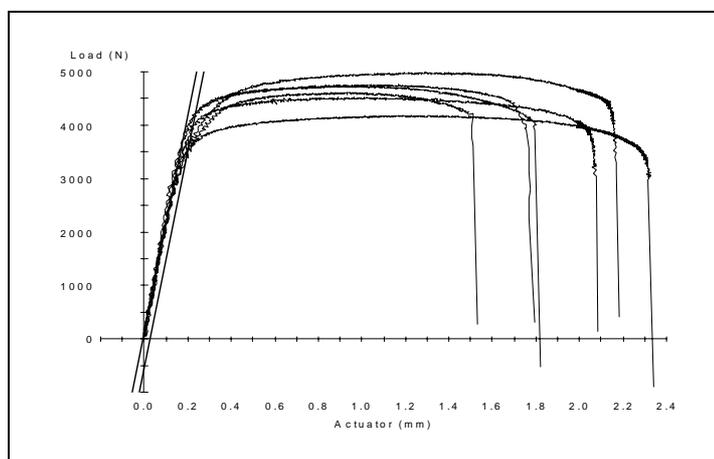


Figura 28. Curvas carga-deformação para a liga Ti-6Al-7Nb TT.

A **Tabela 10** mostra a média dos resultados obtidos para todas as amostras dos ensaios de tração, comparados com a norma técnica e com a literatura. Estes resultados permitiram avaliar a influência da composição e do tratamento termomecânico sobre as propriedades mecânicas (**Figura 29** e **Figura 30**).

Tabela 10. Propriedades mecânicas para as ligas de Ti em estudo, comparadas à literatura.

Nota: Desvio-padrão da média entre parêntesis.

Fonte	Liga	Limite de Esc./MPa	Limite de Res./MPa	Tensão de Rup./MPa	Deformação na Rup./%	Redução de Área/%
Resultados	Ti-10Al	630 (40)	770 (80)	760 (90)	1,9 (0,4)	3
	Ti-8Al-2Nb	640 (30)	830 (30)	710 (40)	15 (1)	21
	Ti-6Al-4Nb	640 (30)	800 (20)	650 (20)	16 (2)	22
	Ti-4Al-6Nb	580 (30)	710 (30)	580 (20)	15 (2)	18
	Ti-2Al-8Nb	470 (20)	600 (20)	480 (20)	21 (2)	29
	Ti-10Nb	360 (50)	510 (50)	410 (40)	21 (2)	30
	Ti-6Al-7Nb	620 (30)	820 (30)	660 (30)	14 (2)	19
ASTM F1295, 1997	Ti-6Al-7Nb	-	800	900	10	25
Semlitsch, 1992	Ti-6Al-7Nb	-	900-1000	1000-1100	10-15	15-45
Niinomi, 1998	Ti-6Al-7Nb	-	880-950	900-1050	8,1-15	25-45

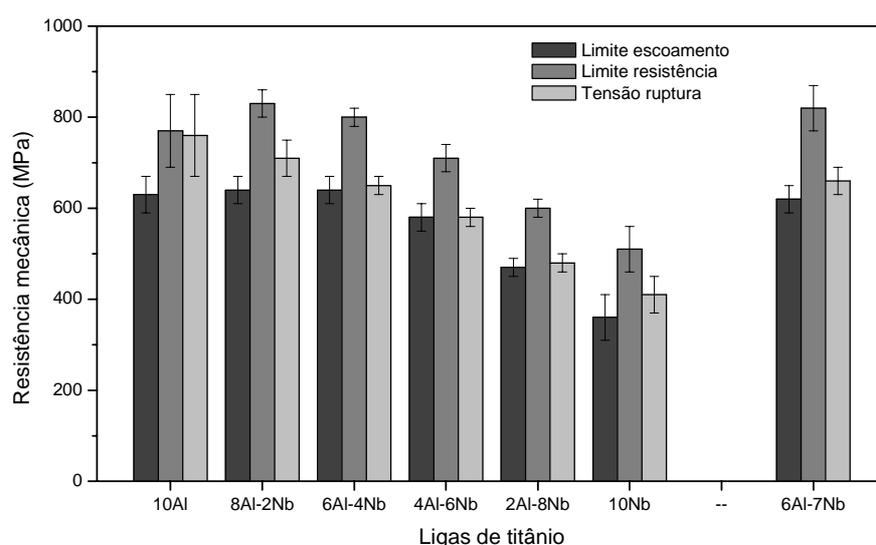


Figura 29. Influência da composição química na resistência mecânica.

É clara a influência dos elementos de liga no comportamento mecânico (**Figura 29**). O limite de escoamento máximo é atingido com 6% de Al, limite a partir do qual ocorre fragilização pela presença do intermetálico, Ti_3Al . O limite de resistência e a tensão de ruptura atingem o seu máximo ao redor de 8% de Al. Apesar da tendência de aumento observada, a análise aos 10% de Al fica prejudicada pelo desvio-padrão. O Ti cp com microestrutura bruta-de-fusão apresenta valores comparáveis aos da liga Ti-10Nb (LOPES, 2000). Chaves (2001) encontrou pequena variação do limite de escoamento para composições entre 11 e 3% de Nb com teor de Al fixo em 6%.

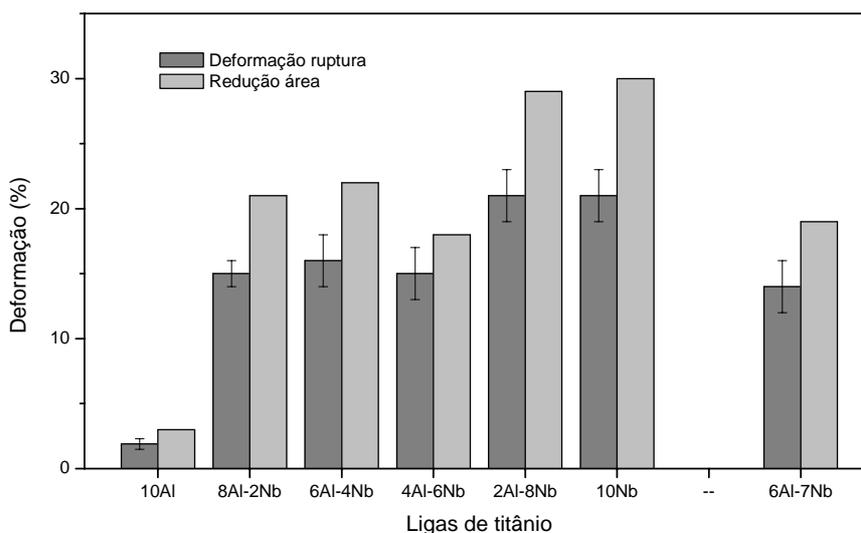


Figura 30. Influência da composição química sobre os parâmetros de ductilidade.

A análise dos parâmetros de ductilidade, **Figura 30**, mostrou que o aumento do teor de Nb proporciona um aumento na deformação e redução de área do material. Os resultados obtidos para as ligas Ti-6Al-4Nb e Ti-6Al-7Nb estão próximos daqueles obtidos por Chaves (2001) que apresenta valores de deformação entre 11

e 15% com redução da área de 20 a 40%, para ligas contendo de 3 a 11% de Nb para 6% de Al laminadas a quente e recozidas por 1 hora ao ar. Considerando o limite de escoamento e o limite de resistência, as ligas que apresentaram as melhores propriedades mecânicas foram Ti-8Al-2Nb, Ti-6Al-4Nb e Ti-6Al-7Nb.

A liga de composição comercial preparada neste estudo apresenta inconformidade com a norma ASTM F1295, pois os resultados de tensão de ruptura e limite de escoamento ficaram abaixo dos valores limites. A liga comercial Ti-6Al-7Nb foi forjada a quente a temperaturas abaixo de 1000°C e recozida a vácuo a 700°C para formar a estrutura globular bifásica especificada na norma.

5.1.4.2. Análise da fratura por SEM

De acordo com Souza (1995), um metal muito endurecido exibe uma zona plástica muito pequena ou nula, com pequena deformação plástica e após atingir a carga máxima, o metal se rompe transgranularmente com uma estrição mínima ou nula e assim ocorre a fratura frágil, de aparência granular e brilhante.

Fraturas intergranulares eventualmente ocorrem à temperatura ambiente, em metais contendo uma fase frágil precipitada em torno dos contornos de grão, podendo ou não apresentar deformação apreciável durante a sua propagação (SOUZA, 1995).

A liga Ti-10Al, **Figura 31a** mostrou fratura frágil. Na fratura de caráter frágil, aparecem marcas radiais, características que se estendem por toda a superfície da fratura. Essas marcas são interrompidas na zona de cisalhamento que se forma devido ao alívio de tensões triaxiais, pelo crescimento da fratura. Foi também observada uma heterogeneidade na distribuição do alumínio (**Figura 31b**).

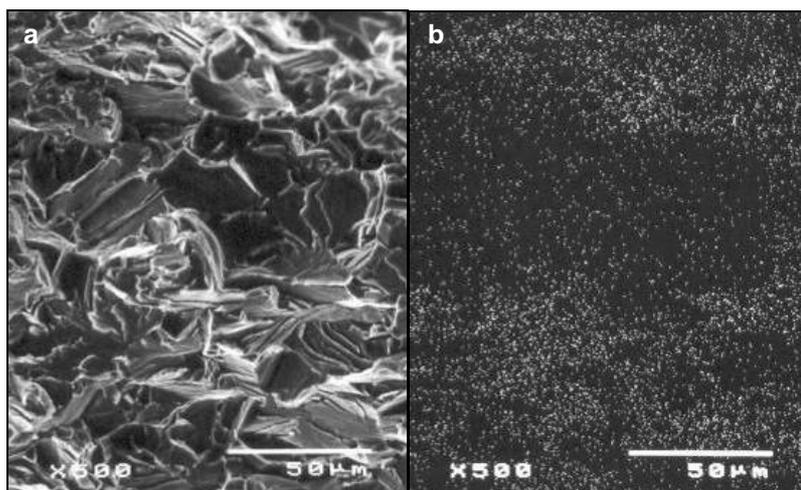


Figura 31. Superfície da fratura da liga Ti-10Al TT (a) região mapeada e (b) mapeamento do alumínio.

As demais ligas, Ti-8Al-2Nb, Ti-6Al-4Nb, Ti-4Al-6Nb, Ti-2Al-8Nb, Ti-10Nb e Ti-6Al-7Nb, apresentaram fratura mista dúctil-frágil, onde é possível a observação de *dimples* característicos da região de fratura dúctil (**Figura 32 a Figura 37**).

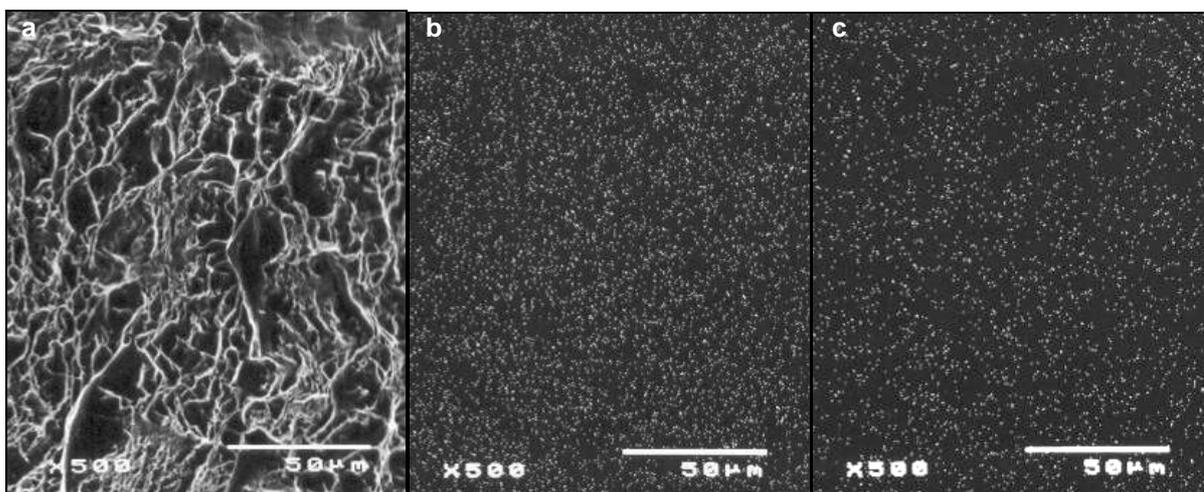


Figura 32. Superfície da fratura da liga Ti-8Al-2Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.

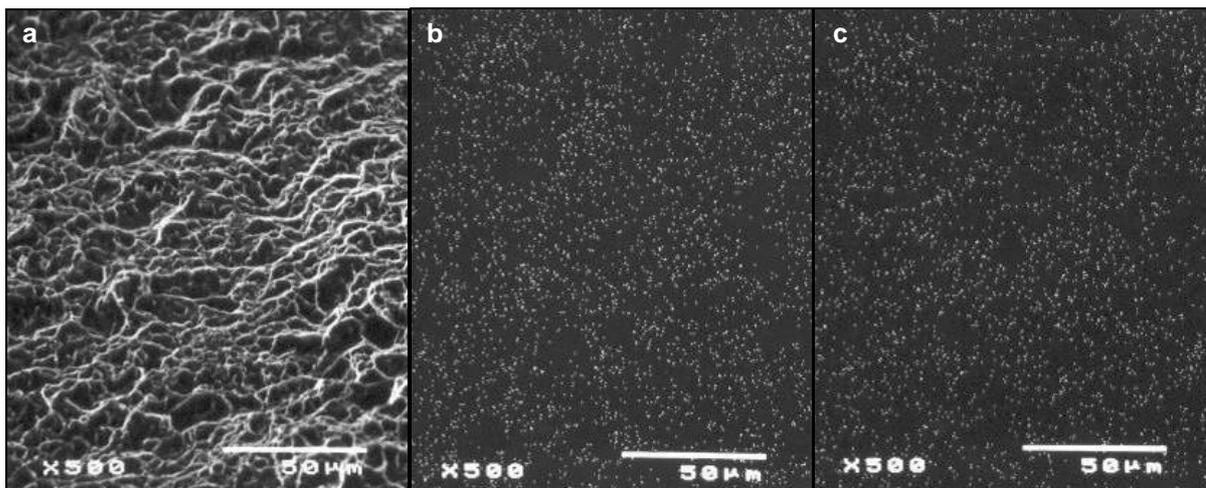


Figura 33. Superfície da fratura da liga Ti-6Al-4Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.

À medida que o teor de Nb aumenta é possível observar o fenômeno de estricção característico da formação da fratura dúctil, tipo taça-cone, para as ligas Ti-4Al-6Nb, Ti-2Al-8Nb e Ti-10Nb (Figura 34 a Figura 36).

Também foi observada heterogeneidade na distribuição dos elementos de liga para Ti-4Al-6Nb (Figura 34) e Ti-6Al-7Nb (Figura 37).

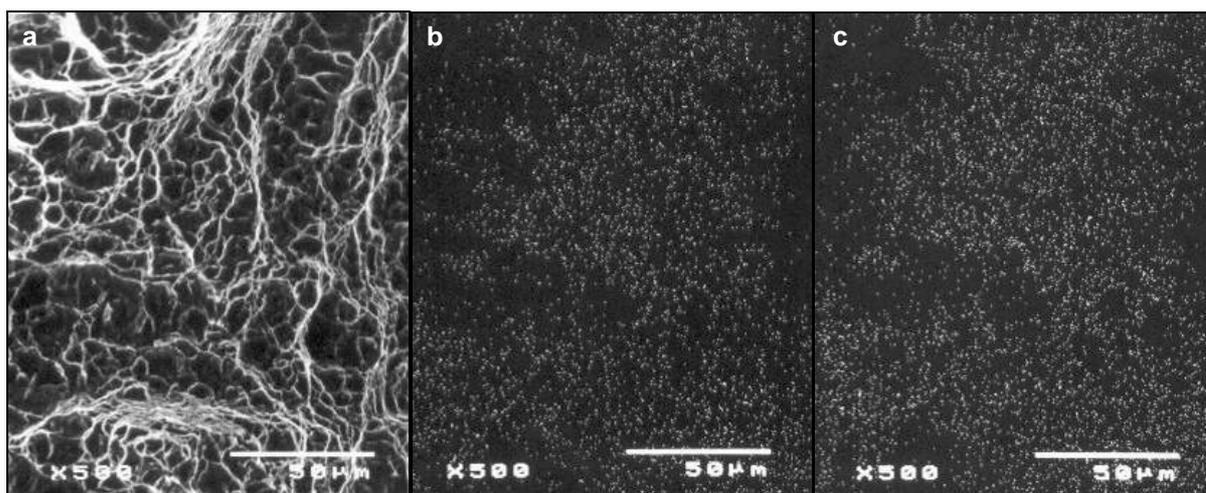


Figura 34. Superfície da fratura da liga Ti-4Al-6Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.

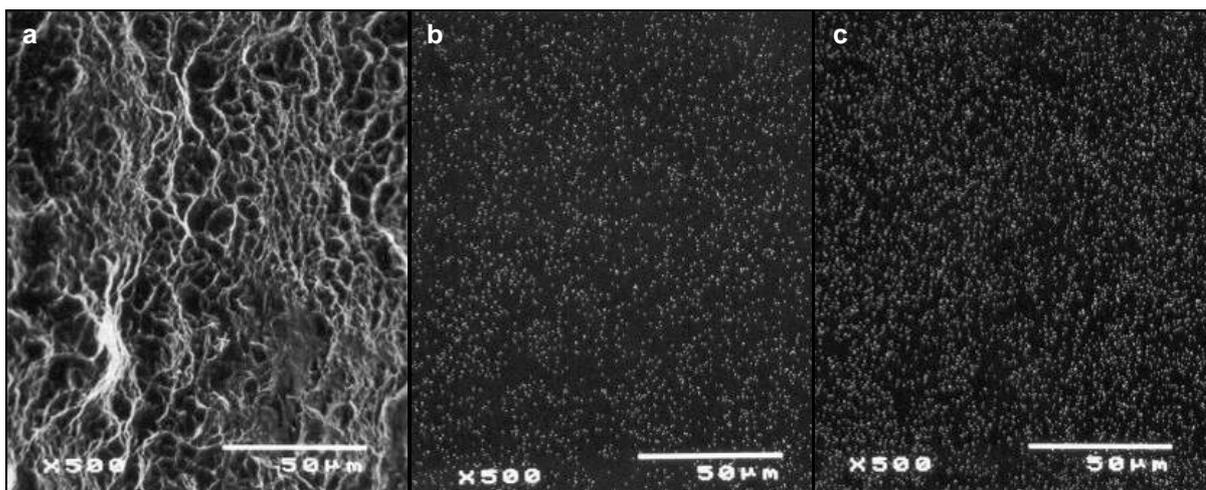


Figura 35. Superfície da fratura da liga Ti-2Al-8Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.

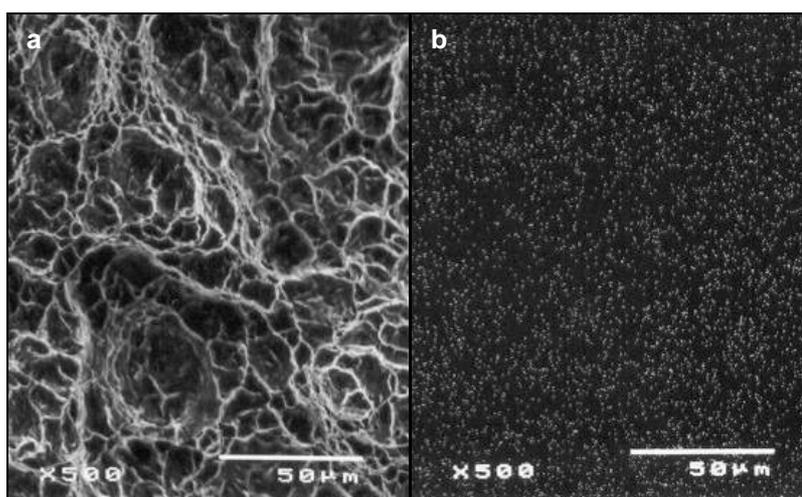


Figura 36. Superfície da fratura da liga Ti-10Nb TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do nióbio.

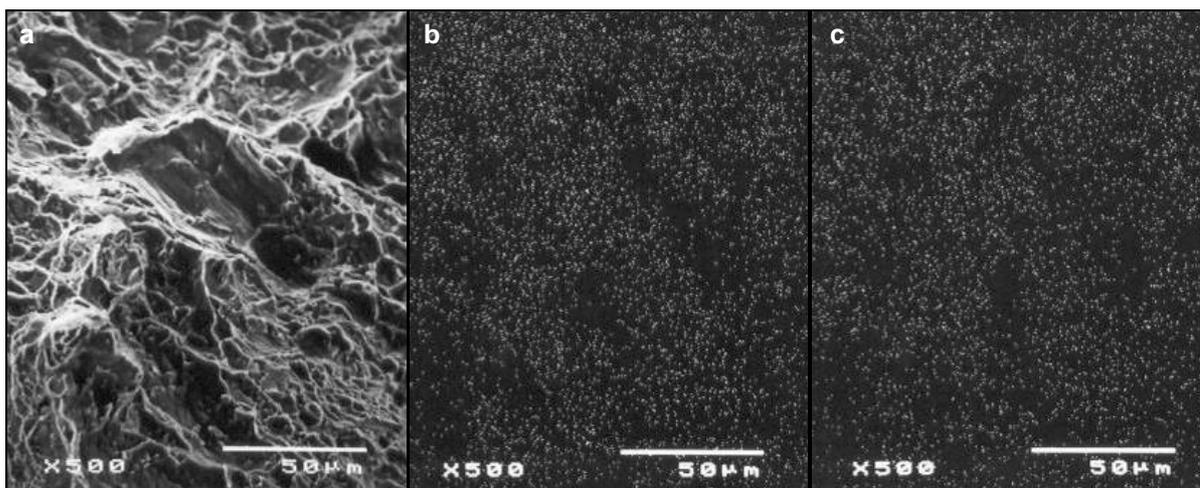


Figura 37. Superfície da fratura da liga Ti-6Al-7Nb na condição TT (a) região mapeada, (b) mapeamento do alumínio e (c) mapeamento do nióbio.

5.1.5. Ensaios eletroquímicos

O comportamento eletroquímico da liga comercial Ti-6Al-7Nb e das ligas preparadas na condição bruta-de-fusão foi estudado em meio que simula a agressividade do ambiente corporal. Todos os potenciais apresentados estão referidos com respeito ao eletrodo de calomelano saturado (SCE).

5.1.5.1. Potencial a circuito aberto com o tempo

A **Figura 38** apresenta curvas de potencial a circuito aberto com o tempo de imersão para as ligas de Ti obtidas por fusão a Arco e para a liga Ti-6Al-7Nb CO.

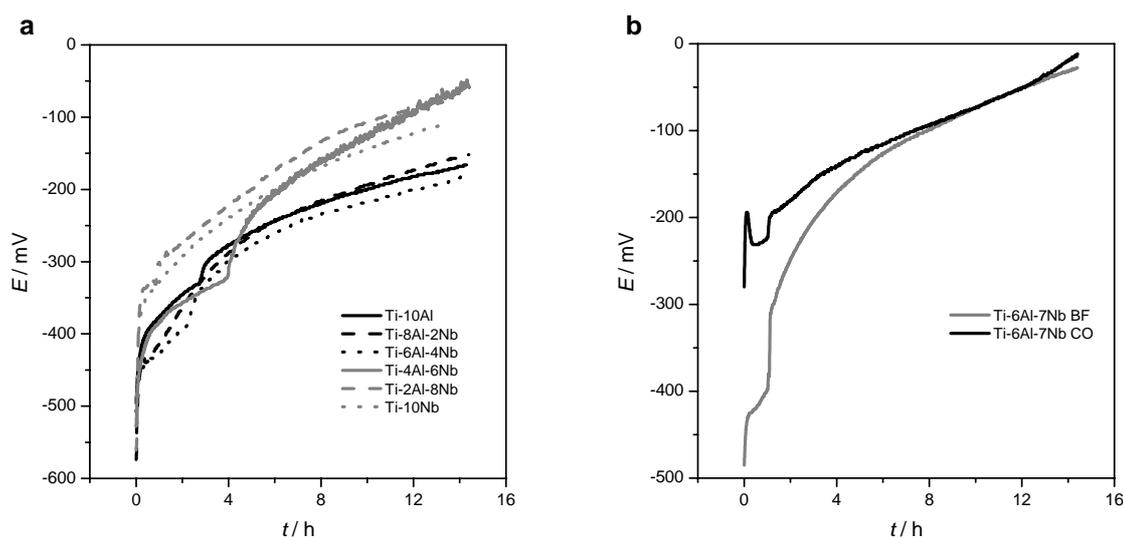


Figura 38. Curvas de potencial a circuito aberto com o tempo em SPhSS (a) ligas de Ti BF e (b) ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO.

Para todas as ligas (**Figura 38a**), as curvas indicam um comportamento passivo. Nos primeiros estágios, imperfeições no filme formado ao ar são corrigidas por reações em solução e o filme pode tornar-se ligeiramente mais espesso com aumento continuado do potencial. Segundo Williams (1981), a tendência é que esta situação se estabilize com uma pequena dissolução química da superfície externa

do filme e difusão muito lenta do metal através do óxido, mas sem corrosão. Oscilações intensas no potencial podem significar a ruptura do filme e corrosão por pite. Contudo, o que se observa para a maioria das ligas é o surgimento de um segundo patamar, entre 3 e 5 h, antecipado pelo rápido aumento do potencial. Estas oscilações podem estar relacionadas a uma mudança na proporção entre os diferentes óxidos presentes na superfície, já que, de acordo com a revisão da literatura, podem ser formados óxidos e subóxidos; óxidos menos estáveis, ou seja, de menor estado de oxidação; dos elementos de liga. De acordo com a classificação adotada por Hoar e Mears (1966), estas ligas podem ser classificadas como materiais com boa resistência à corrosão e estáveis quando expostos aos meios agressivos.

As curvas correspondentes às ligas com maior teor de alumínio 10, 8 e 6% (**Figura 38a**) apresentaram um potencial de estabilização menor comparado às demais composições. O potencial mais positivo foi observado para a composição Ti-6Al-7Nb, tanto na condição BF como CO (**Figura 38b**). O que significa que esta superfície é mais estável e que a microestrutura da liga pouco influenciou o comportamento da liga. Observa-se uma tendência de alcance de um potencial mais positivo pelas ligas com maiores teores de Nb e mesmo após 12 de imersão nenhuma das ligas alcançou o estado estacionário.

5.1.5.2. *Polarização potenciodinâmica*

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão no eletrólito apresentou natureza similar para todas as ligas em estudo. O potencial moveu-se na direção de potenciais mais nobres com o tempo de imersão e após o aparecimento de um segundo patamar a tendência se manteve para tempos mais longos. Comportamento semelhante foi observado para o Ti e suas ligas por diferentes

autores em eletrólitos que simulam a agressividade do ambiente corporal (LAVOS-VALERETO, et al., 2004; RAMIRES, 2002; SHUKLA; BALASUBRAMANIAM; BHARGAVA, 2005). Desta maneira, optou-se pela obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica após 9 h de imersão.

A **Figura 39** mostra a curva de polarização potenciodinâmica obtida para a liga Ti-6Al-7Nb CO em SPhSS, que apresenta um comportamento eletroquímico característico do titânio e suas ligas.

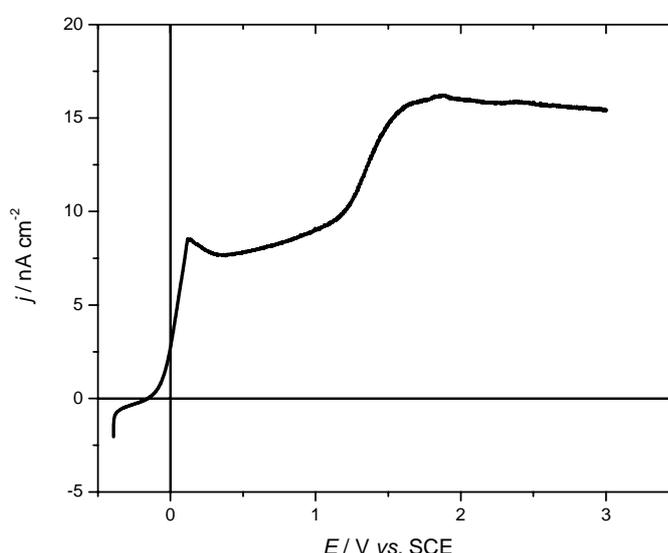
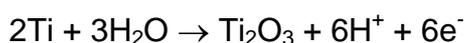


Figura 39. Curva de polarização potenciodinâmica obtidas após 9h de imersão em SPhSS e velocidade de varredura 0,167 mV/s para a liga Ti-6Al-7Nb CO.

De acordo Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003), após a varredura do potencial na direção anódica, o titânio puro mostra uma corrente anódica que surge a -0,8 V e corresponde à formação de subóxidos de titânio, $TiOOH$ e Ti_2O_3 . O pico de corrente em cerca de 0,1 V é conseqüência de mudanças composicionais do óxido de Ti (III) a Ti (IV), óxido de titânio mais estável (DE FONSECA; BOUDIN; BELO, 1994; PAN, et al., 1996). Com o aumento do potencial, a densidade de

corrente permanece quase constante até 1,6 V, indicando espessamento do filme anódico e nivelamento da superfície, o que diminuiu a área real da superfície (SCHMIDT, et al., 1998). Este filme é identificado como uma camada amorfa de TiO_2 , constituída de TiO_2 hidratado na superfície e subóxidos Ti_2O_3 na interface metal/óxido (PANKUCH; BELL; MELENDRES, 1993) e são formados de acordo com as reações (POURBAIX, et al., 1966):



De acordo com a literatura, o pico de corrente anódica a 2 V refere-se a oxidação da H_2O (desprendimento de oxigênio), que ocorre via transferência de elétrons através do óxido e sem dissolução transpassiva do titânio (BODDY, 1968). Contudo, como a formação do pico depende da concentração da espécie que esta sendo consumida, H_2O , abundante neste caso, a reação não deveria parar. Então, tal comportamento pode estar relacionado com mudanças do caráter semicondutor do filme. Quando o potencial aumenta acima de 2 V, a densidade de corrente cai até um segundo patamar, devido a uma nova forma de crescimento do óxido. Diferentes densidades de corrente do primeiro e segundo platô indicam diferentes mecanismos de crescimento. Assim, a transformação de fases do filme de óxido ocorreu provavelmente em potenciais ao redor de 2 V.

A polarização anódica do nióbio leva à formação de subóxidos, NbO e NbO_2 , a um potencial de -0,2 V, no qual parte se transforma em Nb_2O_5 a 0,2 V, (segundo pico anódico) de acordo com as equações (FREITAS; BULHÕES, 1997):





No intervalo de potencial entre o segundo (0,2 V) e o terceiro (2 V) picos anódicos, um platô de corrente é observado indicando espessamento do filme de óxido. A corrente de pico a 2 V é consequência do desprendimento de oxigênio. Dados termodinâmicos confirmam que a reação de evolução de oxigênio sobre titânio e nióbio ocorre no mesmo potencial (POURBAIX, et al., 1966). A análise superficial mostrou que a camada de óxido de nióbio formada anodicamente em solução ácida é composta de NbO e Nb₂O₅. A partir desta análise, também foi observado que o óxido Nb₂O₅ apresenta estrutura altamente desordenada e com cristais de diâmetro médio de 1 nm (HEUSLER; SCHULZE, 1975).

As ligas de titânio investigadas neste estudo exibem um platô de corrente estacionária a partir de 2 V e resistem à ruptura do filme sem a formação de pite até 3 V. A literatura apresenta que a liga Ti-6Al-6Nb, polarizada até 10 V, não apresenta ruptura de filme ou formação de pite em solução de HBSS (Hank Balanced Saline Solution) a 37 °C e sob agitação (METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003).

O comportamento eletroquímico das demais ligas em estudo é similar ao da liga Ti-6Al-7Nb CO apresentado pela **Figura 39**. A **Figura 40** apresenta curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as ligas em estudo após 9 h de imersão em SPhSS, onde observa-se a influência dos elementos de liga Al e Nb (**Figura 40a**) e do processamento termomecânico (**Figura 40b**).

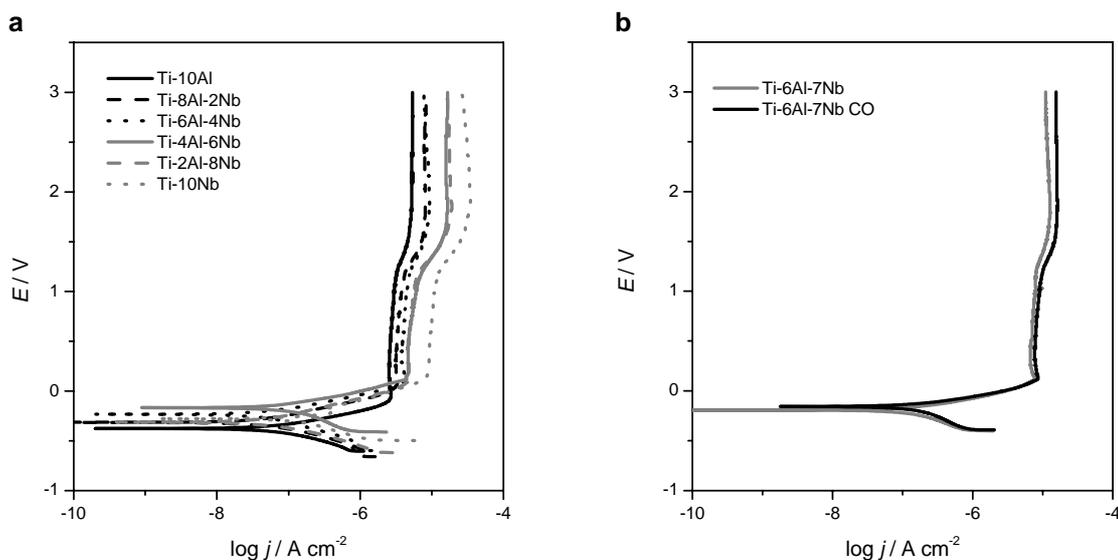


Figura 40. Curva de polarização potenciodinâmica obtidas após 9h de imersão em SPhSS a velocidade de varredura 0,167 mV/s (a) ligas de Ti BF e (b) ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO.

Pode ser observado que as correntes são baixas na região passiva ($10^{-5}\ A\ cm^2$) e que se estendem por até 3 V. Apesar de existir uma tendência de aumento da corrente de passivação com o aumento de Nb, os valores são muito próximos para se afirmar que a adição de Al aumentaria a velocidade de passivação da liga. Opostamente, as ligas contendo mais Nb apresentaram potenciais de corrosão maiores, comparados às ligas mais ricas em Al, tendência que está de acordo com o comportamento apresentado pelas curvas de potencial a circuito aberto com o tempo (**Figura 40a**).

Também não foi observada influência do processamento termomecânico no comportamento da liga Ti-6Al-7Nb, o que está de acordo com as medidas de potencial com o tempo (**Figura 40b**).

Estudos de polarização potenciodinâmica para Ti cp, Ti-6Al-4V e Ti-13,5Al-29Nb em solução de HBSS mostram que a corrente de passivação foi semelhante

(10^{-5} A cm²), permanecendo sem alterações entre 1 e 168 h de imersão. A liga Ti-13,5Al-29Nb foi a única a apresentar ruptura de filme ao redor de 1 e 1,2 V para 1 e 168 h de imersão, respectivamente, quando polarizada até 2 V. Este comportamento foi associado ao alto teor de Al. (SHUKLA; BALASUBRAMANIAM; BHARGAVA, 2005).

5.1.5.3. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

Os espectros de impedância obtidos para as ligas de Ti após 24 h de imersão em SPhSS, registrados para o potencial de circuito aberto, são apresentados no plano complexo **Figura 41** e no formato Bode **Figura 42**, onde observa-se a influência dos teores variáveis dos elementos de liga, Al e Nb.

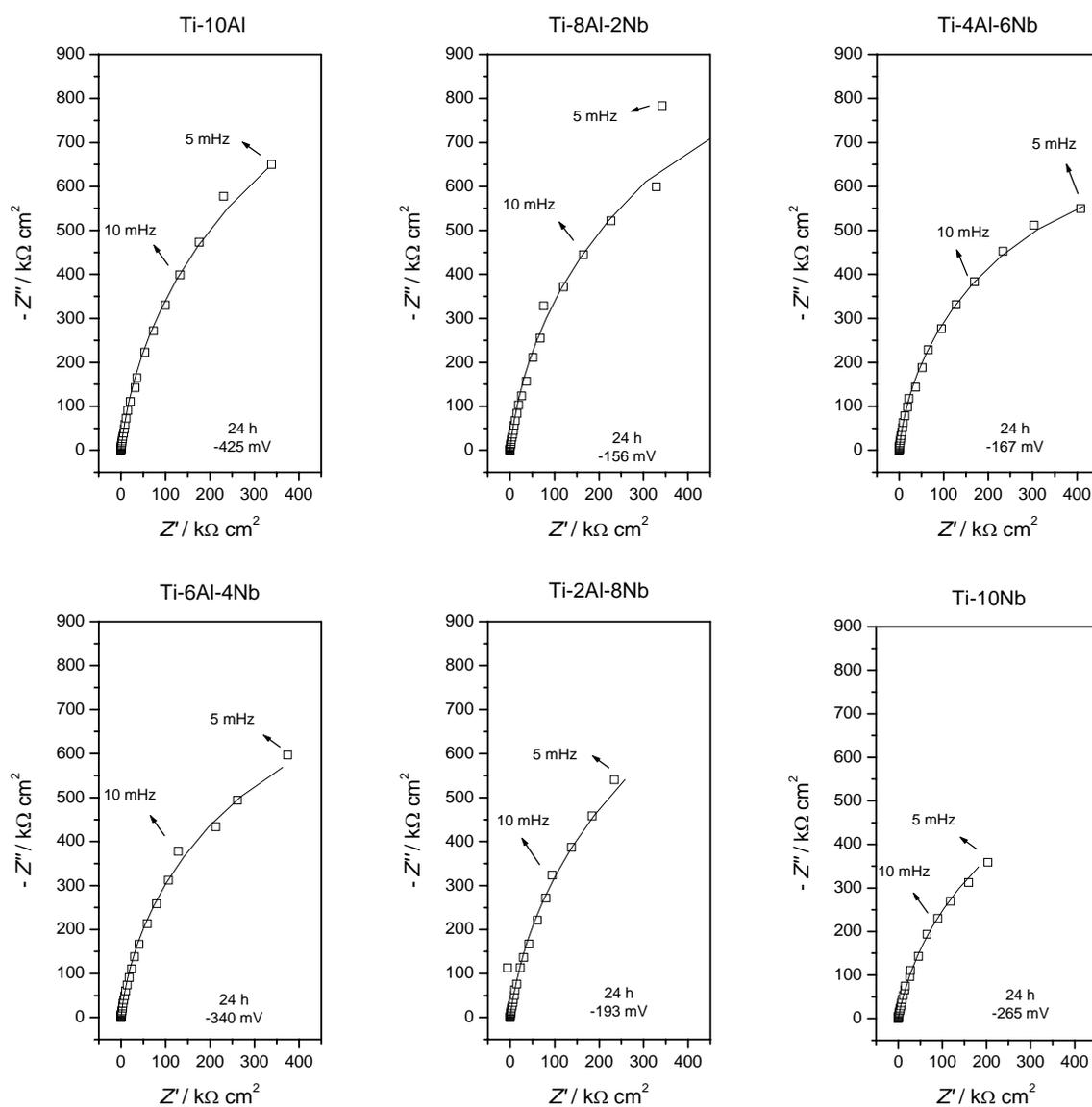


Figura 41. Gráficos de impedância no plano complexo das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.

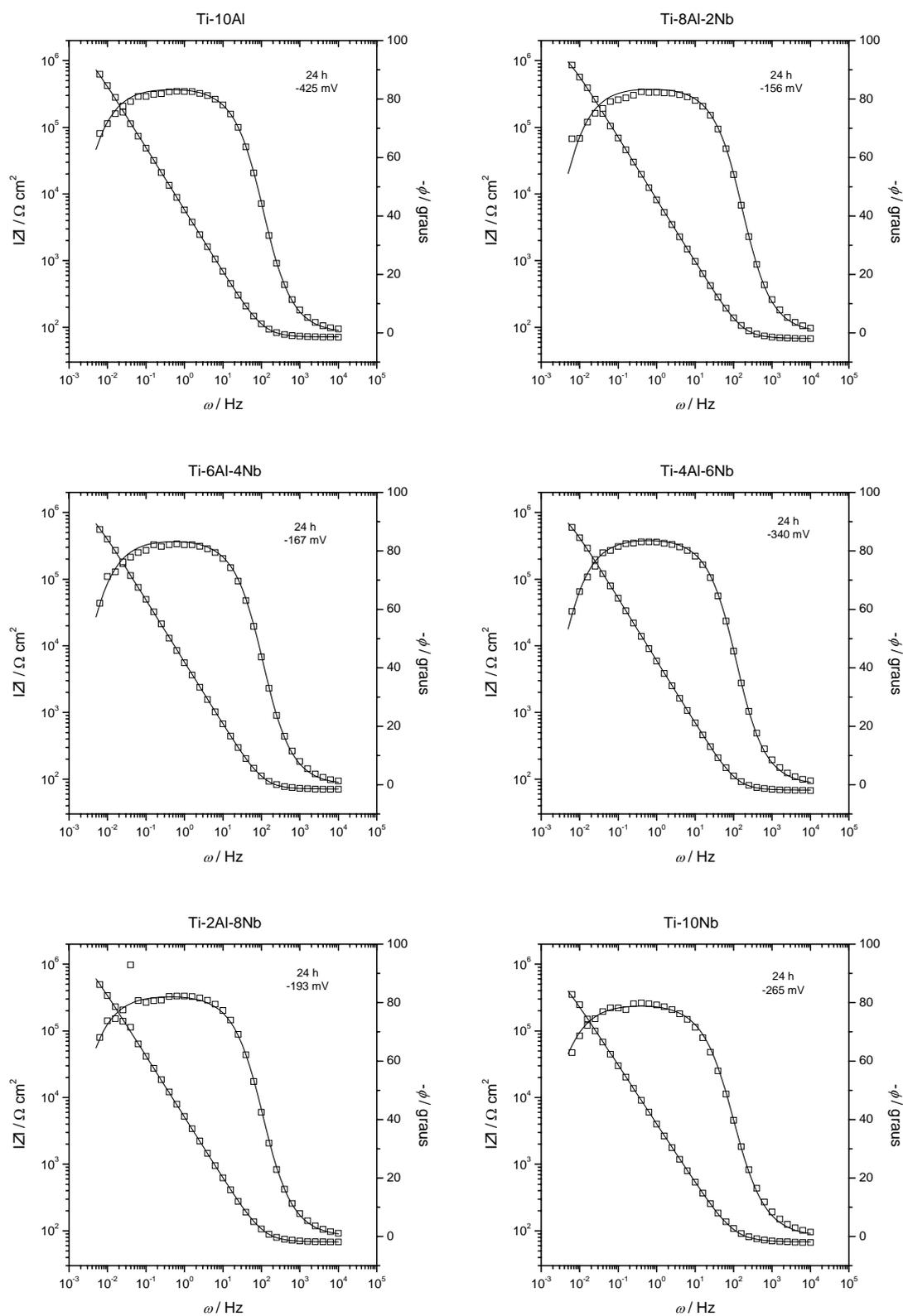


Figura 42. Gráficos de impedância no formato Bode das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (\square) experimental e (—) ajuste.

Com o objetivo de caracterizar o filme de óxidos formados sobre as ligas foi utilizado um circuito equivalente, **Figura 43**, que leva em conta a estrutura do filme de óxidos. Neste circuito um elemento de fase constante (CPE) foi usado no lugar de um capacitor. O CPE considera o fato de que, experimentalmente, o filme de óxido barreira nunca exhibe o ângulo de fase esperado teoricamente de -90° e uma inclinação de -1 para um dielétrico ideal. Sua impedância é $Z = 1/[T(i\omega)^\alpha]$ sendo geralmente usado quando a distribuição dos centros ativos não é uniforme ou quando a superfície do eletrodo não é homogênea (METIKOŠ-HUKOVIĆ; KWOKAL; PILJAC, 2003). O parâmetro α (expoente α) está relacionado com o módulo e com o ângulo de fase da impedância. Este parâmetro é equivalente ao elemento de fase fracional definido por De Levie (1989) e possui a mesma interpretação física do elemento de fase constante. Em certos casos, para $\alpha = 0,5$ o eletrodo é poroso e para $\alpha = 1$ o eletrodo é plano e polido; valores intermediários correspondem a interfaces rugosas (BREET, A. M. O.; BREET, C. M. A, 1996; DE LEVIE, 1989; MANSFELD; XIAO, 1993). Em outros casos, $\alpha = 0,5$ pode ser associado à difusão semi-infinita. Baixos valores χ^2 (10^{-3}) indicaram um bom ajuste ao modelo.

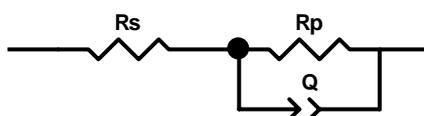


Figura 43. Circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas de Ti. Nota: R_s -Resistência da solução; R_p -Resistência de polarização do filme; Q -Capacitância do filme associada ao Elemento de Fase Constante (CPE).

Os espectros de EIS, **Figura 41** e **Figura 42**, para intervalo de frequência entre 10 kHz e 5 mHz, contém uma resposta quase capacitiva denotada pelo ângulo de fase que se aproxima de -90° e uma variação linear entre o módulo de impedância com o logaritmo da frequência, em um amplo intervalo de média a baixas

freqüências, com inclinação próxima a -1. O comportamento capacitivo cai a baixas freqüências e os altos valores do módulo de Z ($> 10^4 \Omega \text{ cm}^2$) na freqüência mais baixa indicam boas propriedades isolantes (dielétricas) e protetoras do filme de óxido barreira na superfície formada a circuito aberto, em todos os materiais investigados e particularmente para as ligas com os maiores teores de Al ($|Z| > 10^6 \Omega \text{ cm}^2$).

Pode ser observado (**Figura 41** e **Figura 42**) que os espectros de impedância das ligas sugerem a existência de somente uma camada. Isto foi caracterizado pelo ângulo de fase próximo a -90° que denota somente uma constante de tempo. Por esta razão, no circuito equivalente, **Figura 43**, usado para ajustar o espectro de impedância das ligas, o filme de óxido é representado somente por uma constante de tempo. Assim os valores de resistência e capacitância da camada de óxidos podem ser obtidos a partir dos parâmetros do circuito equivalente. Os resultados provenientes do ajuste são apresentados na **Tabela 11**. As tendências dos parâmetros obtidos dos ajustes, como função da composição das ligas, são apresentadas pela **Figura 44**.

Tabela 11. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas de Ti BF após diferentes tempos de imersão em SPSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.

Liga	t / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / M\Omega \text{ cm}^2$	$Q / \mu\text{F cm}^{-2}$	α	$\chi^2 / 10^{-3}$
Ti-10Al	24	71,7 (0,3)	1,99 (2,4)	31,10 (0,3)	0,9320 (0,1)	1,38
Ti-8Al-2Nb	24	68,1 (0,6)	1,93 (3,2)	21,66 (0,4)	0,934 (0,1)	3,44
Ti-6Al-4Nb	24	71,2 (0,4)	1,50 (2,2)	31,61 (0,3)	0,9326 (0,1)	1,72
Ti-4Al-6Nb	24	68,7 (0,4)	1,33 (1,7)	29,77 (0,3)	0,9374 (0,1)	1,43
Ti-2Al-8Nb	24	68,3 (0,4)	1,91 (3,1)	36,4 (0,3)	0,9182 (0,1)	1,54
Ti-10Nb	24	68,3 (0,6)	1,31 (5,2)	48,9 (0,5)	0,885 (0,2)	3,46

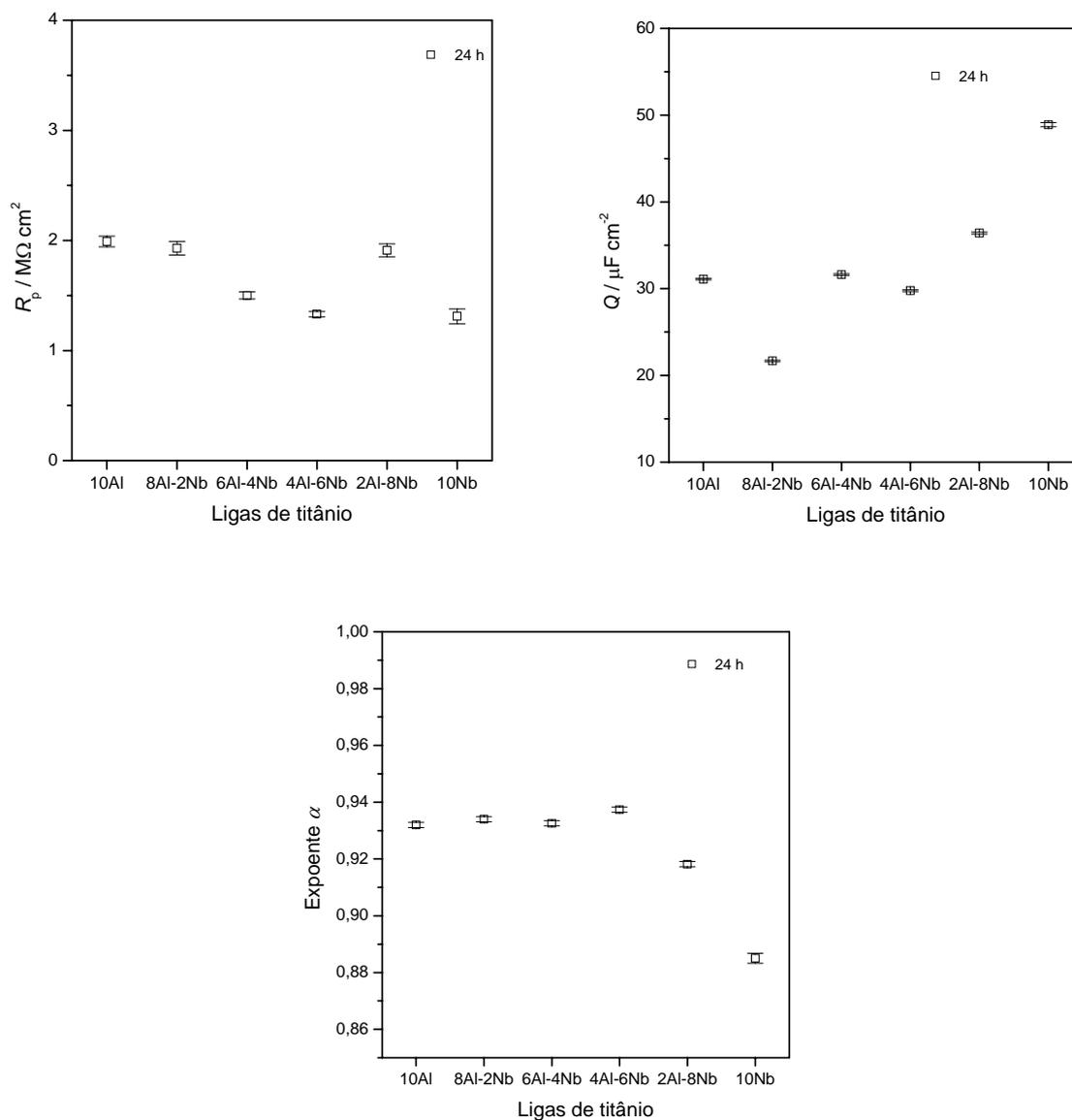


Figura 44. Resistência de polarização, capacitância e expoente α do filme de óxidos formado sobre as ligas BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) ajuste e (I) erro.

Além dos valores de χ^2 , a qualidade do ajuste pode ser avaliada pela distribuição dos resíduos com a frequência (**Figura 45**). Este calcula a diferença relativa entre os espectros obtidos experimentalmente e ajustado. Os resíduos são calculados para Z' e Z'' , usando a seguinte equação:

$$Z_{\text{residual}} = (Z_{\text{experimental}} - Z_{\text{ajustado}}) / |Z_{\text{experimental}}|$$

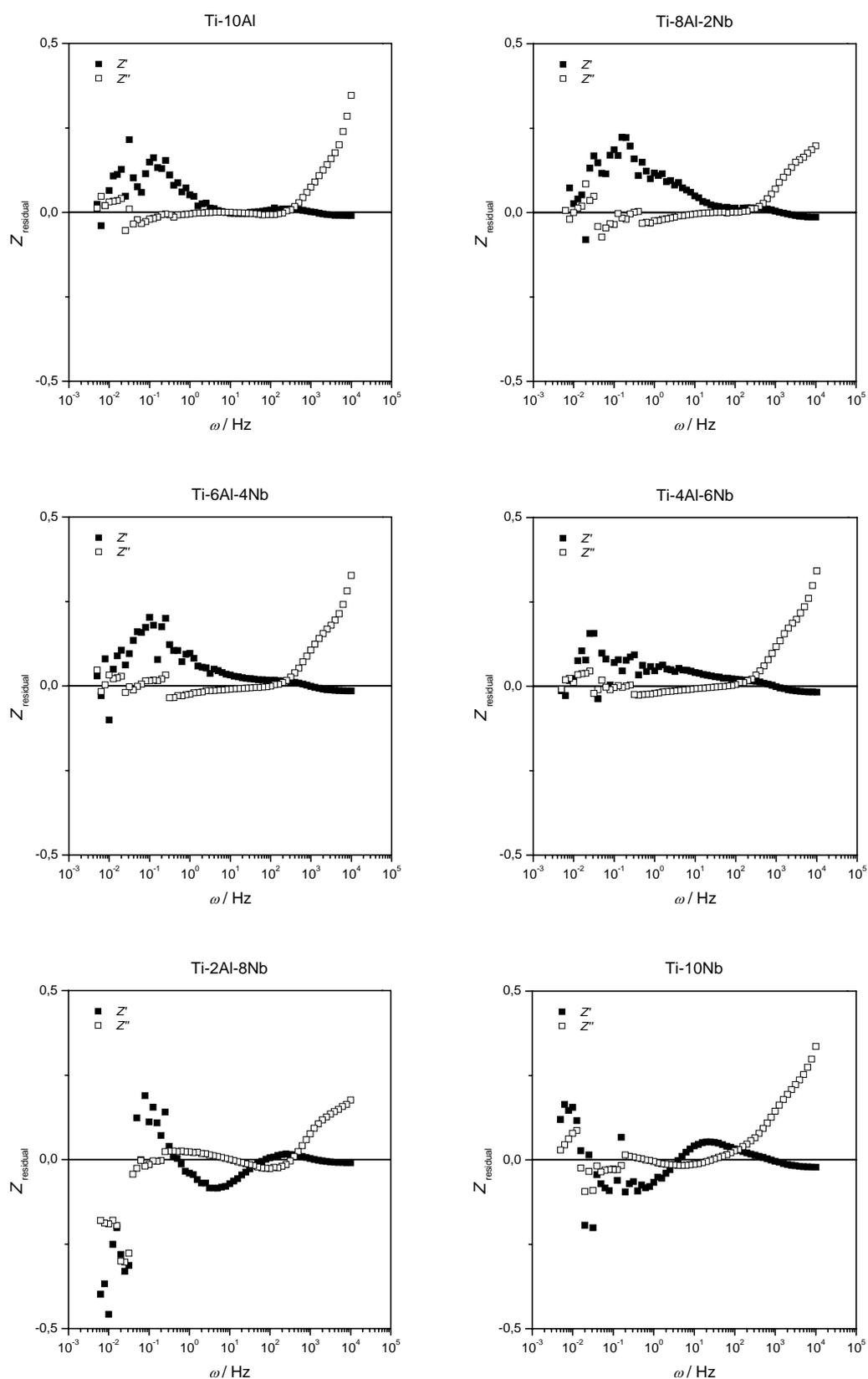


Figura 45. Gráficos da impedância residual das ligas de Ti BF após diferentes 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.

Os parâmetros do filme de óxidos formados sobre as ligas levam à conclusão de que neste caso possuem características de um filme barreira (**Figura 44**). A resistência do filme de óxidos quase não varia ficando entre 1,3 e 2 M Ω cm². De maneira contrária, observou-se que a capacitância aumentou com a adição de nióbio. O parâmetro α , apesar de não sofrer muita alteração, mostrou que as superfícies contendo mais Nb apresentam distribuição de cargas diferentes.

A influência da adição de elementos de liga no comportamento eletroquímico para a liga Ti-Nb foi investigado por Yu e Scully (1997) e Yu, Scully e Vitus (2001). Estes concluíram que a adição de Nb resulta na melhora da resistência à dissolução ativa em solução ácida e aumenta a passivação relativa ao titânio puro. Isto foi atribuído ao enriquecimento da superfície de Ti com o elemento Nb oxidado a Nb₂O₅, devido à dissolução preferencial de Ti. Yu, Scully e Vitus (2001) explicaram o efeito benéfico das adições dos elementos de liga Nb e Zr pela formação de fortes ligações covalentes entre os vizinhos próximos Ti, Nb e Zr por compartilhamento do elétron do nível d desemparelhado. Os valores de resistência de polarização obtidos por impedância mostraram que o filme formado, após 24 h de imersão para as ligas ricas em Al, foi mais protetor comparado as ligas ricas em Nb e comparados com os valores de R_p (10⁵ Ω cm²) obtidos para o Ti cp em solução de Hanks (SHUKLA; BALASUBRAMANIAM; BHARGAVA, 2005) ambos os elementos contribuíram para o aumento deste parâmetro.

De forma geral, a distribuição dos resíduos da impedância (**Figura 45**) mostrou para a maioria das ligas uma boa qualidade dos ajustes em frequências intermediárias. Os melhores resultados foram para as ligas contendo maior quantidade de Al. Os gráficos residuais também mostraram que os resultados para Z'' e Z' são bastante afetados por um comportamento opostamente tendencioso nas

regiões de altas e baixas freqüências, respectivamente. Os gráficos de Admitância (Anexo B) contribuem para análise da qualidade do ajuste ao longo de todo o intervalo de freqüência. Estes mostraram desvios mais evidentes para os valores experimentais e calculados de Y'' e Y' à baixas freqüências.

A seguir são apresentados os espectros obtidos para as liga Ti-6Al-7Nb BF e Ti-6Al-7Nb CO, no plano complexo, **Figura 46** e no formato Bode, **Figura 47**, ajustados pelo circuito elétrico da **Figura 43**. Os parâmetros obtidos dos ajustes são dados na **Tabela 12** e a distribuição dos resíduos na **Figura 48**.

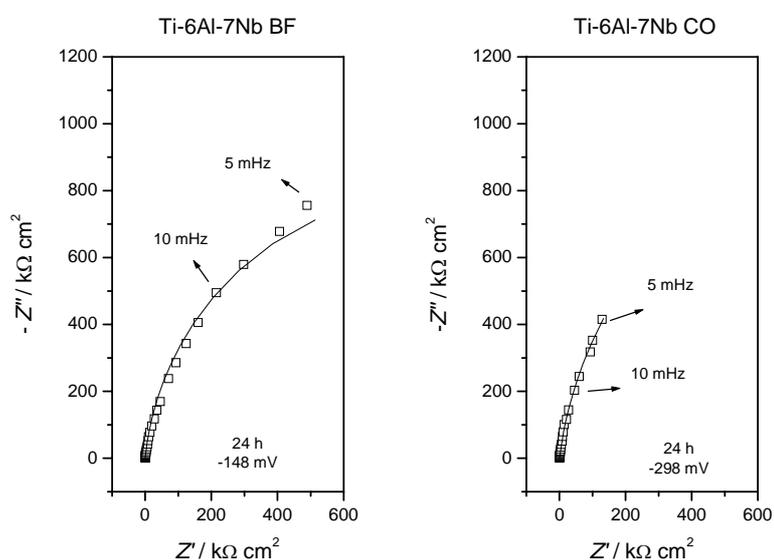


Figura 46. Gráficos de impedância no plano complexo das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.

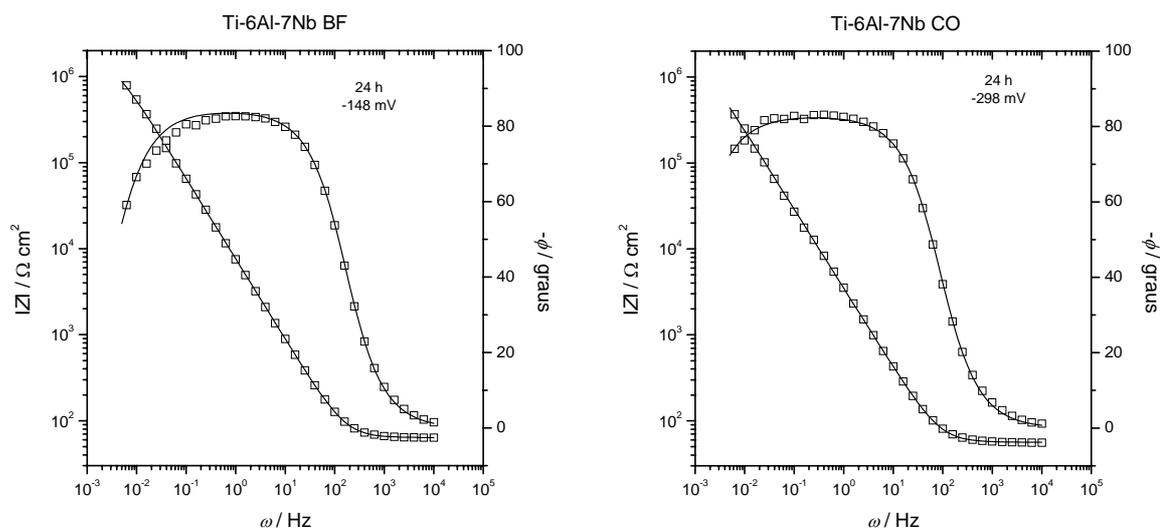


Figura 47. Gráficos de impedância no formato Bode das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.

Tabela 12. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.

Liga	t / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / M\Omega \text{ cm}^2$	$Q / \mu\text{F cm}^{-2}$	α	$\chi^2 / 10^{-3}$
Ti-6Al-7Nb BF	24	63,6 (0,5)	1,75 (2,5)	23,53 (0,4)	0,935 (0,1)	2,78
Ti-6Al-7Nb CO	24	56,2 (0,6)	2,4 (8,4)	52,9 (0,4)	0,921 (0,1)	4,08

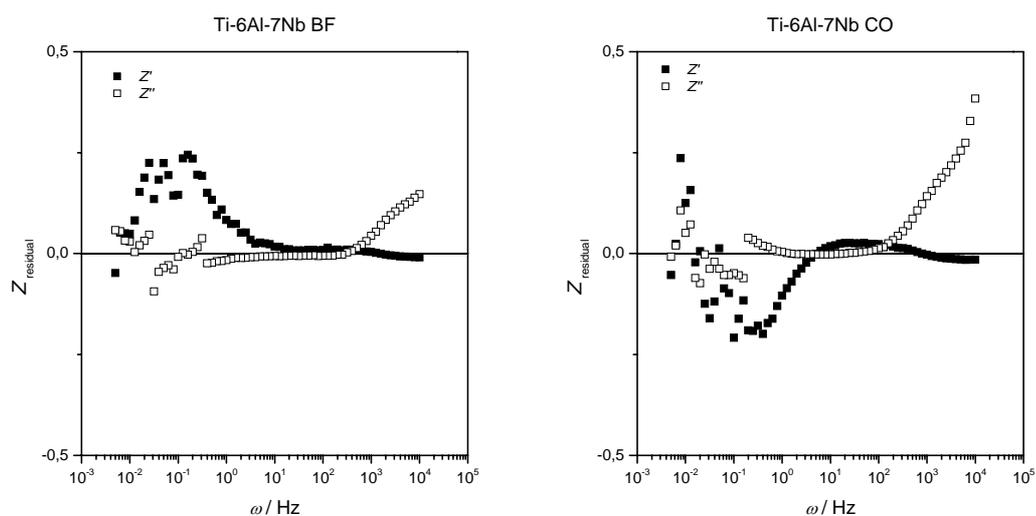


Figura 48. Gráficos da impedância residual das ligas Ti-6Al-7Nb BF e CO após diferentes 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.

Com o processamento da liga há um deslocamento do máximo no ângulo de fase para frequências mais baixas, aliado ao aumento dos valores do módulo da impedância, **Figura 47**. Isto indica uma melhora da proteção contra a corrosão. Os resultados dos ajustes mostraram pouca influência da microestrutura, mas no caso da capacitância os valores passam de 23,53 a 52,9 $\mu\text{F cm}^{-2}$ após o tratamento termomecânico. A espectroscopia de impedância pode ser utilizada na caracterização de diferenças microestruturais presentes nos materiais. Soluções sólidas de ZrO_2 com 2-6% Y_2O_3 , tratadas termicamente a 240 $^\circ\text{C}$, apresentaram grãos de estrutura monoclinica com fase tetragonal retida. Apesar da diferença de estrutura cristalina entre o grão e o contorno, houve pouca variação nas resistências (2,1 $\text{M}\Omega$ e 1,5 $\text{M}\Omega$, respectivamente). Em contrapartida, as capacitâncias variaram em três ordens de grandeza (4,8 pF e 1,7 nF, respectivamente) (BONANOS, et al. 1987).

Foi investigada também a resposta de impedância da liga Ti-6Al-7Nb CO em função do tempo de imersão em solução fisiológica, plano complexo **Figura 49** e formato Bode **Figura 50**. Os resultados dos ajustes utilizando o circuito equivalente, **Figura 43** acima, são apresentados na **Tabela 13** e **Figura 51**.

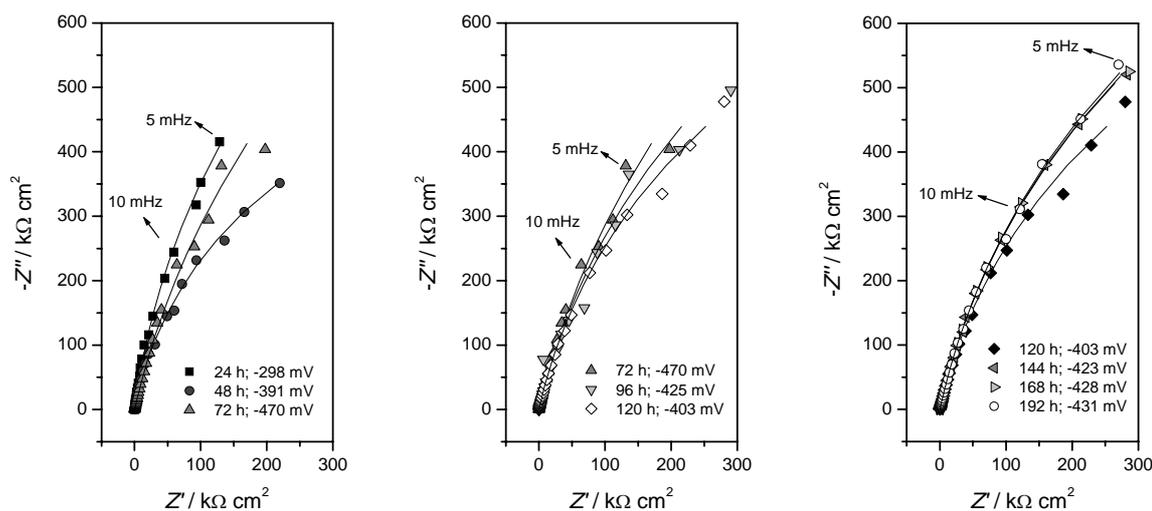


Figura 49. Gráficos de impedância no plano complexo da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.

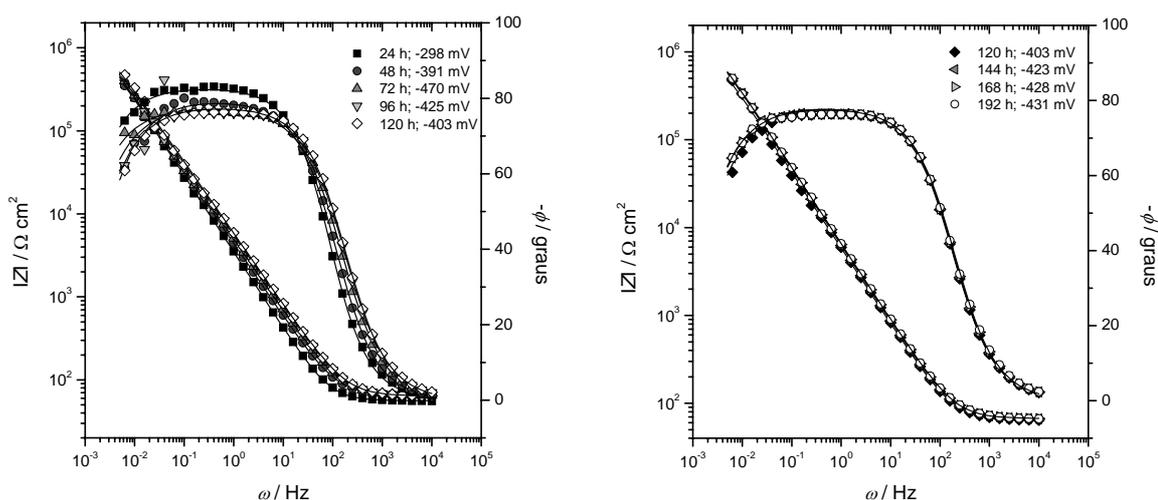


Figura 50. Gráficos de impedância no formato Bode da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) experimental e (—) ajuste.

Tabela 13. Parâmetros obtidos para o ajuste dos gráficos de impedância da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.

t / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / M\Omega \text{ cm}^2$	$Q / \mu\text{F cm}^{-2}$	α	$\chi^2 / 10^{-3}$
24	56,2 (0,6)	2,4 (8,4)	52,9 (0,4)	0,921 (0,1)	4,08
48	65,2 (0,5)	1,12 (3,5)	44,7 (0,4)	0,883 (0,1)	2,33
72	64,1 (0,7)	2,6 (10,2)	41,7 (0,5)	0,860 (0,2)	3,78
96	63,5 (1,2)	2,0 (11,4)	37,2 (0,8)	0,862 (0,3)	9,26
120	63,8 (0,9)	1,6 (6,6)	34,9 (0,6)	0,865 (0,2)	5,08
144	66,7 (0,3)	2,05 (2,6)	32,10 (0,2)	0,8695 (0,1)	0,65
168	67,3 (0,3)	2,07 (2,3)	31,28 (0,2)	0,8694 (0,1)	0,52
192	67,0 (0,3)	2,16 (2,4)	30,92 (0,2)	0,8669 (0,1)	0,51

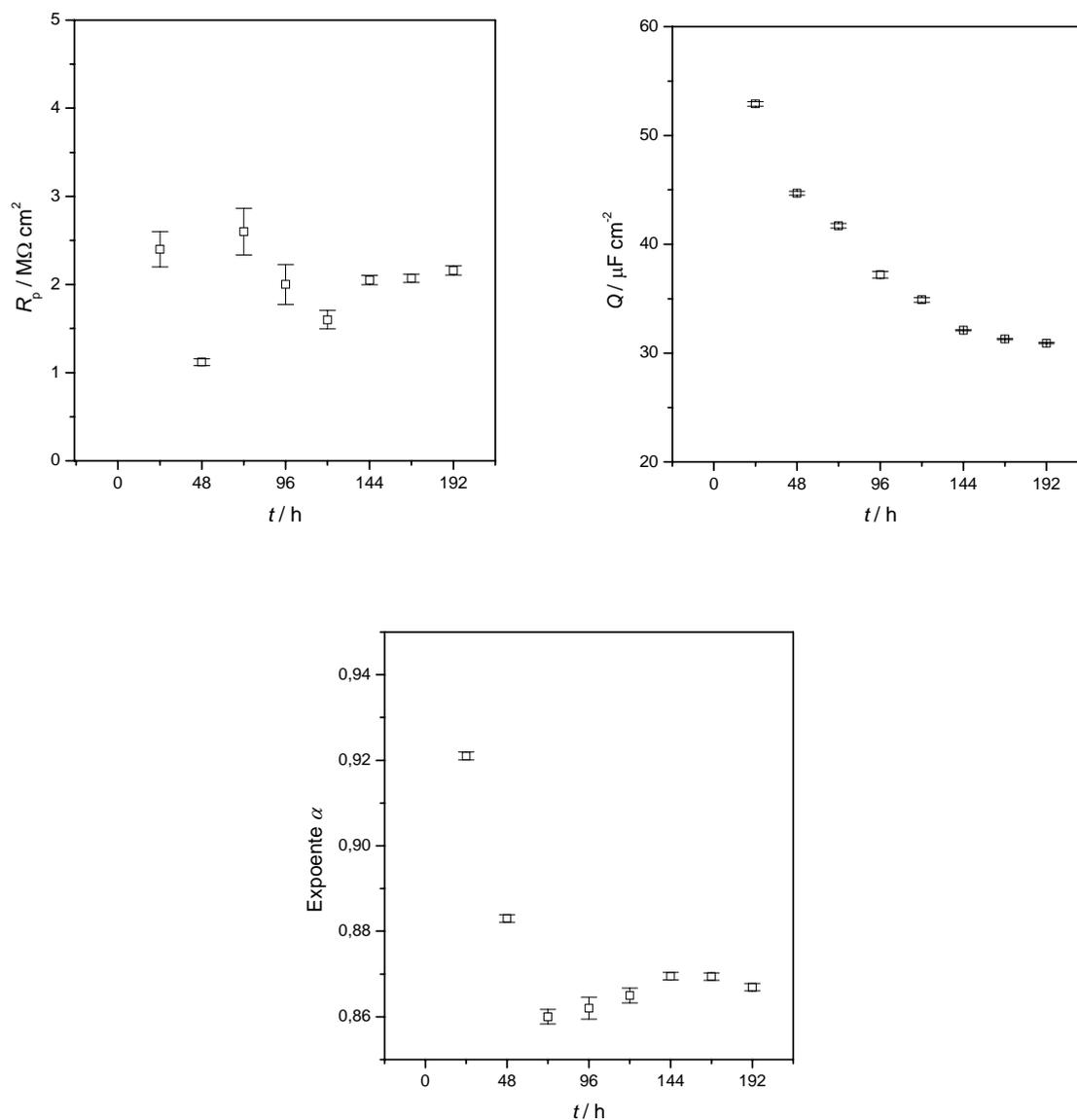


Figura 51. Resistência de polarização, capacitância e expoente α do filme de óxidos formado sobre a liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (□) ajuste (I) erro.

A seguir é apresentada a distribuição da impedância residual para o estudo do da liga Ti-6Al-7Nb CO com o tempo de imersão (**Figura 52**).

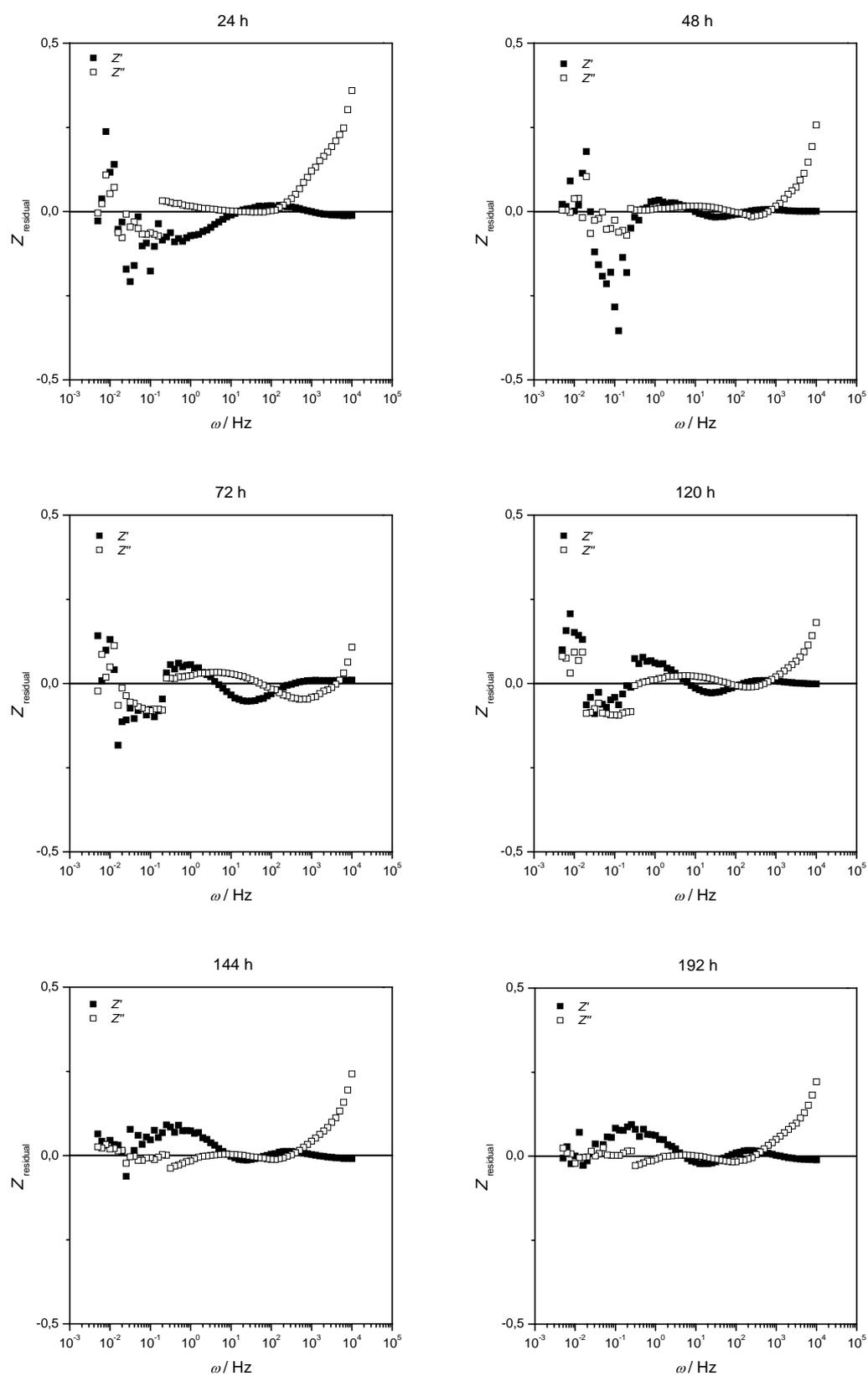


Figura 52. Gráficos da impedância residual da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.

Outro ajuste foi realizado, motivado pela indicação de dois máximos no ângulo de fase após 120 h de imersão, **Figura 50**, que poderiam indicar a presença de um filme composto de duas camadas, externa e interna, de natureza porosa e compacta, respectivamente. Contudo, em comparação com o primeiro ajuste, foram obtidos erros acima de 10%, para uma pequena variação da impedância residual e valores de χ^2 na mesma ordem de grandeza (10^{-3}). Esses dados são apresentados no Anexo C. Os gráficos da impedância residual, **Figura 52**, mostram melhora da qualidade dos ajustes com o tempo de imersão a baixas e altas frequências, o que se deve a estabilidade do sistema. Em contra partida, para frequências intermediárias o comportamento foi oposto e o que se observa é um resultado tendencioso com o aumento do tempo de imersão. Os gráficos de Admitância (Anexo B) também mostram que os desvios aumentam para frequências intermediárias e diminuem à baixas frequências com o tempo de imersão.

Os valores R_p e Q ficam praticamente constantes ao redor de 140 h de imersão, o que pode ser associado ao alcance de um estado de estacionário entre as velocidades de formação e dissolução do filme que atinge uma espessura limite. Okasaki e Gotoh (2005) apresentam um estudo que compara a dissolução metálica desta liga em diferentes meios detectando quantidades ao redor de 0,01 a $1 \mu\text{g cm}^{-2}$ no período de uma semana dependendo da solução e do elemento analisado.

As respostas de impedância obtidas para 24 h de imersão no estudo da influência da composição e dos tempos de imersão entre 24 e 122 h apresentaram aumento da dispersão dos pontos a baixas frequências. Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) observaram que a resposta de impedância do Ti a baixas frequências 0,05 Hz não é linear, desde que descreve um processo estocástico de relaxação dentro da camada próxima a superfície do eletrodo, na interface de contato

metal/filme de óxido. Assim, a interpretação do espectro de impedância nesta região de frequência não pode ser relacionada, com segurança, aos elementos de circuito equivalente, em contraste com o intervalo entre 10^5 e 5×10^{-2} Hz onde é observado um melhor ajuste entre os valores experimentais e teóricos. A impedância do eletrodo de titânio nas frequências mais baixas é denotada como Z_{LF} no circuito equivalente e consiste de uma combinação em paralelo de uma indutância L e uma resistência R . No entanto, estes valores não são significativos exceto para o fato que indicam que uma porção do filme de óxido no ponto de contato com o metal (liga) não está completamente estabilizado, nas condições estudadas.

A espectroscopia de impedância eletroquímica provou ser uma técnica importante na determinação da velocidade e mecanismos de corrosão (EPELBOIN, et al., 1975; ROCCHINI, 1998). Porém, no caso de um metal coberto por um filme de óxido passivo, determinar a velocidade de corrosão geral pode ser difícil se ela for controlada pela dissolução do filme, o que pode ou não ser uma etapa eletroquímica. Em muitos casos uma condição estacionária será alcançada, onde a taxa de dissolução do filme na interface óxido/eletrólito é igualada pela sua velocidade de crescimento na interface o metal/óxido. A velocidade de corrosão geral permanecerá, assim, em níveis que seriam considerados insignificantes, com exceção de algumas situações especiais como em implantes cirúrgicos. Porém, em outros casos, o óxido pode dissolver completamente, o que é possível no caso do titânio e aços inoxidáveis em ambientes sem oxigênio, conduzindo à dissolução rápida do metal (BLACKWOOD; PETER; WILLIAMS, 1988), de maneira que a taxa de dissolução do filme de óxido torna-se um parâmetro importante. Baixas taxas de dissolução do filme de óxido podem ser determinadas usando EIS pelo monitoramento da capacitância (BLACKWOOD, 2000).

Estudos de impedância realizados para Ti cp com o tempo de imersão em MEM (Minimum Eagle Medium) apresentam claramente duas constantes e tempo. Ocorre decréscimo do módulo de impedância a baixas frequências até 6 dias de imersão e então vê-se a estabilização para longos tempos de imersão de até 10 dias. A constante de tempo a baixas frequências é provavelmente devida à camada mais interna e a altas frequências a camada mais externa. Segundo Costa et al. (2003), o pequeno decréscimo do módulo de impedância no limite a baixas frequências pode ser atribuído a um aumento do número de defeitos na estrutura do óxido barreira devido à corrosão do substrato. Por outro lado, a evolução do ângulo de fase a altas frequências que decresce com o tempo de imersão pode ser atribuída ao espessamento da camada mais externa e porosa.

Também para o titânio um aumento da impedância a baixa frequência pode ser associado ao bloqueio de poros devido à precipitação de produtos de corrosão para longos tempos de imersão em tampão fosfato na presença de H₂O₂, que provou ser agressivo ao metal (PAN, et al., 1996). Então, devido a este fato, a constante de tempo em alta frequência está provavelmente associada à profundidade de penetração do sinal de perturbação dentro dos poros, proposto por Song et al. (1999). Comportamento similar foi reportado para outros autores (AOKI, et al., 2001; SILVA, 2001).

A partir de valores de capacitância, a espessura de cada camada pode ser calculada usando a equação (IBRIS; ROSCA, 2002):

$$\delta_1 = \varepsilon \varepsilon_0 A / C \quad \text{Eq. 1}$$

onde ε_0 é a constante de permissividade do vácuo, ε é a constante dielétrica do filme de óxido, C é a capacitância de cada camada, δ é a espessura e A é a área da superfície.

Pela aproximação do filme de óxido com um capacitor, Birch e Burleigh (2000) têm utilizado a seguinte equação para calcular a espessura do óxido a partir dos dados de impedância:

$$\delta_2 = \varepsilon \varepsilon_0 A 2\pi \omega (Z - Z_0) \quad \text{Eq. 2}$$

com ω sendo a frequência onde o ângulo de fase aproxima-se de 90°; Z a impedância na frequência ω ; e Z_0 , a impedância a altas frequências (resistência do eletrólito). Para a constante dielétrica do filme de óxido formado sobre titânio e suas ligas existem vários valores reportados na literatura entre **48** e **100** (GLUZEK, et al., 1997; MARSH; GORSE, 1998; OHTSUKA; OTSUKI, 1998). Um valor intermediário de **60** foi assumido para o cálculo da espessura por Ibris e Rosca (2002) obtendo espessuras da ordem de alguns nanômetros para Ti cp, Ti-7Al-4,5V e Ti-5Al-2,5Fe. A **Tabela 14** mostra a espessura do óxido calculada pelas equações 1 e 2 para as ligas de Ti BF.

Tabela 14. Espessura do filme de óxidos das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto calculada a partir dos dados de EIS.

Ligas	Eq. 1			Eq. 2	
	C / μF	$\delta_1 \varepsilon^{-1} / 10^{-11} \text{ m}$	ω / Hz	Z - $Z_0 / \text{k}\Omega$	$\delta_2 \varepsilon^{-1} / 10^{-11} \text{ m}$
Ti-10Al	13,8	2,9	0,63096	19,8	3,1
Ti-8Al-2Nb	9,6	4,1	0,79433	22,4	4,4
Ti-6Al-4Nb	14,0	2,8	0,25119	48,1	3,0
Ti-4Al-6Nb	13,2	3,0	0,63096	20,2	3,2
Ti-2Al-8Nb	16,2	2,4	0,79433	14,3	2,8
Ti-10Nb	21,7	1,8	0,19953	37,9	1,9
Ti-6Al-7Nb	10,5	3,8	1,2589	13,6	4,2

A **Tabela 15** mostra os resultados da espessura dos filmes calculadas para a liga Ti-6Al-7Nb CO após 24 h até 192 h de imersão.

Tabela 15. Espessura do filme de óxidos da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS calculada a partir dos dados de EIS.

<i>t</i> / h	Eq. 1		Eq. 2		
	<i>C</i> / μF	$\delta_1 \varepsilon^{-1} / 10^{-11} \text{ m}$	ω / Hz	<i>Z</i> - <i>Z</i> ₀ / $\text{k}\Omega$	$\delta_2 \varepsilon^{-1} / 10^{-11} \text{ m}$
24	23,5	1,7	0,19953	34,4	1,7
48	19,9	2,0	0,50119	18,2	2,3
72	18,5	2,1	0,31623	29,8	2,3
96	16,5	2,4	0,39811	27,4	2,7
120	15,5	2,5	0,50119	23,8	2,9
144	14,3	2,8	0,50119	25,7	3,2
168	13,9	2,8	0,50119	26,4	3,3
192	13,7	2,9	0,50119	26,8	3,3

Existe boa concordância entre a espessura do óxido calculada usando os dois métodos. Valores reportados para o titânio e suas ligas (IBRIS; ROSCA, 2002) encontram-se entre 1,5 e 4 nm para impedância registrada no potencial de corrosão em HBSS e estão próximos aos valores calculados neste trabalho. Entre as ligas preparadas os menores valores foram encontrados para as ligas Ti-10Nb e Ti-2Al-8Nb.

No caso da liga Ti-10Nb, a espessura do óxido após 24 de imersão é cerca de 50% menor comparada a da liga Ti-10Al. Isto significa que a velocidade de crescimento do óxido sobre a liga contendo Al é mais rápida do que na liga contendo Nb. De acordo com Ibris e Rosca (2002) a presença dos elementos de liga altera a

resistência da camada de óxido de titânio, modificando a estrutura do filme e sua velocidade de crescimento. Estes elementos de liga agem sobre o crescimento do filme de óxidos, que ocorre pela difusão de íons Ti^{3+} e vacâncias oxigênio.

As propriedades do filme da superfície destes materiais podem ser descritas em termos da presença de vários tipos de defeitos pontuais, deslocamentos e contornos de grão, isto é, em termos da morfologia do filme de óxidos (BEARINGER; ORME; GILBERT, 2001). Quando elementos de liga estão presentes no filme de óxido do metal, podem ocorrer efeitos benéficos ou prejudiciais, dependendo dos seguintes fatores: - afinidade dos componentes metálicos entre si e por espécies não metálicas, particularmente oxigênio; - velocidade de difusão de átomos dentro da liga e íons no óxido; - solubilidade mútua dentro das camadas de oxidação, e finalmente; - o volume relativo das várias fases.

De acordo com Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003), os benefícios e as desvantagens das adições de elementos de liga específicos (Al, V, Nb) causam mudanças estruturais dentro do TiO_2 e influenciam o comportamento eletroquímico da liga. Esta influência pode ser descrita utilizando um modelo desenvolvido por Macdonald (1992) que propõe a formação de vacâncias catiônicas e trata da sua difusividade para determinação da susceptibilidade para a formação de pites em um sistema (metal ou liga). Neste modelo, a adsorção de cloreto dentro de uma vacância de oxigênio, processo autocatalítico, leva a um aumento do fluxo de vacâncias catiônicas a partir do óxido/eletrólito, atingindo a interface metal/óxido, onde elas são aniquiladas. Se a reação de aniquilação é incapaz de consumir as vacâncias catiônicas que chegam até a interface metal/filme, o excesso de vacâncias coalescerá para formar uma vacância catiônica condensada. Quando este

condensado exceder um tamanho crítico, o filme se tornará instável e a ruptura localizada ocorrerá.

O filme de óxido da liga Ti-6Al-6Nb é enriquecido em Nb acima do campo de fase β da liga. O óxido acima da fase β é mais estável que aquele acima da fase α onde o Al enriquece o óxido (SITTIG, et al., 1999a). A excelente propriedade de passivação do filme sobre esta liga tem sido atribuída ao decréscimo na concentração de defeitos no óxido de titânio. O óxido formado anodicamente Ti (IV) é um semicondutor do tipo n (CHAO; LIN; MACDONALD, 1982) da mesma maneira que um monocristal não estequiométrico de rutilo, o que significa que possui vacâncias e um excesso de íons metálicos (KUBASCHEWSKI; HOPKINS, 1962). Este excesso na estrutura metálica pode ser descrito como íons Ti^{3+} . Com o objetivo de atingir a eletroneutralidade, dois íons Ti^{3+} dentro do óxido TiO_n geram uma vacância oxigênio. A estrutura do rutilo estequiométrico (TiO_2 puro) é eletricamente neutra e no caso do óxido, íons Ti^{4+} são parcialmente substituídos pelos íons Ti^{3+} para confirmar a regra da eletroneutralidade. Neste modelo assumiu-se que 4 íons Ti^{4+} são repostos por Ti^{3+} , tal que a fórmula efetiva deva ser $TiO_{1,83}$. Não existe evidência da proporção estequiométrica exata, mas tem sido observado que íons Ti^{3+} substituem íons Ti^{4+} e certa quantidade de vacâncias aniônicas é produzida. Assim, ligas de titânio com metais de valências maiores devem resultar em um efeito benéfico. A adição de nióbio à liga resulta na aniquilação de vacâncias aniônicas. A presença de íons Nb^{5+} diminui o número de íons oxigênio, os quais cancelam as vacâncias aniônicas e tornam o filme menos defeituoso (KUBASCHEWSKI; HOPKINS, 1962). Deste modo, dois íons nióbio “cancelam” uma vacância de oxigênio e o nióbio pode contar para a falta de cargas positivas causada pela

presença de íons Ti^{3+} (requisito da eletroneutralidade). A concentração de nióbio na liga deveria ser suficiente para substituir a falta de carga positiva no óxido.

Considerando o tamanho dos elementos de liga, desde que defeitos pontuais ocorrem quando o tamanho do cátion estranho começa a ser incorporado dentro da rede cristalina sem ajustar ao íon “hospedeiro”, é claro que a mera presença deste íon irá causar um aumento na concentração de defeitos e um decréscimo na resistência à corrosão. O teor ótimo de nióbio pode exercer uma contribuição múltipla para um aumento na homogeneidade do óxido da liga de titânio, bem como para um aumento na sua resistência à corrosão. Assim é muito importante determinar a quantidade de nióbio na liga com respeito à concentração de defeitos pontuais.

Levando em conta os estudos de Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) sugere-se que haja uma competição, onde o Al aumentaria a velocidade de crescimento do filme comparativamente ao Nb. Isto pode estar relacionado ao efeito aniquilador de vacâncias de oxigênio.

5.1.5.4. *Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM*

Para comparação com os resultados obtidos por EIS foram realizadas medidas da espessura dos filmes formados sobre a liga Ti-6Al-7Nb em solução fisiológica por TEM que são apresentadas na **Figura 53**. A comparação da espessura dos filmes calculada por EIS e medida por TEM é apresentada na **Tabela 16**.

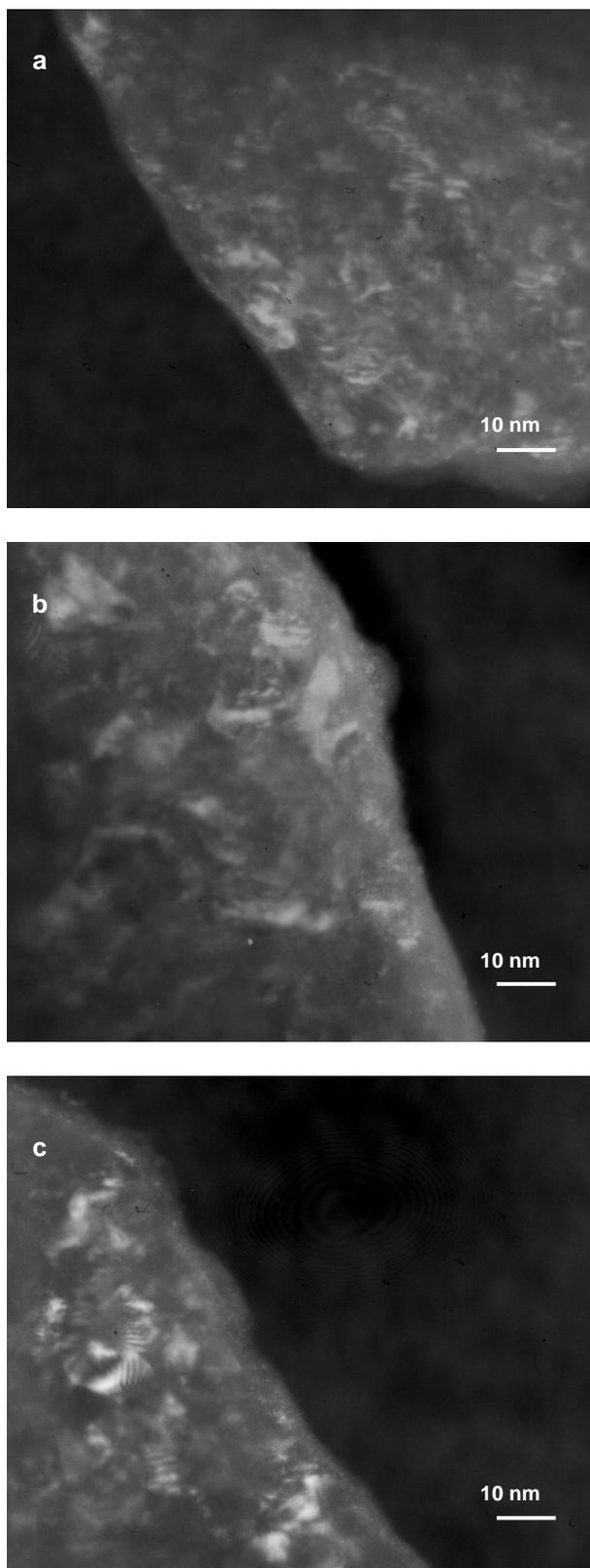


Figura 53. Imagens de TEM, no campo escuro, do filme de óxidos formado no potencial de circuito aberto na superfície da liga Ti-6Al-7Nb CO, após imersão em SPhSS por (a) 12, (b) 96 e (c) 192 h. Nota: Negativos encontram-se no ANEXO D.

Tabela 16. Espessura do filme de óxidos da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS calculada a partir dos dados de EIS para $\varepsilon = 100$ e medida por TEM.

t / h	δ / nm		
	EIS		TEM
	δ_1	δ_2	δ_3
12	-	-	1,6 (0,1)
24	1,7	1,7	-
48	2,0	2,3	-
72	2,1	2,3	-
96	2,4	2,7	2,6 (0,1)
120	2,5	2,9	-
144	2,8	3,2	-
168	2,8	3,3	-
192	2,9	3,3	3,6 (0,2)

A espessura calculada utilizando o limite superior dos valores da constante dielétrica aproximou-se mais dos valores medidos por TEM, o que reforça a escolha do modelo de uma camada utilizado para o ajuste dos dados de impedância. Com respeito à estabilidade do filme pode-se dizer que este atinge um valor limite de espessura quando existem dois processos opostos que alcançam a mesma velocidade com o tempo, caracterizando um estado estacionário. Um destes processos pode ser a dissolução química da camada que é lenta (PAN, et al., 1996), o outro depende de como o filme se forma. Neste caso a formação se dá pela oxidação eletroquímica no potencial de circuito aberto, o que é possível pela redução do O_2 dissolvido na solução, processo espontâneo que explica a formação de uma camada de espessura muito pequena, da ordem de 2 nm, como ocorre ao ar

(BIRCH; BURLEIGH, 2000). Este filme também se apresentou cada vez mais passivante, pois todas as curvas de potencial a circuito aberto tendem a um valor mais positivo. Uma camada mais compacta, menos porosa (transformação do óxido) ou o fato desta ser mais espessa poderia explicar tal comportamento. Esta última explicação corrobora com os resultados obtidos por TEM que, além de mostrar o aumento da espessura do filme, também mostra que o filme é amorfo.

5.1.6. Conclusões – Caracterização das ligas de Ti

Os resultados obtidos permitiram tecer considerações a respeito das melhores condições para o preparo e processamentos das ligas e suas conseqüências nas propriedades mecânicas, além de demonstrarem que a liga Ti-6Al-Nb comercial se apresenta como a melhor liga, analisado o conjunto.

A polarização potenciodinâmica mostrou que a corrente de passivação foi pouco influenciada pela variação nos teores de Al e Nb. A impedância indicou que a formação do filme sobre as ligas ricas em Al foi mais rápida que nas ligas que continham mais Nb, e que a presença desses elementos modifica as velocidades de formação de filme. A maior resistência de polarização foi relacionada aos filmes mais espessos.

O monitoramento da liga comercial Ti-6Al-7Nb com o tempo de imersão por impedância e microscopia eletrônica de transmissão apontou variação da espessura dos filmes, que se forma espontaneamente em meio que simula a agressividade do ambiente corporal.

Por volta de 140 h, atingiu-se uma espessura limite, o que pode estar relacionado com o alcance de um estado estacionário entre as velocidades de formação e dissolução da camada de óxidos. Estes resultados confrontados com a medida da espessura dos filmes por TEM mostram boa concordância entre os resultados obtidos entre as duas técnicas.

5.2. Estudo da modificação de superfície

5.2.1. Caracterização da superfície de óxidos

5.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície da liga Ti-6Al-7Nb CO pré-tratada (controle) e anodizada (120, 160 e 200 V) foi caracterizada por SEM e microanálise por EDS, **Figura 54** a **Figura 61**.

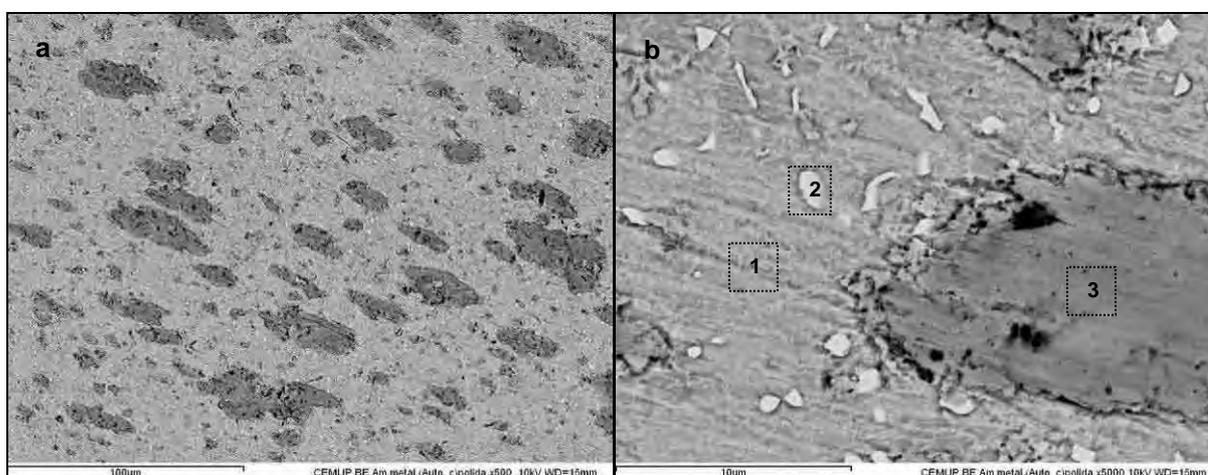


Figura 54. Superfície controle esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1, 2 e 3.

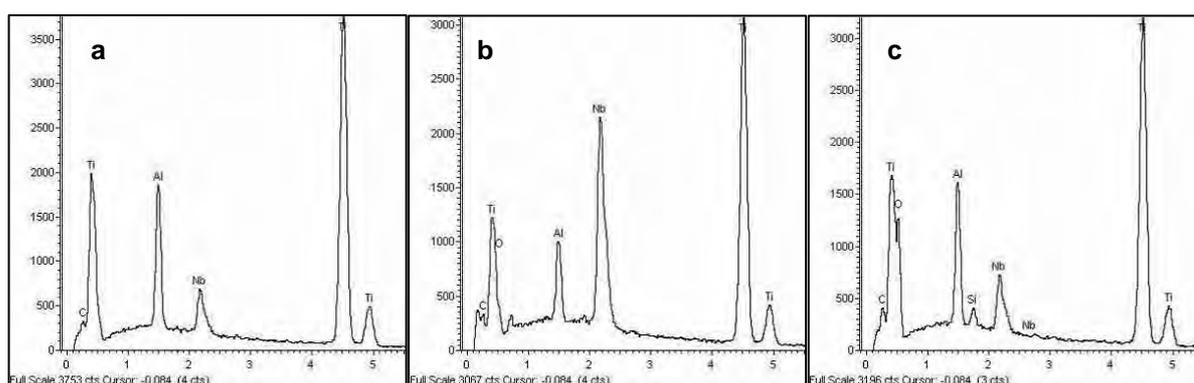


Figura 55. EDS da superfície controle para as regiões (a) 1 – fase matriz, (b) 2 – fase beta e (c) 3 – óxido sobre a fase matriz.

A superfície controle, **Figura 54**, mostrou o efeito do pré-tratamento com ácido oxálico onde traços do polimento ainda são visíveis. Observa-se a fase matriz alfa

contendo grãos beta característica da liga metálica, regiões 1 e 2, além de uma porção visivelmente oxidada da superfície, região 3, resultante de um ataque químico localizado. Por EDS, **Figura 55**, nota-se a distribuição preferencial dos elementos de liga Al e Nb nas fases alfa e beta, respectivamente, além da presença de O e C referente a vestígios da presença de óxidos e de ácido oxálico.

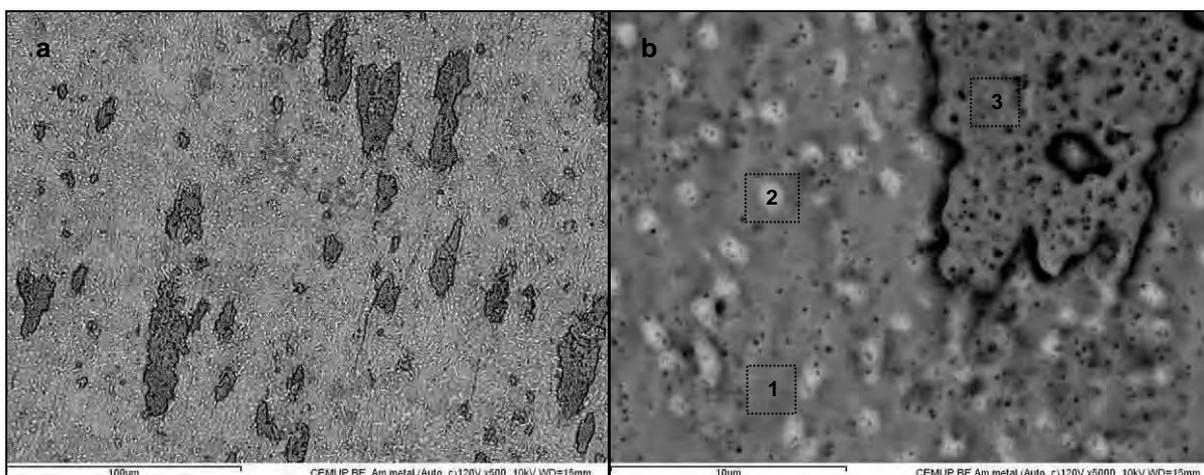


Figura 56. Superfície anodizada a 120 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1, 2 e 3.

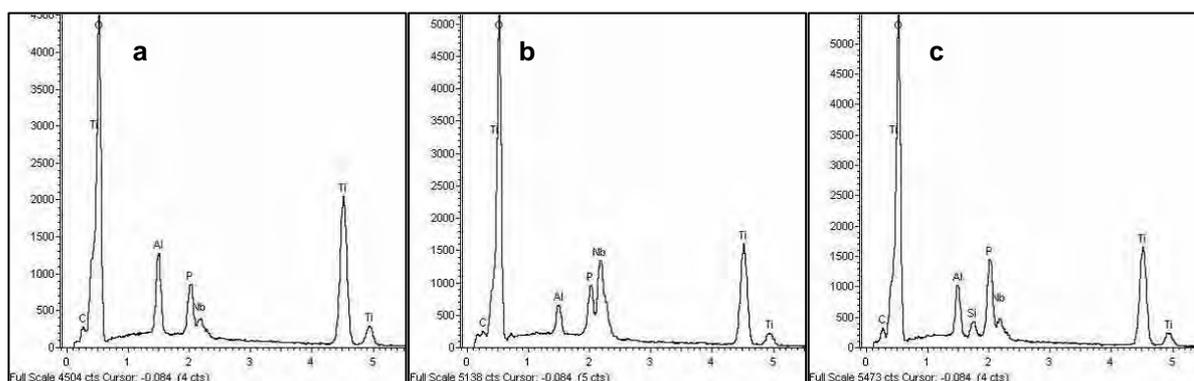


Figura 57. EDS da superfície anodizada a 120 V para as regiões (a) 1 – fase matriz, (b) 2 – fase beta e (c) 3 – óxido sobre a fase matriz.

Após anodização a 120 V e esterilização por autoclave, **Figura 56**, observou-se formação de uma camada de óxidos porosa com tamanho de poro submicrométrico.

A análise por EDS, **Figura 57**, mostrou influência da microestrutura da amostra, nas características do filme formado, que mostra enriquecimento do óxido pelos elementos da fase sobre a qual este foi formado, além de incorporação de P proveniente do eletrólito.

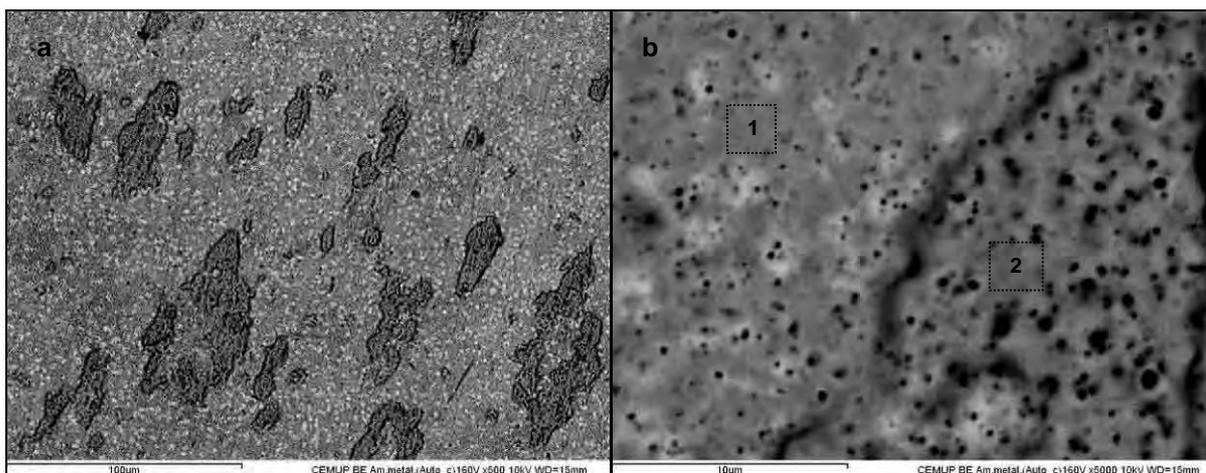


Figura 58. Superfície anodizada a 160 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1 e 2.

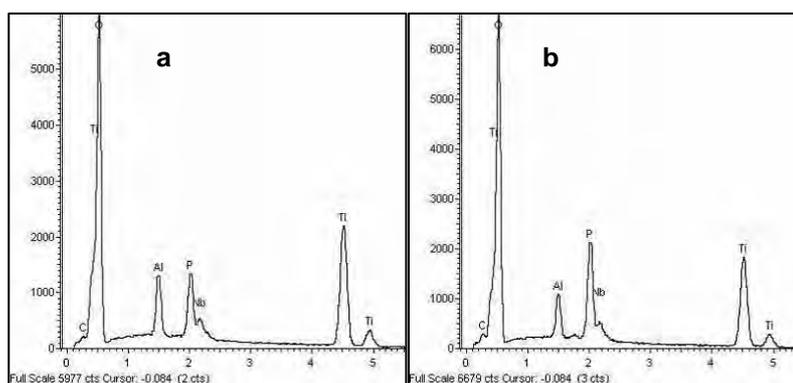


Figura 59. EDS da superfície anodizada a 160 V para as regiões (a) 1 – fase matriz e (b) 2 – óxido sobre a fase matriz.

Comparativamente a superfície anodizada a 120 V, **Figura 58**, observou-se aumento do tamanho e número dos poros formados a 160 V, e por EDS aumento dos teores de O e P, nas regiões 1 e 2, **Figura 59**.

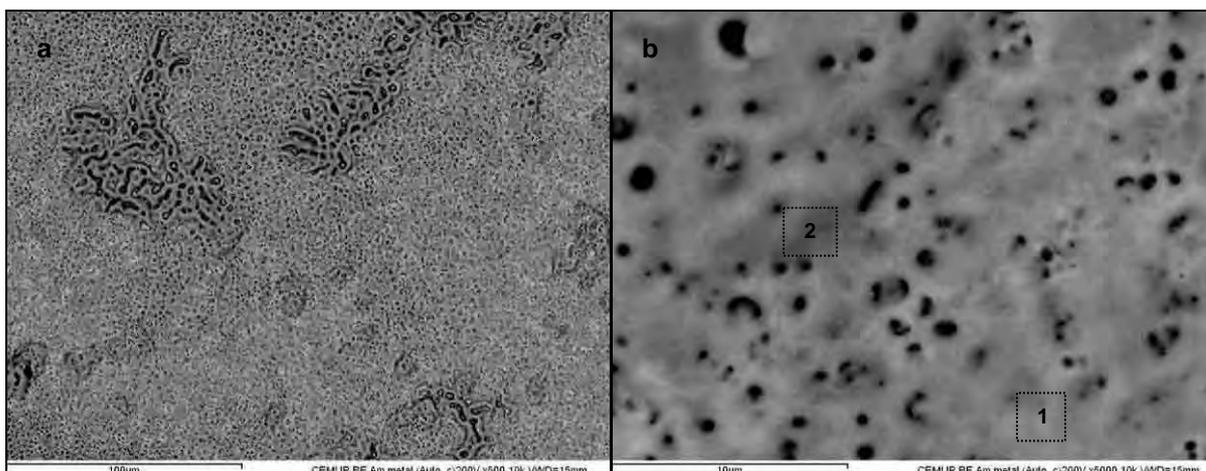


Figura 60. Superfície anodizada a 200 V esterilizada por autoclave (a) 500x, (b) 5000x. Nota: A seguir, análise por EDS das regiões 1 e 2.

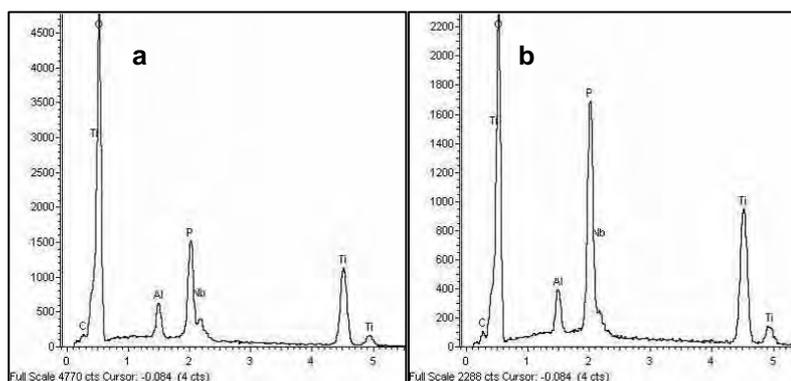


Figura 61. EDS da superfície anodizada a 200 V para as regiões (a) 1 – fase matriz clara e (b) 2 – fase matriz escura.

Comparada às demais superfícies anodizadas, a amostra 200 V, **Figura 60**, apresentou um aumento pronunciado no tamanho dos poros (micrométrico) e uma

diminuição no seu número. Por EDS notou-se enriquecimento por P em certas regiões da superfície, **Figura 61**.

De acordo com a literatura, o desenvolvimento de faíscas em potenciais acima dos quais ocorre ruptura do filme formado em Ti cp, é responsável pela formação de poros. Potenciais cada vez mais altos aumentam a intensidade do fenômeno, e conseqüentemente, o tamanho dos poros formados (YEROKHIN, et al., 1999).

A **Tabela 17** apresenta os resultados da análise química da superfície que mostram a formação de uma camada de óxidos nas amostras anodizadas, devido à alta concentração de O. Esse filme é constituído predominantemente de óxido de nióbio contém P, incorporado do eletrólito, além de óxidos de Ti e Al em menores quantidades. O teor de P teve pequena influência do potencial empregado, enquanto Ti e Al apresentaram uma variação um pouco mais significativa. Isso mostra que durante processo de anodização há dissolução preferencial de Ti e Al, dada a maior estabilidade química dos óxidos Nb.

Tabela 17. Microanálise química geral % (m/m) das amostras controle e anodizadas.

Amostra	Ti	Al	Nb	O	P
controle	84,29	4,65	7,44	3,61	-
120 V	4,67	2,29	66,78	25,15	1,10
160 V	6,20	2,16	64,53	25,88	1,24
200 V	9,50	1,87	59,03	28,67	0,94

5.2.1.2. Difratometria de raios X

A seguir é apresentada a análise por DRX da superfície anodizada em H₃PO₄ 1 mol L⁻¹ esterilizada por autoclave.

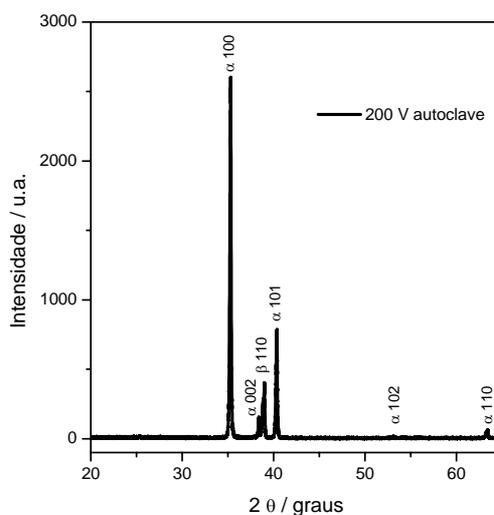


Figura 62. Difratoograma de raios X da amostra anodizada a 200 V, esterilizada por autoclave, obtido no intervalo 2θ de 18 a 65°, com passo 0,02°/3s e radiação $\text{Cu K}\alpha_1$. Nota: Fichas PDF 44-1294 Ti α e 44-1288 Ti β .

Não foi possível detectar a presença de óxidos e compostos contendo P na superfície da liga, o que pode ser devido à falta de cristalinidade do filme nos potenciais estudados, pois de acordo com Li, L.-H. et al. (2004) no processo de anodização em potenciais acima de 100 V pode ocorrer a cristalização do óxido de Ti amorfo formando anatase por volta de 190 V, com o aumento do potencial a quantidade de anatase cresce até cerca de 270 V quando se inicia a detecção de rutilo. Outra possibilidade seria a espessura estar abaixo do limite de detecção, 3-4 nm / V em ácido fosfórico; mas medidas em baixo ângulo (0,5 e 1°), não apresentadas aqui, de amostras anodizadas a 400 V em H_3PO_4 1 mol L⁻¹ também apresentaram resultados semelhantes. As fichas PDF utilizadas para identificação das fases estão no Anexo A.

5.2.2. Caracterização das propriedades biológicas

5.2.2.1. Adesão, viabilidade/proliferação celular

As **Figura 63** e **Figura 64** apresentam os resultados do estudo dos tratamentos de superfície pelo teste MTT ao longo de 21 dias de cultura. O tratamento estatístico é apresentado pela **Tabela 18**.

Para todos os dias o plástico mostrou a maior viabilidade celular com diferenças significativas comparado às demais superfícies, exceto no dia 14 para plástico e 120 V, e plástico e 160 V.

Para 1 dia, a análise estatística mostrou efeito da anodização na adesão celular, isto é, a aplicação de um potencial favoreceu ligeiramente a adesão celular.

Aos 7 dias, período de adaptação celular, o efeito do potencial na adesão celular ainda é visível, mas dentre as superfícies anodizadas somente 200 V difere significativamente do controle.

Aos 14 dias de cultura se observa uma inversão no efeito do potencial, 200 V desfavoreceu a proliferação celular com diferenças significativas comparada aos demais potenciais.

Aos 21 dias não há diferenças significativas entre as amostras esterilizadas por autoclave. Contudo, quando as amostras são esterilizadas por etanol, a 200 V a proliferação diminui significativamente comparada ao controle.

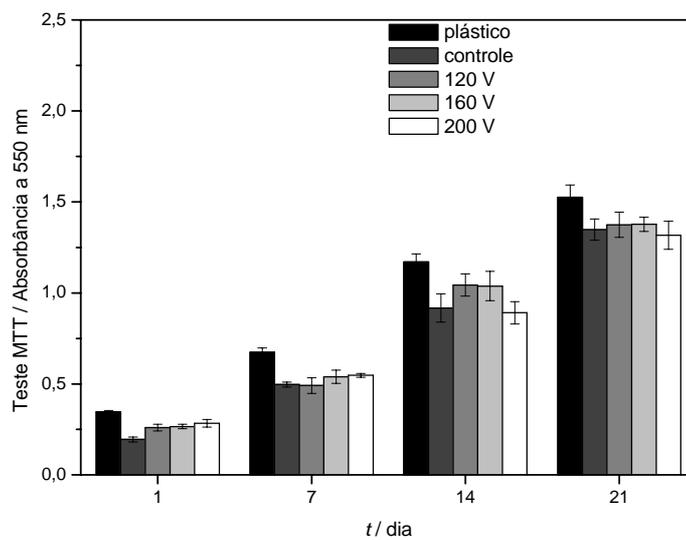


Figura 63. Viabilidade/proliferação celular para 21 dias de cultura em amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.

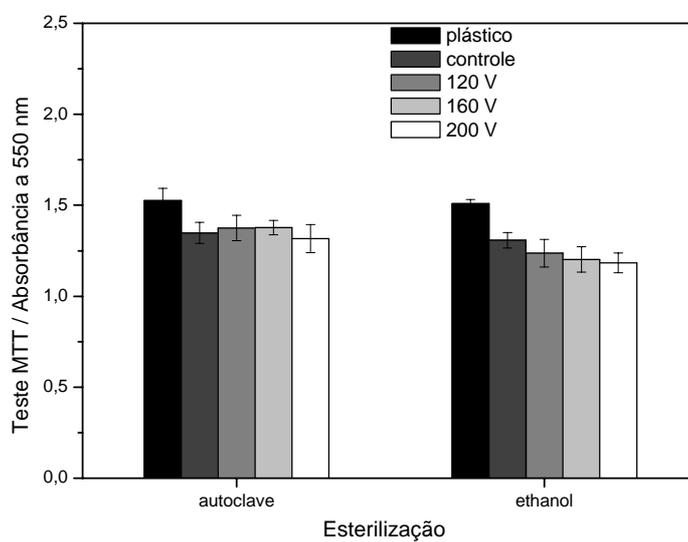


Figura 64. Viabilidade/proliferação celular aos 21 dias de cultura em amostras anodizadas comparando método de esterilização.

Tabela 18. Comparações múltiplas dos pares de médias do teste MTT dentro de cada dia utilizando o teste Tukey HSD.

Dia	Esterilização	Superfície	plástico	controle	120 V	160 V	200 V
1	Autoclave	plástico	0	-0,153(*)	-0,088(*)	-0,081(*)	-0,064(*)
		controle	0,153(*)	0	0,065(*)	0,071(*)	0,089(*)
		120 V	0,088(*)	-0,065(*)	0	0,006	0,024
		160 V	0,081(*)	-0,071(*)	-0,006	0	0,018
		200 V	0,064(*)	-0,089(*)	-0,024	-0,018	0
7	Autoclave	plástico	0	-0,177(*)	-0,183(*)	-0,134(*)	-0,127(*)
		controle	0,177(*)	0	-0,006	0,043	0,050
		120 V	0,183(*)	0,006	0	0,048	0,056
		160 V	0,134(*)	-0,043	-0,048	0	0,008
		200 V	0,127(*)	-0,050	-0,056	-0,008	0
14	Autoclave	plástico	0	-0,254(*)	-0,128	-0,133	-0,280(*)
		controle	0,254(*)	0	0,127	0,121	-0,026
		120 V	0,128	-0,127	0	-0,006	-0,153(*)
		160 V	0,133	-0,121	0,006	0	-0,147(*)
		200 V	0,280(*)	0,026	0,153(*)	0,147(*)	0
21	Autoclave	plástico	0	-0,178(*)	-0,152(*)	-0,150(*)	-0,210(*)
		controle	0,178(*)	0	0,027	0,029	-0,032
		120 V	0,152(*)	-0,027	0	0,002	-0,058
		160 V	0,150(*)	-0,029	-0,002	0	-0,060
		200 V	0,210(*)	0,032	0,058	0,060	0
21	Etanol	plástico	0	-,201(*)	-,272(*)	-,307(*)	-0,326(*)
		controle	0,201(*)	0	-0,071	-0,106	-0,125(*)
		120 V	0,272(*)	0,071	0	-0,035	-0,054
		160 V	0,307(*)	0,106	0,035	0	-0,019
		200 V	0,326(*)	0,125(*)	0,054	0,019	0

(*) As médias são significativamente diferentes a $p < 0,05$.

5.2.2.2. *Atividade da fosfatase alcalina (ALP)*

A diferenciação osteoblástica desenrola-se, *in vitro*, em 3 fases: primeiro as células proliferam e produzem as fibras da matriz extracelular; depois, há produção de fosfatase alcalina e a matriz extracelular sofre maturação, a produção de fosfatase alcalina é transiente; mais tarde, simultaneamente com o processo de mineralização, são produzidas outras proteínas características da linhagem osteoblástica, tais como: osteopontina, osteocalcina, etc. A presença de atividade da fosfatase alcalina é, pois, um indicador prévio da diferenciação osteoblástica, que culmina com o fenômeno de mineralização.

Foi observada atividade da fosfatase alcalina em todas as situações (**Figura 65** e **Figura 66**), tendo também sido observada a sua característica transiente, houve um pico da atividade da ALP aos 7 dias de cultura. Assim, conclui-se que a liga pré-tratada ou após anodização não prejudica a diferenciação celular. Pelo contrário, parece até beneficiar o processo, já que os valores de atividade de ALP/MTT, medida indireta da atividade da enzima por célula, são mais altos e significativamente diferentes do plástico para qualquer dos dias analisados (**Tabela 19**).

No dia 1 de cultura, o controle apresentou atividade da fosfatase alcalina significativamente maior comparada às superfícies anodizadas.

Para os dias 7 e 21 não se verificam diferenças significativas entre as amostras.

No dia 14, observa-se que o controle é significativamente maior que 120 e 160 V, mas não 200 V.

Os resultados da liga esterilizada com etanol, após 21 dias, apontam para um favorecimento ligeiro, mas significativo, da diferenciação celular com o aumento do

potencial aplicado; como o aumento é pequeno, não foi possível observar diferenças significativas para 120 V. Esta tendência contrária a tendência observada nos valores de MTT, pelo que está de acordo com o fato das células diminuírem a sua atividade proliferativa quando se diferenciam.

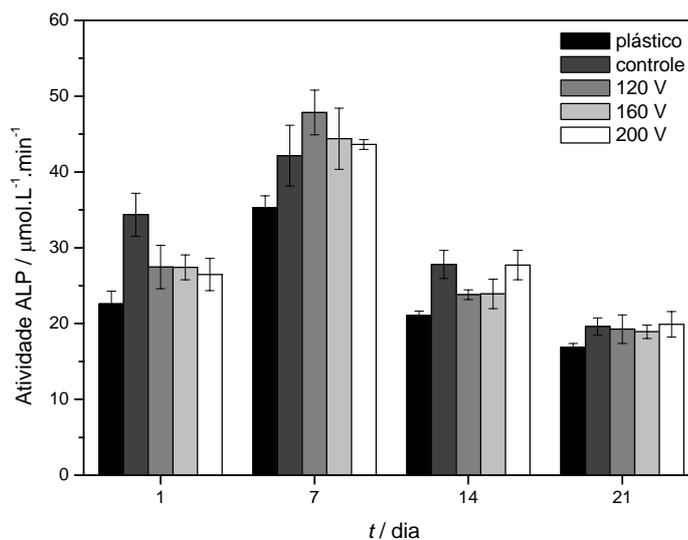


Figura 65. Atividade ALP/MTT para 1, 7, 14 e 21 dias de cultura celular em amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.

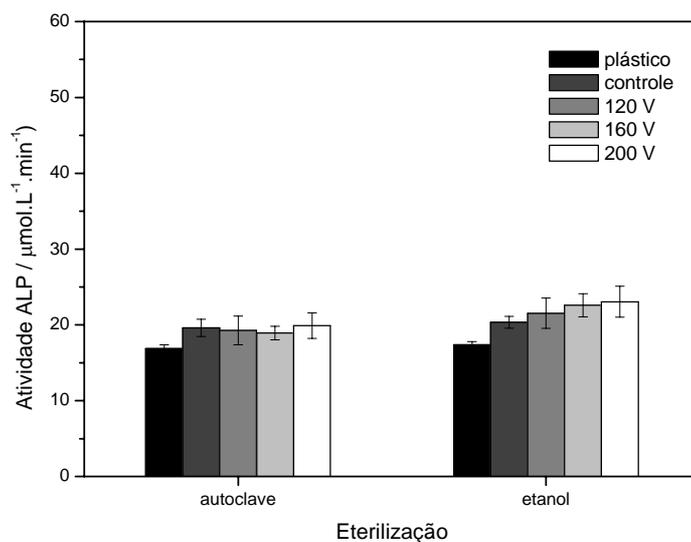


Figura 66. Atividade ALP/MTT para 21 dias de cultura em amostras comparando esterilização.

Tabela 19. Comparações múltiplas dos pares de médias do teste ALP/MTT dentro de cada dia utilizando o teste Tukey HSD.

Dia	Esterilização	Superfície	plástico	controle	120 V	160 V	200 V
1	Autoclave	plástico	0	11,728(*)	4,850	4,803	3,861
		controle	-11,728(*)	0	-6,877(*)	-6,925(*)	-7,867(*)
		120 V	-4,850	6,877(*)	0	-0,047	-0,989
		160 V	-4,803	6,925(*)	0,047	0	-0,942
		200 V	-3,861	7,867(*)	0,989	0,942	0
7	Autoclave	plástico	0	6,835(*)	12,554(*)	9,093(*)	8,322(*)
		controle	-6,835(*)	0	5,720	2,258	1,488
		120 V	-12,554(*)	-5,720	0	-3,462	-4,232
		160 V	-9,093(*)	-2,258	3,462	0	-0,770
		200 V	-8,322(*)	-1,488	4,232	0,770	0
14	Autoclave	plástico	0	6,735(*)	2,751	2,870	6,667(*)
		controle	-6,735(*)	0	-3,983(*)	-3,864(*)	-0,068
		120 V	-2,751	3,983(*)	0	0,119	3,916(*)
		160 V	-2,870	3,864(*)	-0,119	0	3,797(*)
		200 V	-6,667(*)	0,068	-3,916(*)	-3,797(*)	0
21	Autoclave	plástico	0	2,722	2,395	2,051	3,035
		controle	-2,722	0	-0,328	-0,671	0,313
		120 V	-2,395	0,328	0	-0,344	0,641
		160 V	-2,051	0,671	0,344	0	0,984
		200 V	-3,035	-0,313	-0,641	-0,984	0
21	Etanol	plástico	0	2,977	4,159(*)	5,214(*)	5,672(*)
		controle	-2,977	0	1,182	2,237	2,695
		120 V	-4,159(*)	-1,182	0	1,055	1,513
		160 V	-5,214(*)	-2,237	-1,055	0	0,458
		200 V	-5,672(*)	-2,695	-1,513	-0,458	0

(*) As médias são significativamente diferentes a $p < 0,05$.

5.2.2.3. Citotoxicidade

A **Figura 67** apresenta os resultados do teste MTT obtidos para os extratos da superfície do plástico, controle, 120, 160 e 200 V. A análise estatística mostrou diminuição significativa da citotoxicidade após anodização (**Tabela 20**). Contudo, dentre os potenciais aplicados, esta é maior para 160 e 200 V do que para 120 V.

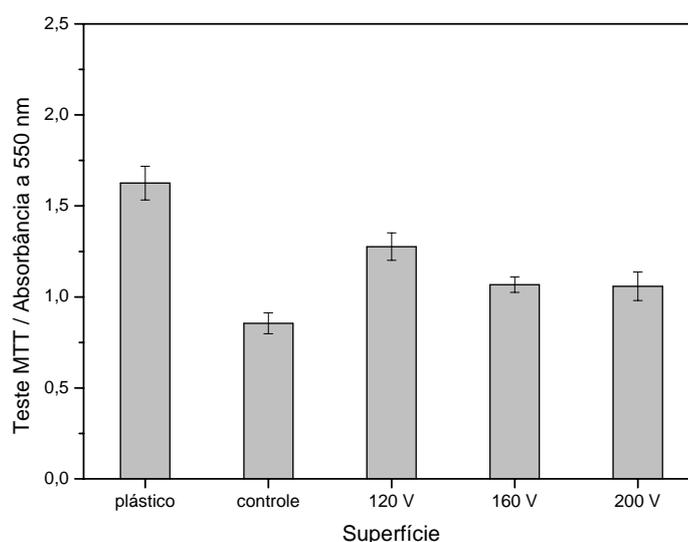


Figura 67. Viabilidade/proliferação celular para 12 dias de cultura e 48 h de exposição aos produtos de corrosão de amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.

Tabela 20. Comparações múltiplas dos pares dos pares de médias do teste MTT para os extratos utilizando o teste Tukey HSD.

Dia 12	plástico	controle	120 V	160 V	200 V
plástico	0	-0,771(*)	-0,349(*)	-0,558(*)	-0,567(*)
controle	0,771(*)	0	0,422(*)	0,213(*)	0,204(*)
120 V	0,349(*)	-0,422(*)	0	-0,209(*)	-0,218(*)
160 V	0,558(*)	-0,213(*)	0,209(*)	0	-0,009
200 V	0,567(*)	-0,204(*)	0,218(*)	0,009	0

(*) As médias são significativamente diferentes a $p < 0,05$.

A **Figura 68** apresenta os resultados do teste ALP obtidos para os extratos da superfície do plástico, controle, 120, 160 e 200 V. A análise estatística mostrou não haver influência da anodização sobre a atividade da fosfatase alcalina (**Tabela 21**).

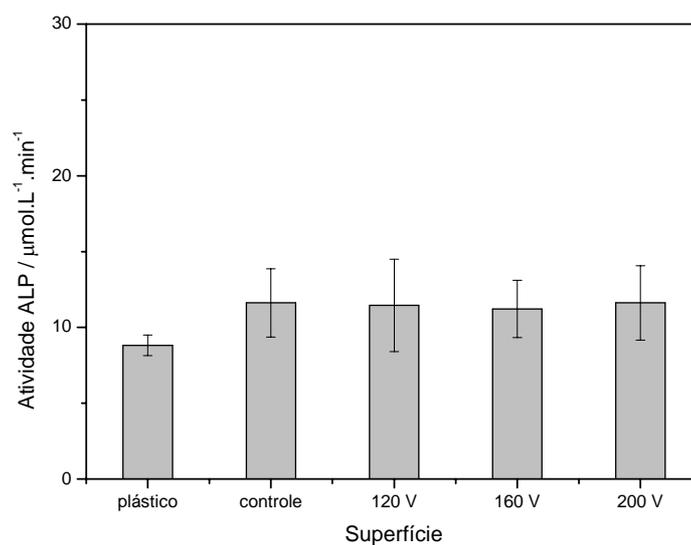


Figura 68. Atividade ALP/MTT para 12 dias de cultura e 48 h de exposição aos produtos de corrosão de amostras anodizadas esterilizadas por autoclave.

Tabela 21. Comparações múltiplas dos pares de médias da atividade ALP para os extratos utilizando o teste Tukey HSD.

Dia 12	plástico	controle	120 V	160 V	200 V
plástico	0	2,804	2,633	2,403	2,800
controle	-2,804	0	-0,171	-0,401	-0,004
120 V	-2,633	0,171	0	-0,230	0,167
160 V	-2,403	0,401	0,230	0	0,397
200 V	-2,800	0,004	-0,167	-0,397	0

5.2.2.4. Morfologia das culturas celulares

Para 1 dia de cultura observa-se a adesão celular, **Figura 69a** a **Figura 73a**, que foi maior para a superfície do plástico, comparada às demais. As superfícies das amostras, **Figura 69b** a **Figura 73b**, apresentam uma cobertura celular tridimensional característica de células osteoblásticas e uniforme, observadas aos 14 (não apresentadas) e 21 dias de cultura para todas as amostras esterilizadas por autoclave. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos nos testes MTT apresentados pela **Figura 63**.

Aos 21 dias de cultura, observa-se a presença de nódulos minerais sobre as superfícies. A superfície do plástico apresenta grande quantidade destas formações em comparação com as superfícies metálicas. Entre estas, a superfície do controle e anodizada a 160 V apresenta mais nódulos que as anodizadas a 120 e 200 V. Isto pode significar que nestas superfícies a formação seja mais lenta e não que estes não se formem, pois a atividade da fosfatase alcalina é transiente. Esta análise pode ser realizada por volta dos 28 dias de cultura (ROSA; BELOTI, 2003).

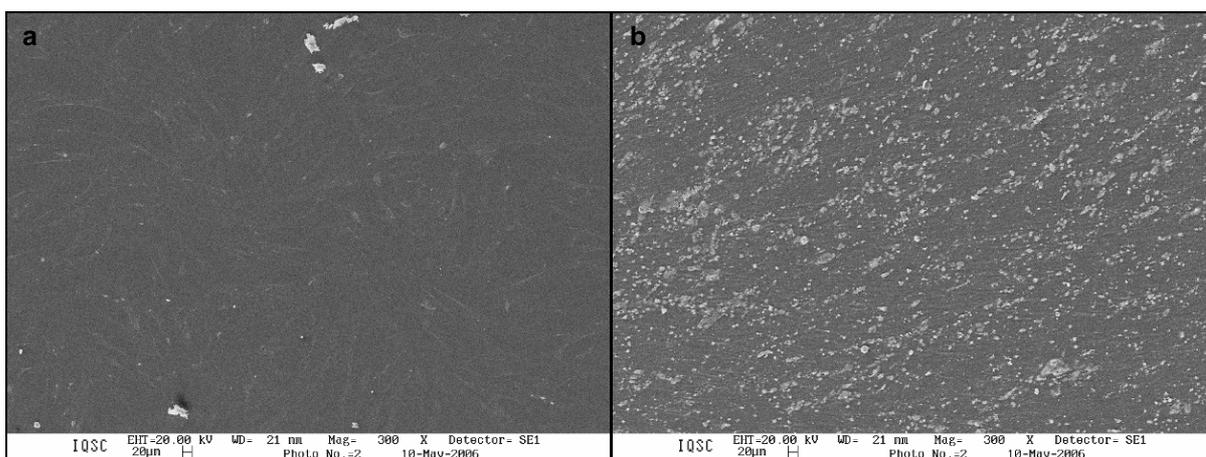


Figura 69. Culturas celulares sobre plástico no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.

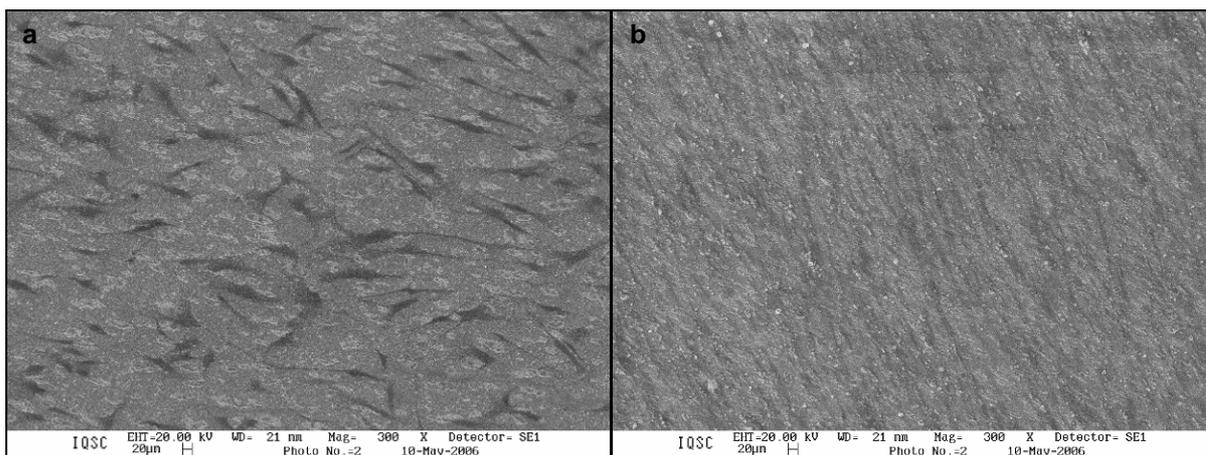


Figura 70. Culturas celulares sobre amostra controle no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.

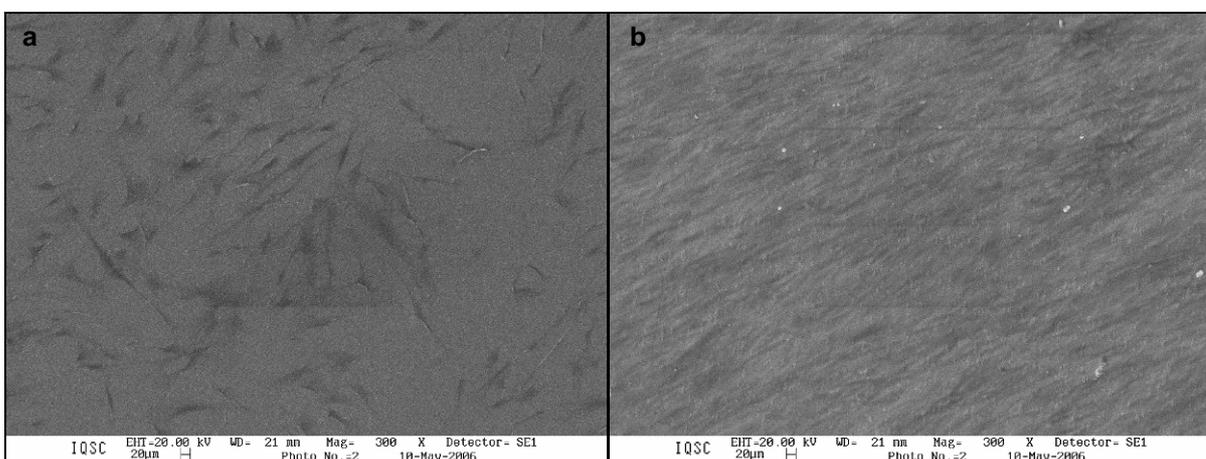


Figura 71. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 120 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 X.

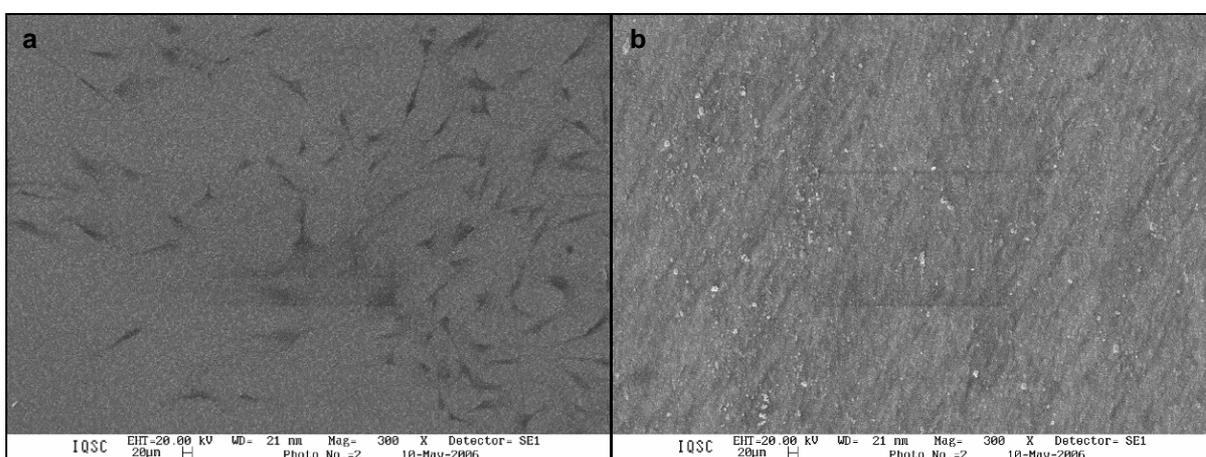


Figura 72. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 160 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 X.

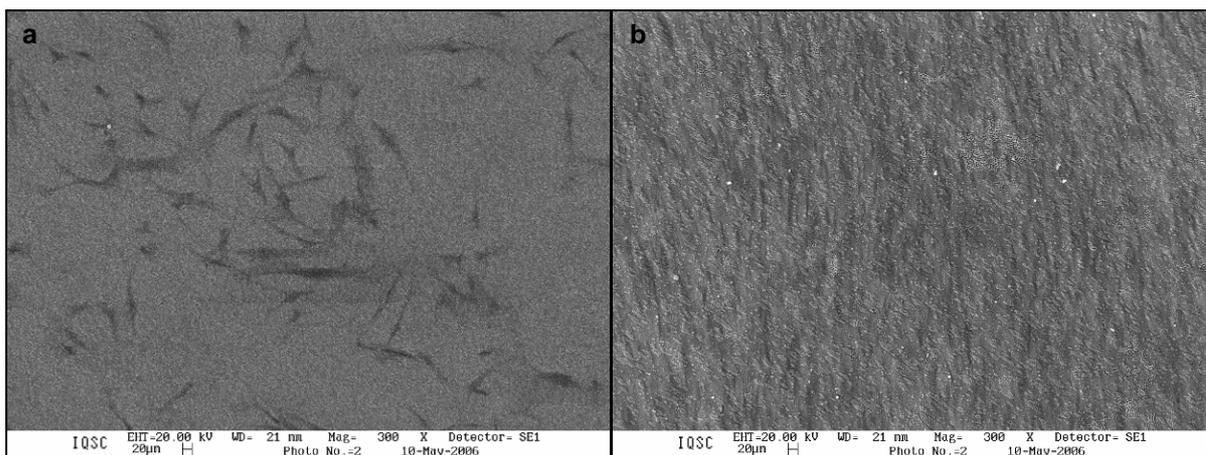


Figura 73. Culturas celulares sobre amostra anodizada a 200 V no dia (a) 1 e (b) 21, 300 x.

A morfologia e análise da composição química dos minerais presentes nas superfícies após cultura celular são apresentadas na **Figura 74** e **Tabela 22**.

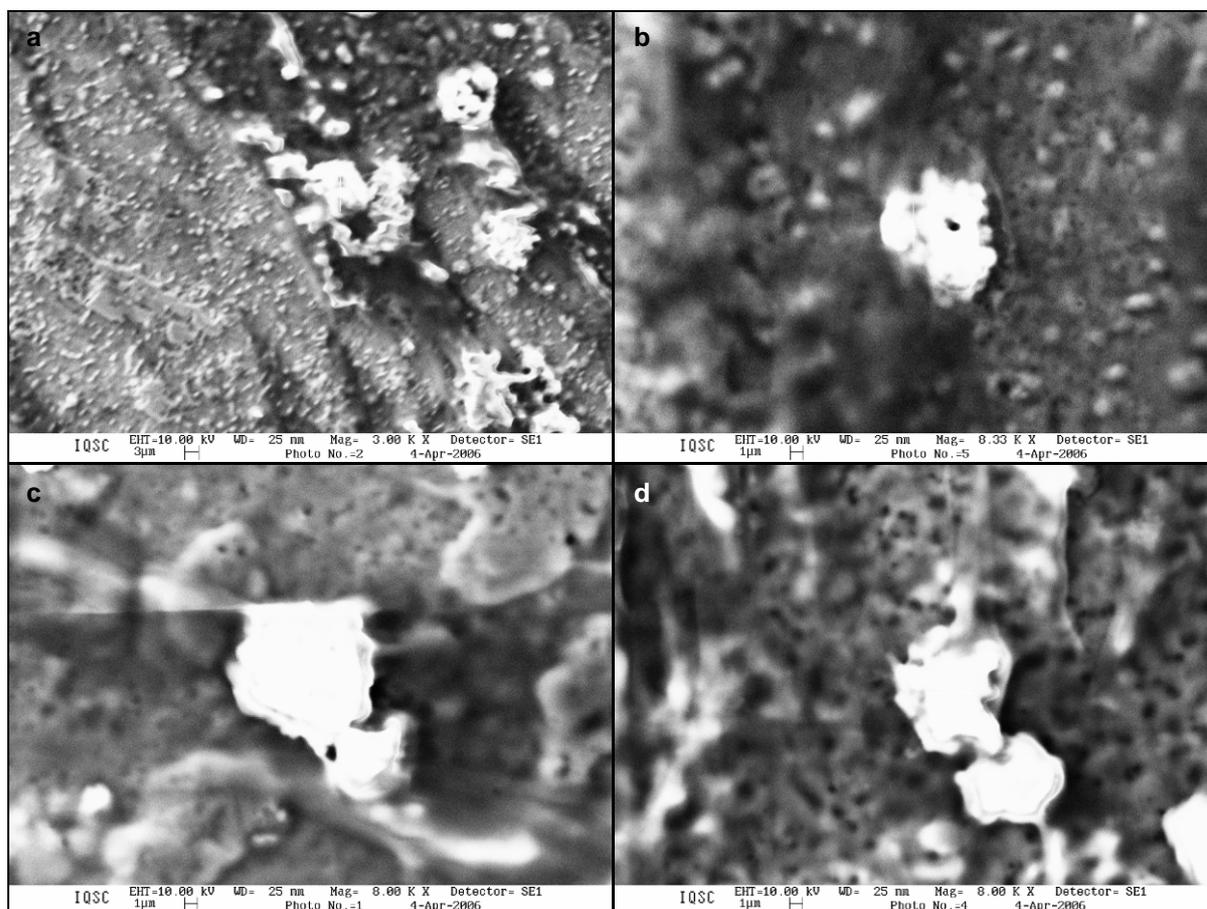


Figura 74. Minerais sobre amostra (a) controle, 300x; (b) 120 V, (b) 160 e (d) 200 V, 8000x.

Tabela 22. Microanálise química pontual % (m/m) dos minerais presentes nas amostras controle e anodizadas aos 21 dias de cultura celular.

Amostra	Ti	Al	Nb	P	Ca	Ca/P	Ca/P(**)
controle	2,34	-0,31(*)	0,67(*)	21,19	34,97	1,65	1,28
120 V	2,52	0,04(*)	0,61(*)	16,00	19,76	1,24	0,88
160 V	1,54	-0,36(*)	0,14(*)	26,42	38,39	1,45	0,95
200 V	1,13	-0,98(*)	-0,72(*)	21,05	24,34	1,16	0,89

(*) valores abaixo do limite de detecção do aparelho. (**) razão molar.

Observa-se que as morfologias dos nódulos minerais são praticamente iguais, enquanto as composições apresentam variações das razões molares Ca/P entre 0,88 e 1,28. De acordo com a classificação proposta por Aoki (1991), estas diferenças refletem as composições dos vários tipos de fosfatos de cálcio com razões variando entre 0,5 e 2,0 que podem ser sintetizados por via química em soluções ácidas e básicas. Para razão igual a 1 estão CaHPO_4 (hidrogeno fosfato de cálcio) e $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pirofosfato de cálcio) e para 1,33 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (fosfato octacálcico).

O tratamento de superfície promoveu a formação de uma camada de óxidos porosa. O tamanho dos poros aumentaram como função direta do potencial aplicado. No entanto, a 200 V o número de poros decresce comparado aos demais potenciais estudados. O tratamento também muda a composição química da superfície que passa a conter P, incorporado a partir do eletrólito. Após anodização, o teor de Nb parece decrescer com o aumento do potencial.

A anodização influenciou a resposta de citocompatibilidade do material. Os ensaios com os extratos caracterizaram bem as diferenças entre as superfícies, pois as células foram expostas a uma concentração de produtos de corrosão maior

comparada à liberada durante os experimentos de contato com as superfícies. A proliferação celular foi maior para as superfícies anodizadas e 120 V, o menor dos potenciais aplicados, apresentou o melhor comportamento.

A estabilidade dessas superfícies é estreitamente relacionada com a sua composição química, estrutural e morfológica, fatores determinantes para a resistência à corrosão. O aumento do tamanho de poro gerou um aumento da área superficial que favorece corrosão. Do ponto de vista da estabilidade química, os fosfatos são mais instáveis que os óxidos do mesmo metal, enquanto a presença de Nb aumenta a resistência à corrosão.

Os ensaios de contato direto conseguiram caracterizar os efeitos da anodização sobre a adesão celular que parecem sofrer bastante o efeito da morfologia das superfícies, enquanto a proliferação foi desfavorecida. Estes testes também mostraram que as superfícies apresentam mais atividade da fosfatase alcalina que o plástico.

A esterilização parece influenciar as respostas biológicas. Quando a esterilização é realizada por autoclave pode haver uma espécie de tratamento térmico que homogeneíze diferenças estruturais e que não ocorre quando do uso do etanol. Aos 21 dias de cultura, tanto no teste MTT quanto na medida da ALP/MTT, observaram-se indícios destes efeitos.

5.2.3. Conclusões – Estudo da modificação de superfície

A morfologia e composição química da camada de óxido formada por anodização sobre a liga Ti-6Al-7Nb são função do potencial aplicado. Estas características influenciaram as repostas biológicas, estudadas nos experimentos realizados com extratos dos produtos de corrosão das superfícies, nos quais a anodização melhorou em cerca de 30% a resposta de citocompatibilidade, na melhor das condições estudadas (120 V), e sem afetar a atividade da fosfatase alcalina.

Nos testes de contato direto a adesão foi favorecida pela anodização, enquanto a proliferação foi desfavorecida e também mostrou que o tipo de esterilização afetou ligeiramente a resposta biológica. Estes testes mostraram que as superfícies apresentam mais atividade da fosfatase alcalina que o plástico, pré-requisito para mineralização. Contudo, as análises morfológicas das culturas celulares mostraram que a superfície do plástico indicou estágio avançado de formação de nódulos minerais, pré-cursors na formação de osso, seguido das amostras controle, 160, 200 e 120 V.

Em geral, os resultados mostraram que o tratamento melhora da citocompatibilidade do material.

6. Referências

AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 206-211, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **F1295-97a**: standard specification for wrought titanium-6 aluminum-7 niobium alloy for surgical implant applications. West Conshohocken, 1997. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E8M-00**: standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, 2000. 22 p.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991. 214 p.

AOKI, I. V. et al. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 12, p. 1871-1878, 2001.

AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT JR., E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 5, p. 1347-1358, 2002.

BAKER, H. Binary alloy phase diagrams. In: _____. **Metals handbook**: alloy phase diagrams. Ohio: Materials Park, 1992. v. 3, cap. 2, p. 54-307.

BAN, S. et al. In vitro precipitation of calcium phosphate on titanium with the electrochemical surface modification. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMICS IN MEDICINE, 9nd, 1996, San Diego. **Proceedings**: bioceramics. Oxford: Pergamon, 1996. p. 321-324.

BARBOSA, P. F.; BUTTON, S. T. Microstructure and mechanical behaviour of the isothermally forged Ti-6Al-7Nb alloy. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 214, n. 1, p. 23-31, 2000.

BEARINGER, J. P.; ORME, C. A.; GILBERT, J. L. Direct observation of hydration of TiO_2 on Ti using electrochemical AFM: freely corroding versus potentiostatically held.

Surface Science, v. 491, n. 3, p. 370-387, 2001.

BENTO, C. A. S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura**. 2000. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

BIRCH, J. R.; BURLEIGH, T. D. Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodizing, or thermal oxidizing. **Corrosion**, v. 56, n. 12, p. 1233-1241, 2000.

BLACKWOOD, D. J. Influence of the space-charge region on electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 4, p. 563-569, 2000.

BLACKWOOD, D. J.; PETER, L. M.; WILLIAMS, D. E. Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 8, p. 1143-1149, 1988.

BODDY, P. J. Oxygen evolution on semiconducting TiO₂. **Journal of Electrochemical Society**, v. 115, n. 2, p. 199-203, 1968.

BONANOS, N. et al. Applications of impedance spectroscopy. In: MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987. cap. 4, p. 191-315.

BOTHA, S. J. Surface properties and bio-acceptability of Ti₂O₃ surfaces. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 221-230, 1998.

BOYAN, B. D. et al. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 137-146, 1996.

BOYER, R. R. Titanium and titanium alloys. In: MILLS, K. **ASM handbook: metallographic techniques and microstructures**. Ohio: Materials Park, 1992. v. 9, p. 457-476.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Métodos de impedância. In: _____. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. cap. 11, p. 247-276.

BRUNETTE, D. M. et al. **Titanium in medicine: material science, surface science,**

engineering, biological responses and medical applications. Berlin: Springer, 2001. 1019 p.

CAI, Z. et al. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 213-218, 2003.

CHAO, C. Y.; LIN, L. F.; MACDONALD, D. D. A point defect model for anodic passive films - (III) impedance response. **Journal of Electrochemical Society**, v. 129, n. 9, p. 1874-1879, 1982.

CHAVES, R. R. **Obtenção e caracterização de ligas de Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopédicos**. 2001. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

COLLINGS, E. W. Classification of titanium alloys. In: BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. Ohio: Materials Park, 1994. v. 1, cap. 2, p. 5-11.

COPE, M. T.; EVETTS, D. R.; RIDLEY, N. Post-forming tensile properties of superplastic Ti-6Al-4V Alloy. **Material Science and Technology**, v. 3, n. 6, p. 455-461, 1987.

COSTA, I. et al. Evaluation of the corrosion resistance of ear piercing studs in a culture medium by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 544, p. 113-120, 2003.

DE GROOT, K. et al. Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 21, n. 12, p. 1375-1381, 1987.

DE LEVIE, R. On the impedance of electrodes with rough interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 261, n. 1, p. 1-9, 1989.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2000**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=350>. Acesso em: 10 ago. 2006.

EPELBOIN, I. et al. A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 20, n. 11, p. 913-916, 1975.

FINI, M. et al. In vitro and in vivo behaviour of Ca- and P-enriched anodized titanium. **Biomaterials**, v. 20, n. 17, p. 1587-1594, 1999.

FLOWER, H. M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. **Materials Science and Technology**, v. 6, n. 11, p. 1082-1092, 1990.

FONSECA, C.; BOUDIN, S.; BELO, M. C. Characterization of titanium passivation films by in situ ac impedance measurements and XPS analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, n. 1/2, p. 173-180, 1994.

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

FRAUCHIGER, L.; TABORELLI, M.; DESCOUTS, P. Structural characterization of Ti90Al6V4 alloy and sulphur segregation. **Applied Surface Science**, v. 115, n. 3, p. 232-242, 1997.

FREITAS, M. B. J. G.; BULHÕES, L. O. S. Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 5, p. 612-615, 1997.

GLUZEK, J. et al. Structural and electrochemical examinations of PACVD TiO₂ films in Ringer solution. **Biomaterials**, v. 18, n. 11, p. 789-794, 1997.

GROESSNER-SCHREIBER, B.; TUAN, R. S. Enhanced extracellular matrix production and mineralization by osteoblasts cultured on titanium surfaces in vitro. **Journal of Cell Science**, v. 101, n. 1, p. 209-217, 1992.

HANAWA, T. et al. Early bone formation around calcium-ion-implanted titanium inserted into rat tibia. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 36, n. 1, p. 131-136, 1997.

HARADA, A. et al. Effect of substrate metal on the electrochemical deposition of calcium phosphate. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CERAMICS IN MEDICINE, 9nd, 1996, San Diego. **Proceedings: bioceramics**. Oxford: Pergamon, 1996, p. 325-328.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, 1998.

HENRIQUES, V. A. R.; BELLINATI, C. E.; SILVA, C. R. M. Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M). **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, n. 1/3, p. 212-215, 2001.

HENRIQUES, V. A. R. et al. Microstructural evolution during hot pressing of the blended elemental Ti-6%Al-7%Nb alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 347, n. 1/2, p. 315-324, 2003.

HEUSLER, K. E.; SCHULZE, M. Electron-transfer reactions at semiconducting anodic niobium oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 20, n. 3, p. 237-244, 1975.

HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN-LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloy. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

HOAR, T. P.; MEARS, D. C. Corrosion-resistance alloys in chloride solutions. In: _____. **Proceedings, Royal Society, Series A**, v. 294, n. 1439, p. 486-511, 1966.

HODGSON, A. W. E. et al. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 12, p. 1913-1923, 2002.

IBRIS, N.; ROSCA, J. L. M. EIS study of Ti and its alloys in biological media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 526, n. 1/2, p. 53-62, 2002.

ISHIZAWA, H.; OGINO, M. Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 9, p. 1071-1079, 1995a.

ISHIZAWA, H.; OGINO, M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29, n. 1, p. 65-72, 1995b.

ISHIZAWA, H.; FUJINO, M.; OGINO, M. Histomorphometric evaluation of the thin hydroxyapatite layer formed through anodization followed by hydrothermal treatment. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 35, n. 2, p. 199-206, 1997.

KOBAYASHI, E. et al. Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, n. 10, p. 567-574, 1998.

KRUPA, D. et al. Influence of anodic oxidation on the bioactivity and corrosion resistance of phosphorus-ion implanted titanium. **Vacuum**, v. 70, n. 2/3, p. 109-113, 2003.

KUBASCHEWSKI, O.; HOPKINS, B. E. In: _____. **Oxidation of metals and alloys**. London: Butterworths, 1962. 239 p.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 244-249, 1998.

LAMPMAN, S. Wrought titanium and titanium alloys. In: BAKER, H. **Metals handbook: properties and selection – non ferrous alloys and special-purpose materials**. Ohio: Materials Park, 1992. v. 2, p. 592-633.

LAVOS-VALERETO, I. C. et al. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 1, p. 55-59, 2004.

LEMONS, J. E. Ceramic: past, present and future. **Bone**, v. 19, n. 1, p. 121-128, 1996.

LI, D. et al. Biomechanical comparison of the sandblasted and acid-etched and the machined and acid-etched titanium surface for dental implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 60, n. 2, p. 325-332, 2002.

LI, L.-H. et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. **Biomaterials**, v. 25, n. 14, p. 2867-2875, 2004.

LIM, P. Y.; SHE, P. L.; SHIH, H. C. Microstructure effect on microtopography of chemically etched $\alpha + \beta$ Ti alloys. **Applied Surface Science**, 2006. In Press.

LIU, Q. et al. The role of surface functional groups in calcium phosphate nucleation on titanium foil: a self-assembled monolayer technique. **Biomaterials**, v. 23, n. 15, p. 3103-3111, 2002.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.

LOPES, M. A. **Estudo de juntas soldadas à LASER dos biomateriais Ti cp e Ti-6Al-4V empregados em próteses sobre implantes**. 2002. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

LÓPEZ, M. F.; JIMÉNEZ, J. A.; GUTIÉRREZ, A. Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 10, p. 1395-1401, 2003.

LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 32-45, 1998.

MACDONALD, D. D. The point defect model for the passive state. **Journal of Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3434-3449, 1992.

MANSFELD, F.; XIAO, H. Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity. **Journal of Electrochemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2205-2209, 1993.

MARINO, C. E. B. et al. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. **Corrosion Science**, v. 43, n. 8, p. 1465-1476, 2001.

MARSH, J.; GORSE, D. A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 659-670, 1998.

MELLO, G. M. R. **Transformação de fases e características microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb**. 2000. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL, A.; PILJAC J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, n. 21, p. 3765-3775, 2003.

MITCHELL, A. Melting, casting and forging problems in titanium alloys. **Materials**

Science and Engineering A, v. 243, n. 1/2, p. 257-262, 1998.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1/2, p. 231-236, 1998.

OH, S.; JIN, S. Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, n. 8, p. 1301-1306, 2006.

OHTSUKA, T.; OTSUKI, T. The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic oxide films. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 951-958, 1998.

OKASAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 11-21, 2005.

OLIVEIRA, V. et al. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for orthopedic implants. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 4, p. 326-333, 1998.

PAN, J. et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 718, p. 1143-1153, 1996.

PANKUCH, M.; BELL, R.; MELENDRES, C. A. Composition and structure of the anodic films on titanium in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 18, p. 2777-2779, 1993.

PARK, J. B. **Biomaterials science and engineering**. New York: Plenum Press, 1984. 326 p.

PELÁEZ-ABELLÁN, et al. Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution. **Corrosion Science**, 2006. In Press.

POURBAIX, M. et al. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Oxford: Pergamon, 1966. 644 p.

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.

ROCCHINI, G. The corrosion-trend monitoring with the impedance technique. **Materials and Corrosion**, v. 49, n. 1, p. 18-26, 1998.

ROSA, A. L.; BELOTI, M. M. Effect of cp Ti surface roughness on human bone marrow cells attachment, proliferation, and differentiation. **Brazilian Dental Journal**, v. 14, n. 1, p. 16-21, 2003.

SCHARNWEBER, D. et al. Electrochemical behavior of titanium-based materials – are there relations to biocompatibility? **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 12, p. 1215-1220, 2002.

SCHEPP, P. P. Isothermal forging of titanium alloy surgical implants. In: INTERNATIONAL CONFERENCE: TITANIUM, PRODUCTS AND APPLICATIONS, 1st, 1990, Buena Vista. **Proceedings**. Dayton: Titanium Development Association, 1990. v. 1, p. 646-652.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. 2001. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

SCHMIDT, H. et al. Depth distributions and anodic polarization behaviour of ion implanted Ti6Al4V. **Corrosion Science**, v. 40, n. 9, p. 1533-1545, 1998.

SEMLITSCH, M. F. Titanium alloys for hip joint replacements. **Clinical Materials**, v. 2, n. 1, p. 1-13, 1987.

SEMLITSCH, M. F. et al. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. **Biomaterials**, v. 13, n. 11, p. 781-788, 1992.

SEMLITSCH, M.; STAUB, F.; WEBER, H. Titanium-aluminium-niobium alloy development for biocompatible, high-strength surgical implants. **Biomedizinische Technik Biomedical Engineering**, v. 30, n. 12, p. 334-339, 1985.

SHUKLA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R.; BHARGAVA, S. Properties of passive film formed on cp titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. **Intermetallics**, v. 13, n. 6, p. 631-637, 2005.

SILVA, A. M. S. **Desenvolvimento de um processo de fosfatação para proteção anticorrosiva em ímãs NdFeB**. 2001. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

SILVER, F. H. **Biomaterials, medical devices, and tissue engineering: an integrated approach**. London: Chapman and Hall, 1994. 303 p.

SIMPSON, J. P. The electrochemical behaviour of titanium and titanium alloys with respect to their use as surgical implant materials. In: CHRISTEL, A.; MEUNIER, A.; LEE, A. J. C. **Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier Science, 1986. p. 63-68.

SITTIG, C. et al. The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, n. 4, p. 191-198, 1999a.

SITTIG, C. et al. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, n. 1, p. 35-46, 1999b.

SONG, H.-K. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 20, p. 3513-3519, 1999.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 286 p.

SUH, J.-Y. et al. Effect of hydrothermally treated anodic oxide films on osteoblast attachment and proliferation. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 347-355, 2003.

SUL, Y.-T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. **Biomaterials**, v. 24, n. 22, p. 3893-3907, 2003.

SUL, Y.-T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering & Physics**, v. 23, n. 5, p. 329-346, 2001.

SZKLINIARZ, W. et al. Substructure of titanium alloys after cyclic heat treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, n. 2/3, p. 538-541, 2003.

WANG, Y. et al. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse. **Materials Letters**, v. 58, n. 12/13, p. 1907-1911, 2004a.

WANG, Y. et al. Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution. **Applied Surface Science**, v. 233, n. 1/4, p. 258-267, 2004b.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 72 p.

WILLIAMS, D. F. Titanium and titanium alloys. In: _____. **Biocompatibility of clinical implant materials**. Boca Raton: CRC, 1981. v. 1, cap. 2, p. 9-44.

WILLIAMS, D. F. **Concise encyclopedia of medical and dental materials**. Oxford: Pergamon, 1991. 432 p.

YEONHEE, K. et al. Microarray-based expression analysis of human osteoblast-like cell response to anodized titanium surface. **Biotechnology Letters**, v. 26, n. 5, p. 399-402, 2004.

YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2/3, p. 73-93, 1999.

YU, S. Y.; SCULLY, J. R.; VITUS, C. M. Influence of niobium and zirconium alloying additions on the anodic dissolution behavior of activated titanium in HCl solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, n. 2, p. b68-b78, 2001.

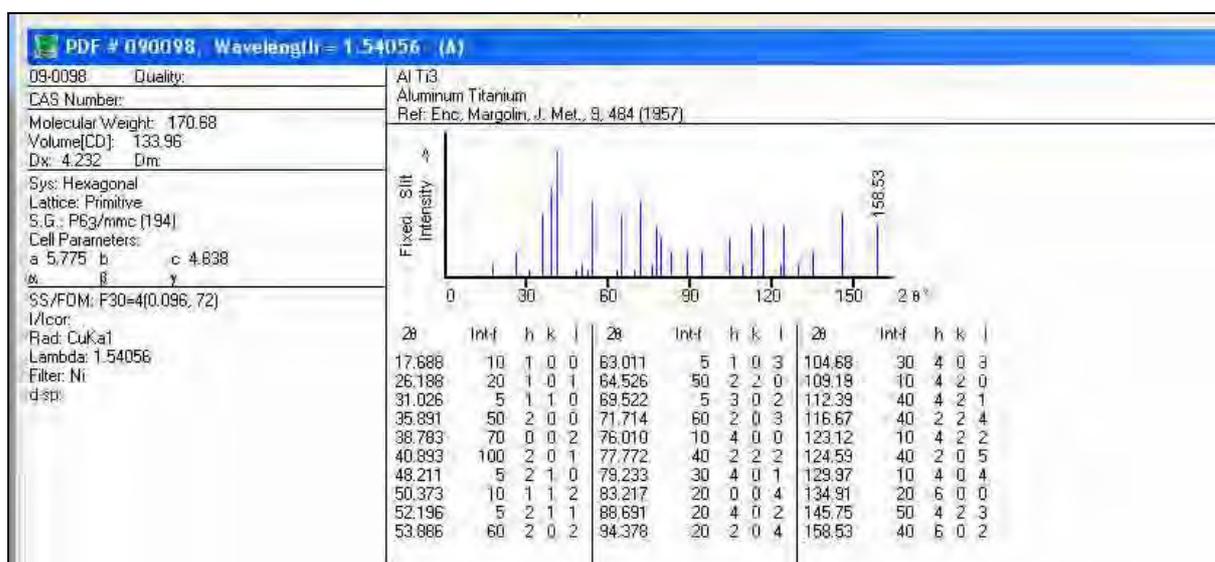
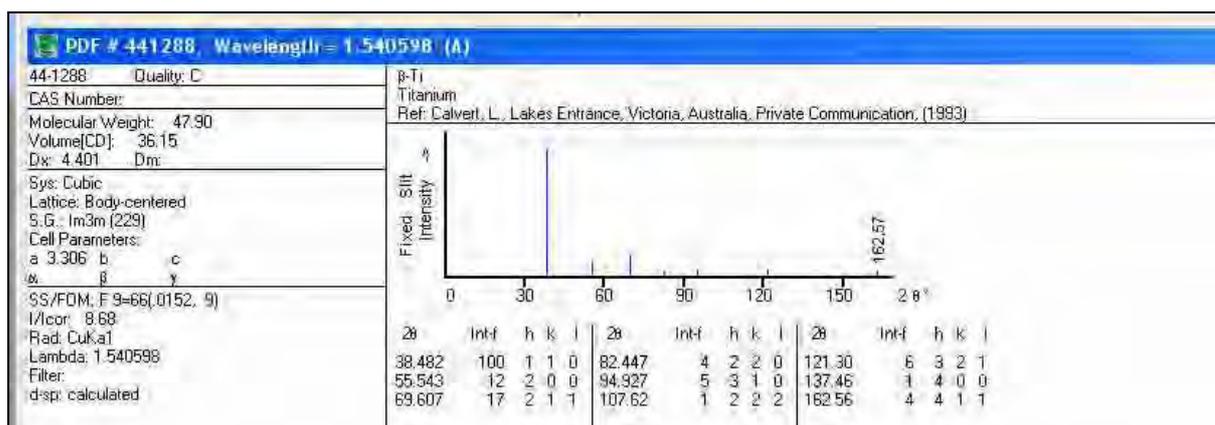
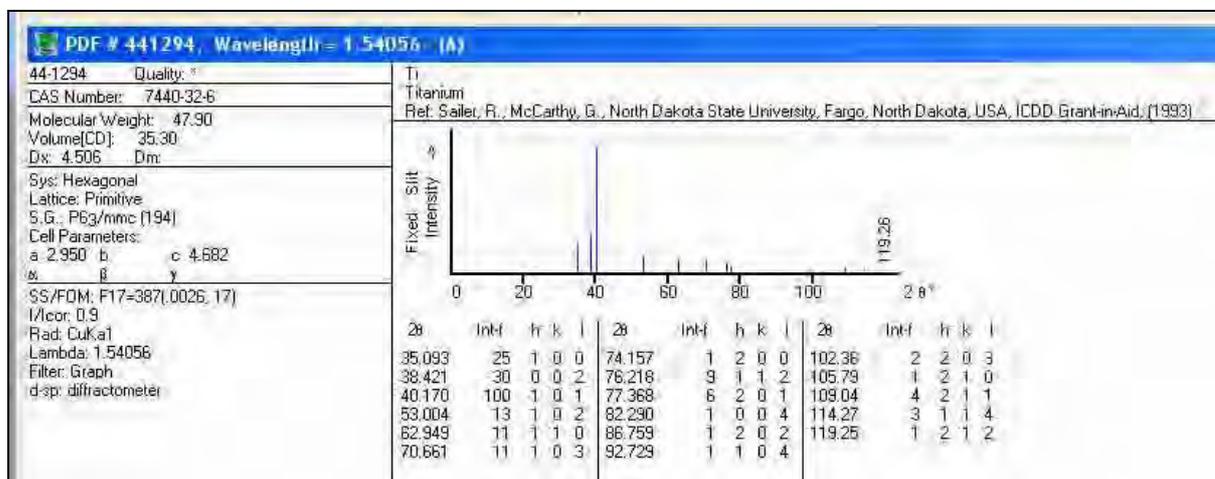
ZHU, P.; MASUDA, Y.; KOUMOTO, K. The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3915-3921, 2004.

ZHU, X. et al. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4087-4103, 2004.

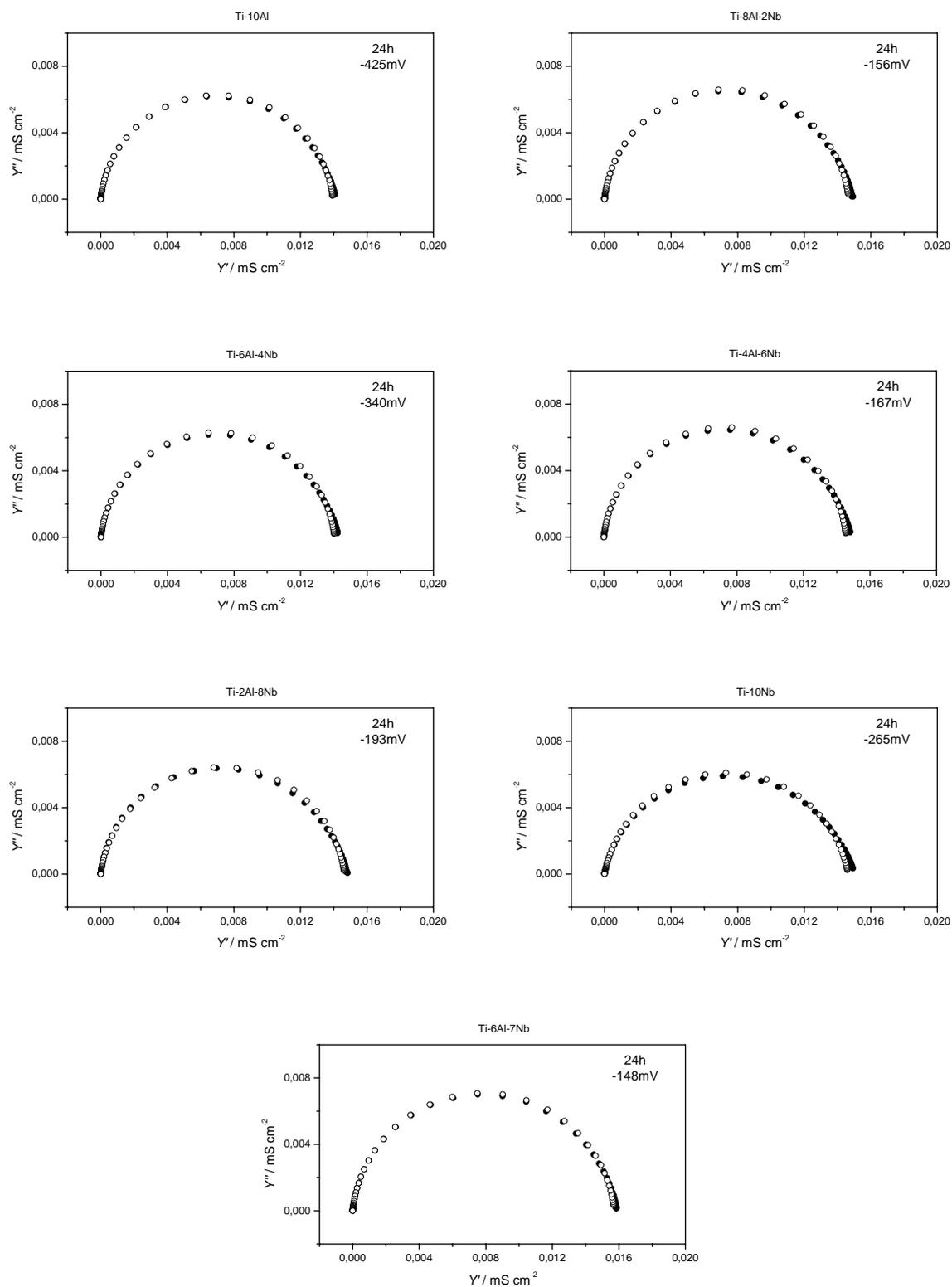
ZINGER, O. et al. Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography. **Biomaterials**, v. 25, n. 14, p. 2695-2711, 2004.

7. Anexos

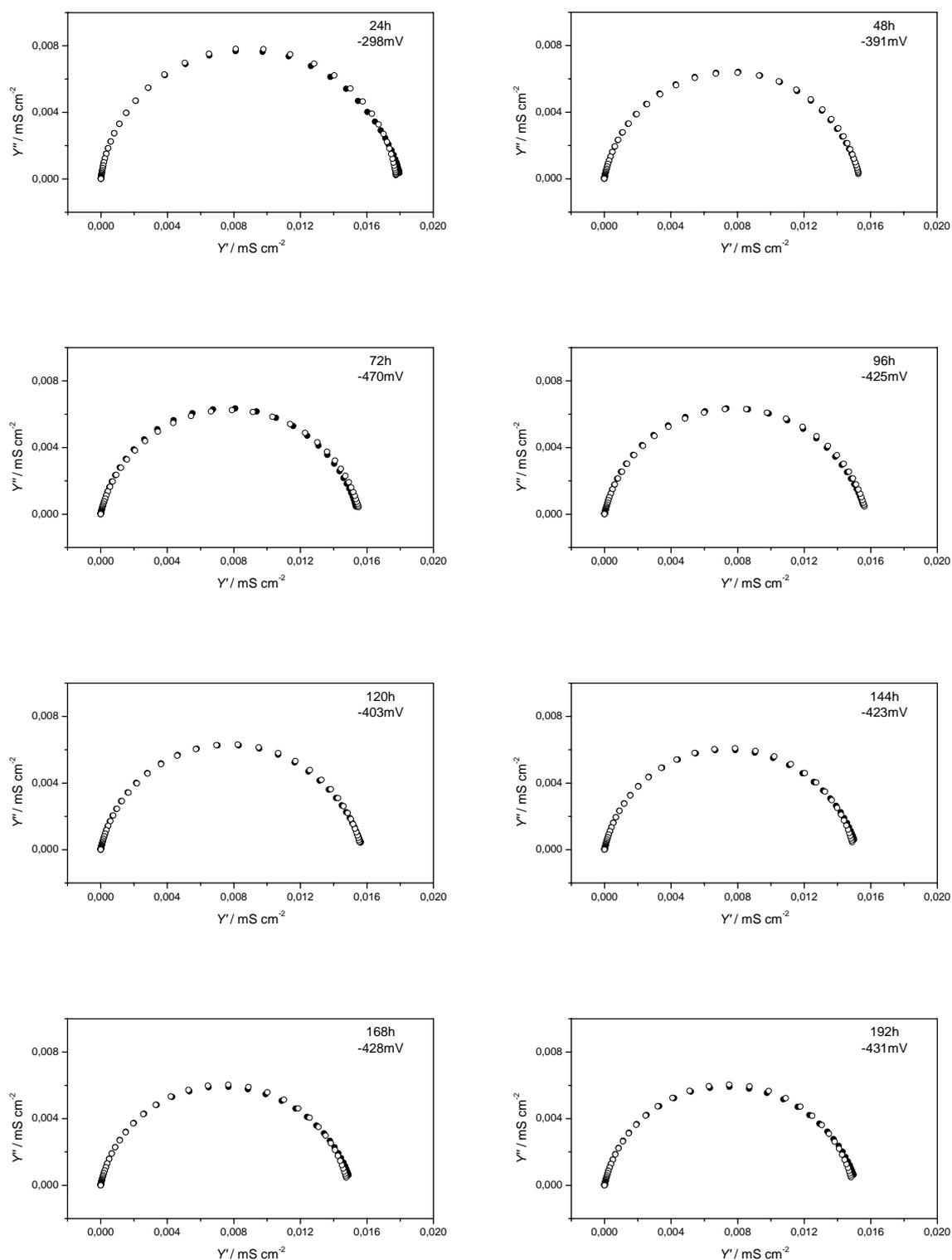
Anexo A: Fichas PDF



Anexo B – Ajuste I: Gráficos de Admitância

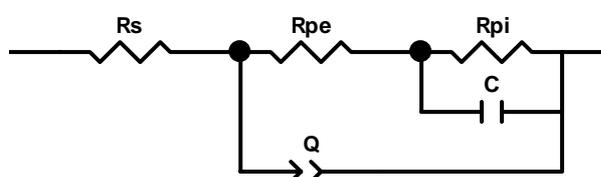


Gráficos de admitância das ligas de Ti BF após 24 h de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (●) experimental e (○) ajuste.



Gráficos de admitância da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto; (●) experimental e (○) ajuste.

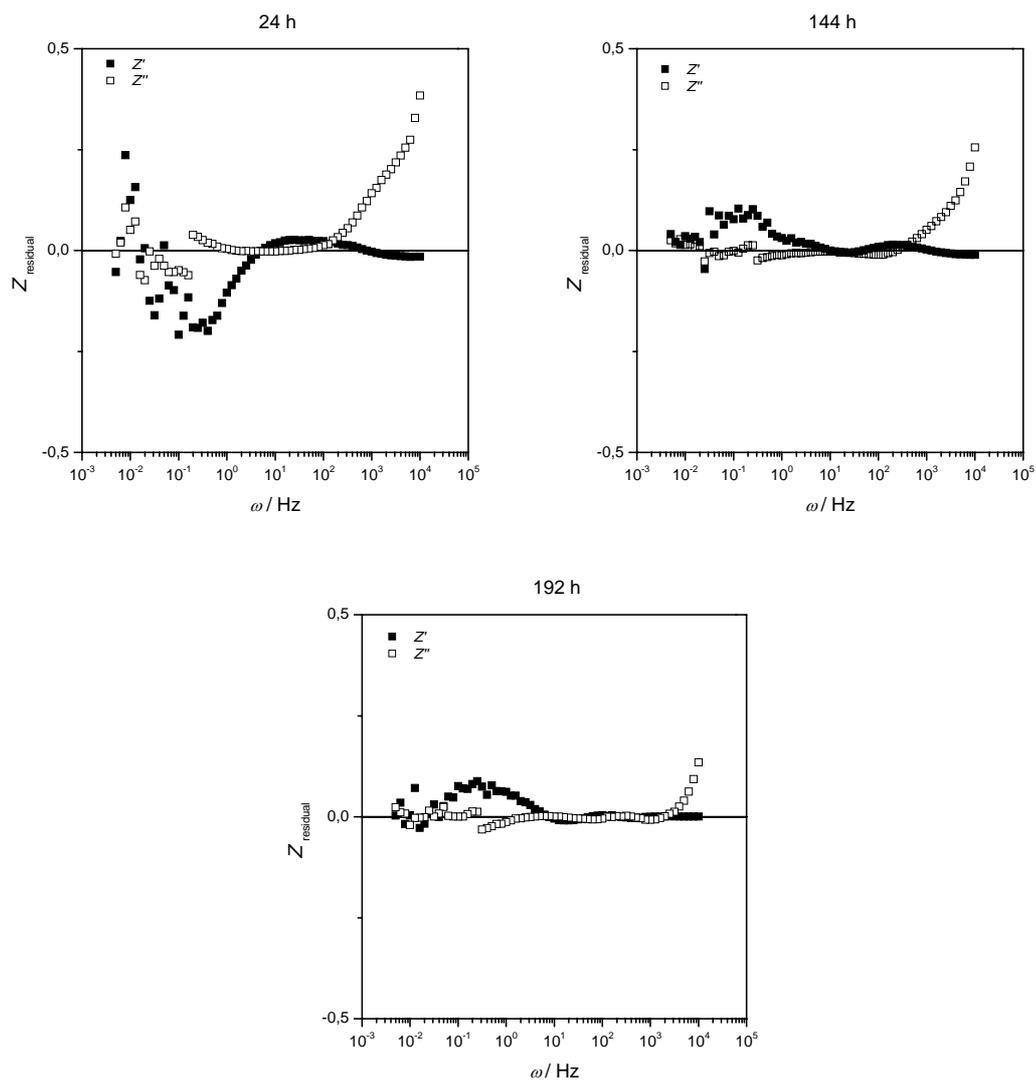
ANEXO C – Ajuste II dos dados de EIS da Liga Ti-6Al-7Nb CO.



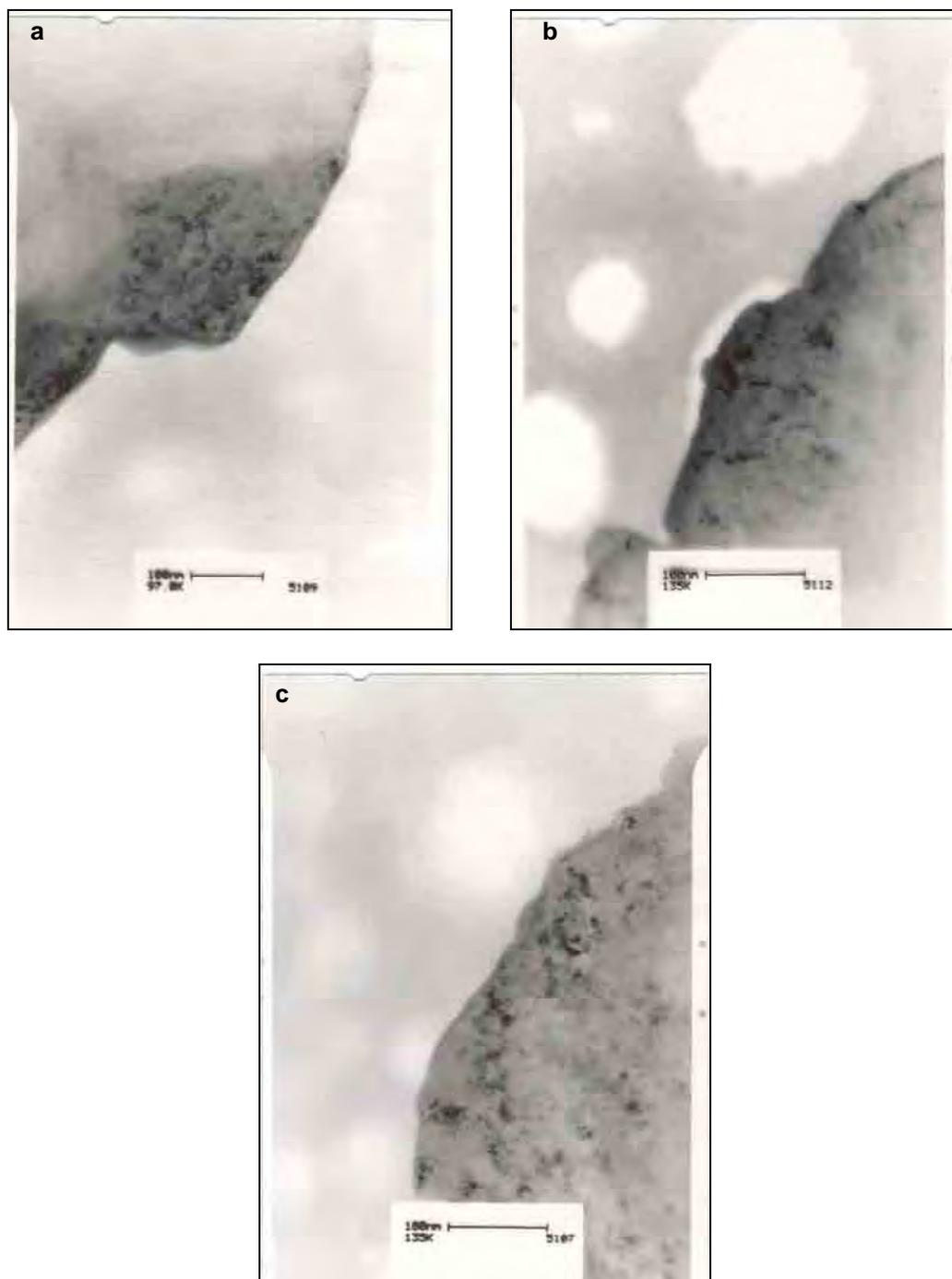
Circuito elétrico equivalente II proposto para o ajuste dos gráficos de impedância da liga Ti-6Al-7Nb CO em função do tempo de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: R_s -Resistência da solução; R_{pe} - Resistência de polarização da camada externa; R_{pi} - Resistência de polarização da camada interna; Q - Capacitância da camada externa associada ao CPE; C - Capacitância da camada interna.

Parâmetros obtidos para o ajuste II dos gráficos de impedância da liga Ti-6Al-7Nb CO após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto. Nota: Erro % entre parêntesis.

$t /$ h	$R_s /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{pe} /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	α	$R_{pi} /$ $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$	$C /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$\chi^2 /$ 10^{-3}
24	56,4 (0,6)	200 (44)	51,5 (1,1)	0,927 (0,3)	1,9 (8,5)	3,5 (28)	3,88
48	65,5 (0,5)	80 (20)	42,6 (0,9)	0,892 (0,2)	0,94 (3,3)	4,0 (16)	1,85
72	64,9 (0,5)	90 (12)	38,1 (0,9)	0,878 (0,2)	1,8 (5,8)	7,6 (8,6)	1,97
96	64,6 (1,0)	60 (17)	33,1 (1,8)	0,884 (0,4)	1,5 (7,6)	0,8 (13)	6,38
122	64,6 (0,7)	90 (16)	32,0 (1,3)	0,881 (0,3)	1,28 (4,9)	6,0 (12)	3,46
144	66,9 (0,3)	210 (24)	31,4 (0,5)	0,8731 (0,1)	1,73 (3,3)	1,3 (19)	0,55
168	67,4 (0,3)	300 (38)	30,9 (0,5)	0,8714 (0,1)	1,7 (6,9)	8 (30)	0,50
192	66,1 (0,3)	0,36 (26)	29,7 (0,7)	0,861 (0,1)	2,22 (2,2)	1,2 (16)	0,37



Gráficos da impedância residual da liga Ti-6Al-7Nb CO para o ajuste II após diferentes tempos de imersão em SPhSS a potencial de circuito aberto.

Anexo D – Negativos TEM

Negativos de TEM no campo escuro do filme de óxidos formado no potencial de circuito aberto na superfície da liga Ti-6Al-7Nb CO após imersão em SPhSS (a) 12, (b) 96 e (c) 192 h.