

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“ESTUDOS DO CRESCIMENTO ANÓDICO DE ÓXIDOS E DA
DEPOSIÇÃO DE APATITAS SOBRE A LIGA BIOCAMPATÍVEL
Ti-13Nb-13Zr”

Laís Tereza Duarte Tossato*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

T715ec

Tossato, Laís Tereza Duarte.

Estudos do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-13Nb-13Zr / Laís Tereza Duarte Tossato. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

200 p.

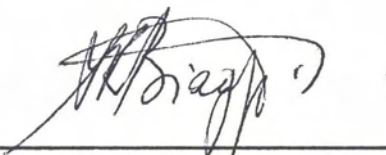
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Eletroquímica. 2. Oxidação anódica. 3. Hidroxiapatita. 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica. 5. Corrosão. I. Título.

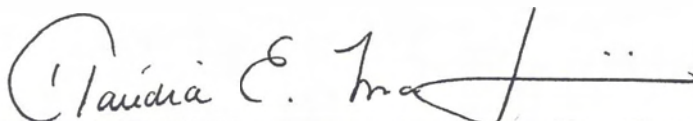
CDD: 541.37 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Laís Tereza Duarte Tossato, realizada em 30 de outubro de 2009:



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



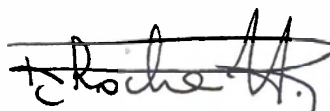
Profa. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino



Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro



Profa. Dra. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia



Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

À minha mãe Fátima, mulher forte e guerreira, que com seu amor incondicional nunca deixou de acreditar no meu sucesso, me incentivando nos momentos difíceis da minha vida.

Ao meu pai José, por sua força e paciência, que serviu de incentivo e exemplo para mim.

Obrigada por tudo que sou e serei, pois sem o apoio e compreensão de vocês este trabalho não se realizaria, pois muitas vezes se sacrificaram por minha causa.

Ao meu marido, Reinaldo, amor da minha vida e companheiro de todas as horas, pelo seu grande carinho, apoio e incentivo, por me manter no caminho certo e pelo desejo e perseverança em construir uma história ao meu lado. Obrigada por todo carinho que você me dedica e pela paciência que teve durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Professora Sonia Regina Biaggio pela orientação, ensinamentos, discussões científicas e amizade em todos estes anos de trabalho; Sua disponibilidade e boa vontade são qualidades essenciais em um orientador. Obrigada pelo respeito com que lapidou minhas idéias e pela confiança em mim depositada: Respeito e confiança, características que nortearam esses anos de convivência.

Ao Professor Romeu Rocha-Filho pelos importantes ensinamentos e discussões científicas, por sempre se mostrar tão disposto a ajudar e pela amizade e incentivo;

Ao Professor Nerilso Bocchi pelos ensinamentos e discussões científicas;

Ao Professor Ernesto Peláez pela ajuda no desenvolvimento do projeto, pelos ensinamentos e discussões científicas;

A todos os amigos do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – LaPE. Não vou citar nomes, pois nesses anos tantas pessoas passaram pelo laboratório que eu correria o risco de esquecer alguém, mesmo assim todos são importantes, pois de alguma forma contribuíram para esse trabalho, seja pelas discussões científicas ou pela amizade. Em especial a Karina, Ricardo, Sheila e Fábio pela amizade;

Ao amigo Elivelton Ferreira pelas importantes discussões, por toda ajuda prestada no decorrer deste trabalho e pela amizade;

Aos meus pais, que me apoiaram, incentivaram e orientaram em todos os momentos da minha vida;

Ao meu marido Reinaldo, por todo apoio e incentivo;

À Professora Sandra Schneider (DEMAR – EEL/USP, Lorena - SP), que forneceu a liga Ti-13Nb-13Zr utilizada nesse trabalho,

Ao CNPq, pela bolsa concedida;

E a todos que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Propriedades mecânicas das ligas ortopédicas para fins biomédicos em comparação ao osso cortical (LONG & RACK, 1998).....	14
TABELA 1.2 – Fosfatos de cálcio em sistemas biológicos (APARECIDA <i>et al.</i> , 2007).....	30
TABELA 1.3: Razão Ca/P das diversas fases de apatitas (APARECIDA <i>et al.</i> , 2007).....	31
TABELA 2.1: Composição da solução PBS - "phosphate buffered saline".....	44
TABELA 2.2: Solução utilizada para eletrodeposição de apatita (BAN <i>et al.</i> , 1997).....	44
TABELA 2.3: Composição da solução SBF (Simulated Body Fluid) utilizada (KOKUBO, 1996)	45
TABELA 3.1: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos a diferentes condições de eletrodeposição.....	55
TABELA 3.2: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético.....	59
TABELA 3.3: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético em diferentes tempos de imersão, após o tratamento químico alcalino.....	64
TABELA 3.4: Porcentagens dos elementos presentes na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr após o pré-tratamento químico com HF em diferentes tempos, obtidos por EDS.....	76
TABELA 3.5: Porcentagem de elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre os óxidos crescido por MAO a distintos potenciais.....	95
TABELA 3.6: Porcentagem de elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos por eletrodeposição (a -13 e -15 mA cm ⁻²), sobre os óxidos crescidos por MAO a 240, 270 e 300 V e potenciodinamicamente até 8 V.....	112
TABELA 3.7: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.....	138

TABELA 3.8: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.....	155
TABELA 3.9: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.....	176

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estruturas cristalinas para o titânio; posições dos átomos indicados pela localização das esferas.....	12
FIGURA 1.2: Diagrama de fase estimado do Ti-Nb para 13% em massa de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr (DAVIDSON <i>et al.</i> , 1994).....	15
FIGURA 1.3: Processos de eletrodo na oxidação por micro-arco em solução aquosa (YEROKHIN <i>et al.</i> , 1999).....	25
FIGURA 1.4: Diagramas de corrente-voltagem para dois tipos de processo de oxidação por micro-arco: fenômenos de descarga ocorrem (a) próximo ao eletrodo e (b) no filme formado sobre o eletrodo (YEROKHIN <i>et al.</i> , 1999).....	26
FIGURA 1.5: Representação da estrutura da hidroxiapatita (KAY <i>et al.</i> , 1964).....	29
FIGURA 2.1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada, em cuja tampa encontram-se adaptadores para os eletrodos de trabalho (ET), contra eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER).....	39
FIGURA 2.2 – Célula de vidro, com compartimento de Teflon® para o eletrodo de trabalho, utilizada nas medidas de impedância eletroquímica.....	44
FIGURA 2.3 – Desenho esquemático do eletrodo de referência (Eletrodo de Calomelanos Saturado - ECS).....	41
FIGURA 2.4 – Desenho esquemático do contra-eletrodo de platina utilizado nas medidas voltamétricas e de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	41
FIGURA 2.5 – Desenho esquemático do eletrodo de trabalho.....	43
FIGURA 3.1: Massa de hidroxiapatita em função do tempo de eletrodeposição, para duas densidades de corrente e três temperaturas (resultados obtidos em triplicatas).....	51
FIGURA 3.2: Micrografias de MEV das apatitas eletrodepositadas sobre Ti-13Nb-13Zr por 60 min, a -13 mA cm^{-2} e -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas. Aumento de 10000x.....	53
FIGURA 3.3: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com	

apatita por eletrodeposição, obtidos em diferentes condições.....	54
FIGURA 3.4: Difractogramas de raios X das apatitas formadas sobre Ti-13Nb-13Zr por eletrodeposição: (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2}	55
FIGURA 3.5: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier dos revestimentos de apatita obtidos por eletrodeposição.....	56
FIGURA 3.6: Micrografias de MEV da apatita depositada pelo método biomimético sobre a liga Ti-13Nb-13Zr: (a) 7 dias; (b) 14 dias e (c) 21 dias.....	58
FIGURA 3.7: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético: (a) 7 dias; (b) 14 dias e (c) 21 dias.....	59
FIGURA 3.8: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr: (a) antes e (b) após pré-tratamento químico com $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$	60
FIGURA 3.9: Micrografias de MEV da apatita depositada pelo método biomimético sobre a liga Ti-13Nb-13Zr por 7, 14, 21 e 28 dias, após o tratamento alcalino. Aumentos: 250, 1000 e 2000 x.....	62
FIGURA 3.10: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético, após o tratamento alcalino: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	64
FIGURA 3.11: Difractogramas de raios X das apatitas formadas sobre Ti-13Nb-13Zr utilizando o método biomimético, após o tratamento químico alcalino.....	66
FIGURA 3.12: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético, após o tratamento químico alcalino: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	67
FIGURA 3.13: Curva potencial <i>vs.</i> tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a diferentes densidades de correntes.....	69
FIGURA 3. 14: Curva cronoamperométrica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a potenciais inferiores ao potencial de ruptura.....	71
FIGURA 3.15: Curva cronoamperométrica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a potenciais superiores ao potencial de ruptura.....	71
FIGURA 3.16: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, durante 60 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.....	73

FIGURA 3.17: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr após ataque químico com HF 5 % em diferentes tempos: (a) sem ataque (b) 30; (c) 60; (d) 90; (e) 120 e (f) 180 s.....	75
FIGURA 3.18: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, após o tratamento químico com HF 5 % por 30 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.....	77
FIGURA 3.19: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, após o tratamento químico com HF 5 % por 90 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.....	78
FIGURA 3.20: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato após o tratamento químico com HF 5 % por 180 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.....	79
FIGURA 3. 21: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, a diferentes tempos de anodização e potenciais. a 240 V: (a) 60 s, (b) 300 s, (c) 600 s; a 270 V: (d) 60 s, (e) 300 s, (f) 600 s; a 300 V: (g) 60 s, (h) 300 s, (i) 600 s.....	81
FIGURA 3.22: Voltametria cíclica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato (pH 5), a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	83
FIGURA 3.23: Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8,0 V em solução de tampão fosfato.....	84
FIGURA 3.24: Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8,0 V em solução de tampão fosfato, seguido de pré-tratamento químico com solução de NaOH 5 mol L^{-1}	85
FIGURA 3.25: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	87
FIGURA 3.26: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	88
FIGURA 3.27: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada	

biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	89
FIGURA 3.28: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	91
FIGURA 3.29: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	92
FIGURA 3.30: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	93
FIGURA 3.31: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	93
FIGURA 3.32: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.....	94
FIGURA 3.33: Difratoformas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 240 V.....	97
FIGURA 3.34: Difratoformas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 270 V.....	97
FIGURA 3.35: Difratoformas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 300 V.....	98
FIGURA 3.36: Difratoformas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido potenciodinamicamente até 8 V....	98
FIGURA 3.37: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$	100
FIGURA 3.38: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-	

13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	101
FIGURA 3.39: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	102
FIGURA 3.40: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	103
FIGURA 3.41: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	104
FIGURA 3.42: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	105
FIGURA 3.43: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	106
FIGURA 3.44: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	107
FIGURA 3.45: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	109
FIGURA 3.46: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-	

13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	109
FIGURA 3.47: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	110
FIGURA 3.48: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	110
FIGURA 3.49: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	110
FIGURA 3.50: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	111
FIGURA 3.51: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	111
FIGURA 3.52: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm ⁻² a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	111
FIGURA 3.53: Difrátogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm ⁻² e (b) -15 mA cm ⁻² sobre o óxido crescido por MAO a 240 V.....	113
FIGURA 3.54: Difrátogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm ⁻² e (b) -15 mA cm ⁻² sobre o óxido crescido por MAO a 270 V.....	114
FIGURA 3.55: Difrátogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm ⁻² e (b) -15 mA cm ⁻² sobre o óxido crescido por MAO a 300 V.....	114

FIGURA 3.56: Difratogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm ⁻² e (b) -15 mA cm ⁻² sobre o óxido crescido potenciodinamicamente até 8 V.....	115
FIGURA 3.57: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.....	118
FIGURA 3.58: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural, após 42 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	121
FIGURA 3.59: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/óxido natural/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.....	122
FIGURA 3.60: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural e HA obtida pelo método biomimético, após 42 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	124
FIGURA 3.61: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural e HA obtida por eletrodeposição, após 49 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	125
FIGURA 3.62: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/óxido natural/HA/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.....	126
FIGURA 3.63: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido barreira com e sem recobrimento de HA após 7 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.	127
FIGURA 3.64: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural na ausência ou presença da camada de HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA _{bio} e (c) liga/ox. natural/HA _{eletro}	130
FIGURA 3.65: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural na ausência ou presença da camada de HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA _{bio} e (c) liga/ox. natural/HA _{eletro}	132
FIGURA 3.66: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural/HA _{bio} e (b) liga/ox. natural/HA _{eletro}	134
FIGURA 3.67: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por	

seu óxido natural e HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas:	
(a) liga/ox. natural/HA _{bio} e (b) liga/ox. natural/HA _{eletro}	134
FIGURA 3.68: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA _{bio} e (c) liga/ox. natural/HA _{eletro}	137
FIGURA 3.69: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA _{bio} e (c) liga/ox. natural/HA _{eletro}	138
FIGURA 3.70: Difratoogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. natural; liga/ox. natural/HA _{bio} e liga/ox. natural/HA _{eletro}	139
FIGURA 3.71: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.	141
FIGURA 3.72: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V, após 21 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	142
FIGURA 3.73: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V e HA obtida pelo método biomimético, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	143
FIGURA 3.74: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V e HA obtida por eletrodeposição, após 1 dia a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.	144
FIGURA 3.75: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V com e sem recobrimento de HA após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	145
FIGURA 3.76: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	147
FIGURA 3.77: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	149

FIGURA 3.78: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (b) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	151
FIGURA 3.79: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (b) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	152
FIGURA 3.80: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	154
FIGURA 3.81: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	155
FIGURA 3.82: Difrátogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. 8 V; liga/ox. 8 V/HA _{bio} e liga/ox. 8 V/HA _{eletro}	156
FIGURA 3.83: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido a 300 V, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.....	158
FIGURA 3.84: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	159
FIGURA 3.85: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V e HA obtida pelo método biomimético, após 49 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	160
FIGURA 3.86: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V e HA obtida por eletrodeposição, após 21 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.....	161
FIGURA 3.87: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/camada compacta/camada porosa/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.....	162
FIGURA 3.88: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/camada compacta/camada porosa/HA/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.....	162

FIGURA 3.89: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V com e sem recobrimento de HA, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode); (b) Nyquist.....	163
FIGURA 3.90: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	165
FIGURA 3.91: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	167
FIGURA 3.92: Valores de R_p obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	169
FIGURA 3.93: Valores de Q_p obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	170
FIGURA 3.94: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (b) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	172
FIGURA 3.95: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (b) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	173
FIGURA 3.96: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	175
FIGURA 3.97: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA _{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	176
FIGURA 3.98: Difratomogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. 300 V; liga/ox. 300 V/HA _{bio} e liga/ox. 300 V/HA _{eletro}	177

RESUMO

ESTUDOS DO CRESCIMENTO ANÓDICO DE ÓXIDOS E DA DEPOSIÇÃO DE APATITAS SOBRE A LIGA BIOCOMPATÍVEL Ti-13Nb-13Zr – Neste trabalho foram realizados estudos de crescimento anódico de óxidos que passivam a liga biocompatível Ti-13Zr-13Nb (m/m) e de formação de filmes de hidroxiapatita (HA) sobre esses óxidos. Os óxidos foram formados tanto potenciodinamicamente até 8 V (*vs.* ECS), quanto por oxidação por micro-arco (MAO) em soluções de tampão fosfato com pH 5, a temperatura ambiente, de forma a obter tanto filmes finos e compactos quanto filmes espessos e porosos, respectivamente. Os filmes bioativos de HA foram formados por deposição eletroquímica utilizando densidades de corrente catódicas, em soluções que contêm sais precursores de Ca e P, e pelo método biomimético em solução que simula o fluído fisiológico.

Os eletrodos metal/óxido e metal/óxido/HA foram submetidos a testes de estabilidade em função do tempo de imersão em eletrólito que simula o meio fisiológico, como a solução PBS. Os parâmetros eletroquímicos dos óxidos anódicos com e sem recobrimento de hidroxiapatita foram analisados através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) a intervalos constantes de tempo durante a imersão em solução PBS. Foram feitas também análises de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia de energia de raios X disperso (EDS) e de difratometria de raios X para os sistemas estudados, para caracterizar a morfologia, composição e estrutura dos filmes de óxido/HA antes e após o tempo de imersão em solução PBS. Os resultados indicaram que os óxidos formados por MAO são mais resistentes à corrosão em um meio contendo cloreto que os demais óxidos analisados, que os recobrimentos de HA obtidos por eletrodeposição apresentam maiores resistências à corrosão quando são formados sobre os óxidos compactos, e que os óxidos crescidos por MAO apresentam melhores resistências à corrosão quando recobertos por apatitas obtidas pelo método biomimético.

ABSTRACT

STUDIES OF ANODIC OXIDE GROWTH AND APATITE DEPOSITION

ON Ti-13Nb-13Zr BIOCOMPATIBLE ALLOY – Studies on the anodic

growth of oxide films passivating the biocompatible alloy Ti-13Nb-13Zr (m/m)

and the formation of hydroxyapatite (HA) films on these oxides were carried out

in this work. The oxides were grown either potentiodynamically up to 8 V (*vs.*

SCE) or by micro-arc oxidation (MAO) in phosphate buffer electrolyte of pH 5

at room temperature, in order to obtain both compact thin films and porous thick

films, respectively. The bioactive films of HA were formed by electrochemical

deposition using cathodic current density, in solutions containing salts of Ca and

P, and by biomimetic method in solutions simulating physiological fluid. The

metal/oxide and metal/oxide/HA electrodes were submitted to stability tests as a

function of the immersion time in an electrolyte simulating the physiological

medium as the PBS solution. The electrochemical parameters of the anodic

oxides, with and without the HA films, were analysed by means of

electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at constant time intervals during

the immersion in PBS solution. Analyses of scanning electron microscopy

(SEM), dispersive energy X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry

were also performed for all electrodes for morphological, compositional and

structural characterization of the oxide films/HA before and after the immersion

time in PBS solution. The results also revealed that the oxides formed by MAO

is the more corrosion resistant in a chloride-containing medium, the HA coating

obtained by electrodeposition presents higher corrosion resistance when formed

on the compact oxide, and the oxide obtained by MAO presents higher corrosion

resistance when the apatite coating is obtained by the biomimetic method.

SUMÁRIO

PRÓLOGO.....	01
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	03
1.1 – A importância de estudar novos biomateriais.....	04
1.2 – Ti e algumas de suas ligas.....	09
1.3 – Modificação de superfície.....	15
1.4 – Oxidação anódica.....	18
1.4.1 – Fundamentos da oxidação por micro-arco.....	24
1.5 – Materiais bioativos.....	27
1.6 - Técnicas de recobrimento com hidroxiapatita.....	32
CAPÍTULO 2 – MATERIAL E MÉTODOS.....	38
2.1– Eletrodos, células eletroquímicas e soluções.....	38
2.1.1 – Células eletroquímicas.....	38
2.1.2 – Eletrodos.....	40
2.1.3 – Soluções utilizadas.....	43
2.2 – Metodologia empregada para as caracterizações eletroquímicas.....	45
2.2.1 – Determinação do potencial de ruptura.....	45
2.2.2 - Crescimento de óxido por oxidação por micro-arco (MAO).....	45
2.2.3 - Crescimento de óxido por voltametria de varredura linear.....	46
2.2.4 - Eletrodeposição de apatita a diferentes temperaturas...	47

2.2.5 - Formação de apatita pelo método biomimético.....	47
2.2.6 – Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	48
2.2.7 – Difratometria de raios X (DRX).....	49
2.2.8 – Análises de superfície.....	49
2.3 – Caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr.....	49
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1 – Deposição de apatitas.....	50
3.1.1 – Eletrodeposição de fosfatos de cálcio.....	50
3.3.2 - Formação de apatita pelo método biomimético.....	57
3.2 – Crescimento de óxidos.....	68
3.2.1 - Crescimento anódico de filmes espessos.....	68
3.2.2 – Crescimento anódico de óxidos finos.....	82
3.3 – Sistema Óxido/Apatita.....	86
3.3.1 - Óxido/Apatita biomimética.....	86
3.3.2 - Óxido/Apatita eletrodepositada.....	99
3.4 – Estabilidade em meio fisiológico.....	116
3.4.1 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido natural.....	117
3.4.2 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido 8 V.....	140
3.4.3 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido 300 V.....	157
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES.....	178
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	182
ANEXO	

PRÓLOGO

Atualmente, existe uma necessidade de encontrar materiais confiáveis para o uso como biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas e de biocompatibilidade. O titânio e suas ligas são considerados ideais para aplicações *in vivo* por apresentarem excelente biocompatibilidade, além de possuírem baixo módulo de elasticidade (quando comparado com o de outras ligas) e alta resistência à corrosão. Como resultado, esses metais têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes ortopédicos, implantes dentários e dispositivos médicos. A liga Ti-6Al-4V ainda é a principal liga de titânio usada como biomaterial, mas devido a uma preocupação crescente sobre a toxicidade do alumínio e do vanádio novas ligas têm sido desenvolvidas sem a presença destes elementos, dentre as quais a liga Ti-13Nb-13Zr.

Apesar dos vários estudos de corrosão e formação de óxidos sobre os metais-válvula puros, ainda há poucos relatos de estudos sistemáticos para caracterizar o crescimento anódico dos óxidos, principalmente a potenciais elevados, bem como dos parâmetros de corrosão de suas ligas biocompatíveis. Além disso, a grande lacuna ainda existente na literatura com relação aos parâmetros elétricos desses óxidos deixa também um leque de opções a ser explorado.

Por outro lado, os revestimentos cerâmicos, em especial de hidroxiapatita (HA), sobre as ligas biocompatíveis já passivadas por seus óxidos têm sido propostos para conferir maior osseointegração desses materiais, mas pouco encontra-se relatado sobre a promissora liga Ti-13Zr-13Nb. Torna-se, portanto, interessante uma proposta de metodologia para tornar viável o recobrimento dessa liga com um filme de hidroxiapatita.

Assim sendo, os objetivos do presente trabalho foram estudar as melhores condições de crescimento dos filmes de óxidos anódicos e do recobrimento de filmes de hidroxiapatita (pelos métodos eletroquímicos e biomimético) sobre a liga Ti-13Nb-13Zr e fazer as caracterizações eletroquímica, estrutural, morfológica e elétrica dos sistemas: liga/óxido e liga/óxido/HA.

As melhores condições de formação anódica do óxido a altos e baixos potenciais foram investigadas com o intuito de se obter óxidos porosos, visando dar maior suporte para o recobrimento da apatita, e óxidos com menor porosidade para verificar a influência desse fator no processo de proteção contra corrosão. Além disso, o estudo da deposição de apatitas pelos métodos biomimético e eletroquímico foi realizado com o objetivo de obter camadas mais espessas desse biomaterial sobre os filmes de óxidos anódicos crescidos sobre a liga Ti-13Nb-13Zr e com características mais próximas à da hidroxiapatita biológica.

Para uma melhor apresentação e discussão dos resultados obtidos, esta tese está subdividida em:

Capítulo 1, onde é apresentada uma visão geral da literatura pertinente a aspectos de interesse da liga Ti-13Nb-13Zr, mecanismos de formação e ruptura de filmes de óxidos anódicos, além de uma apresentação da hidroxiapatita e mecanismos de deposição desta sobre metais;

Capítulo 2, onde são descritos o material e as metodologias utilizadas nas diferentes etapas deste trabalho;

Capítulo 3, que contém os resultados obtidos, apresentados na forma de gráficos, tabelas, difratogramas e micrografias, além da interpretação e discussões dos mesmos;

Capítulo 4, que resume as principais conclusões obtidas nesta pesquisa; e

Capítulo 5, onde são listadas as referências bibliográficas utilizadas nesta tese.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Metais-válvula, como por exemplo, Zr, Ti, Nb, W, Ta e suas ligas, apresentam alta resistência à corrosão em ambientes de elevada corrosividade, principalmente os de natureza oxidante ou contendo cloretos. Assim, apesar de algumas das ligas desses metais terem sido originalmente desenvolvidas para a fabricação de componentes do núcleo de reatores nucleares ou para aplicações aeroespaciais, seu uso foi ampliado para outras áreas, entre elas a biomédica. Isto possibilitou que ocorressem progressos rápidos e significativos nas áreas de instrumentação médica e de implantes cirúrgicos (LAING, 1973; METALS HANDBOOK, 1987; WILLIAMS, 1990; DAVIES *et al.*, 1990; WANG, 1996; YANG *et al.*, 2006; NAVARRO *et al.*, 2008).

Como material, o titânio e algumas de suas ligas têm sido bastante pesquisados e testados em numerosas situações nas áreas odontológica e médica (METALS HANDBOOK, 1987; WANG, 1996; YANG *et al.*, 2006; NAVARRO *et al.*, 2008).

No caso de implantes cirúrgicos, um aspecto de extrema importância a considerar é a osseointegração (contato direto entre o osso e um implante sem a intervenção de um tecido fibroso) dos materiais implantados. Por isso, a fixação biológica de próteses usando recobrimentos de fosfato de cálcio “bioativo” tem recebido bastante atenção nas últimas décadas (SHIRKHAZADEH, 1991; HAN *et al.*,

Introdução

1999; PIVETEAU *et al.*, 1999, 2000; MANSO *et al.*, 2000; HOU *et al.*, 2001). Desses recobrimentos, a hidroxiapatita – HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é a que tem sido mais investigada, por apresentar propriedades semelhantes às do osso natural (SHIRKHAZADEH, 1995; VOGELY *et al.*, 2000; CAVALLI *et al.*, 2001; RIZZI *et al.*, 2002; DUARTE *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2000; RODRIGUES *et al.*, 2009). Na realidade, a aderência da camada de HA à liga biocompatível depende, entre outros fatores, da natureza e porosidade do óxido que a recobre (KOKUBO *et al.*, 1999); por isso torna-se interessante aliar os estudos do crescimento desses óxidos aos da deposição da hidroxiapatita sobre eles.

Portanto, os métodos de formação de óxidos e de deposição de camadas de fosfato de cálcio visam à modificação da superfície do titânio e de suas ligas, aliando as propriedades do material bioinerte (substrato) com a bioatividade dos fosfatos de cálcio, para, assim, melhorar o processo de osseointegração (KURELLA & DAHOTRE, 2005).

1. 1 – A importância de estudar novos biomateriais

“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 período de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente e onde a coexistência não desencadeie reações adversas ou incontroláveis no organismo” (WILLIAMS, 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

Introdução

são novos materiais no sentido estrito da palavra; são materiais dos quais se utilizam novas propriedades obtidas mediante diferentes composições químicas ou processos de fabricação.

Há mais de um século muitos pesquisadores vêm dedicando esforços para encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição dos tecidos ósseos no corpo humano. Em uma fase inicial, a procura de tais materiais se deu através da utilização de materiais de origem biológica, como no caso dos enxertos e dos transplantes, os quais são classificados como autógenos (onde o doador é o próprio receptor), alógenos (onde o doador e o receptor são da mesma espécie) e xenógenos (onde o doador é de origem animal). Devido às desvantagens desses materiais e também ao grande desenvolvimento científico e tecnológico, muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de dispor de materiais de origem sintética com características adequadas que permitam diminuir e em alguns casos eliminar o uso de materiais de origem biológica.

Desde o século XVI, os materiais metálicos têm sido investigados visando a sua aplicação como implante. Metais nobres como o ouro, a prata e a platina foram testados inicialmente e logo descartados em função de suas propriedades mecânicas não serem adequadas. Os materiais metálicos de uso comum na atualidade para implantação ortopédica abrangem três grupos: os aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto e as ligas a base de titânio. Dentre estes três grupos, os biomateriais mais utilizados são os aços inoxidáveis; entretanto, os materiais a base de titânio são os que apresentam melhores resultados em termos de propriedades mecânicas, biológicas e de resistência à corrosão.

Atualmente, existe uma necessidade de encontrar materiais confiáveis para o uso como biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas. Com isso, procuram-se metais e ligas com excelente biocompatibilidade, passividade química extrema e propriedades para um bom

Introdução

comportamento em longo prazo (WILLIAMS, 1990; DAVIES *et al.*, 1990; WANG, 1996; YANG *et al.*, 2006). O principal objetivo do uso de implantes é a restauração de funções dos tecidos naturais e órgãos do corpo humano.

Apesar do comportamento satisfatório do titânio, sua aplicação foi ampliada através do desenvolvimento de ligas que conferem propriedades específicas para seu emprego como biomateriais. Assim, são introduzidos no titânio elementos que sejam biocompatíveis e que podem ser classificados como alfa ou beta estabilizadores, com o propósito de se obter ligas com propriedades mecânicas e químicas adequadas, tais como resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão.

Entende-se como biocompatibilidade a capacidade de um material de apresentar, em uma aplicação específica, uma resposta apropriada do organismo receptor (WILLIAMS, 1987). De acordo com a resposta biológica induzida no organismo, os materiais biocompatíveis podem ser classificados em bioinertes e/ou biotoleráveis, bioativos e biorreabsorvíveis, dependendo da natureza de sua interação com os tecidos vivos (VALLET-REGÍ, 1997).

A utilização de implantes tem aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da vida média da população e ao aumento nos índices de acidentes com veículos automotores e de trabalho. Segundo dados do SUS, em 2004 foram gastos cerca de R\$ 103 milhões com implantes ortopédicos (incluindo implantes tipo síntese, coluna, fixadores, próteses e cerâmicas), sendo que deste total R\$ 38 milhões foram gastos apenas com a compra de órteses e próteses, valor 13,5 % maior do que o gasto em 2003 e 33 % maior do que o gasto em 2002 (DATASUS, 2005). Além do impacto financeiro, as próteses contribuem para as altas taxas de mortalidade e agravos, grande números de cirurgias de revisão e dias de internação, além dos impactos negativos na qualidade de vida dos pacientes.

Introdução

É crescente o número de casos de implantação de próteses que visam reparar ou substituir o tecido ósseo danificado. Cerca de 200 mil pessoas vivem em cadeiras de rodas por falta de um implante ortopédico no Brasil. Muitas outras podem estar definitivamente imobilizadas por terem implantado próteses de má qualidade. Os dados são da Associação Brasileira de Importadores e Distribuidores de Implantes (Abraidi), que representa 164 empresas fabricantes, importadoras e distribuidoras de produtos de Ortopedia. Segundo o INTO (Instituto Nacional de Traumatologia-Ortopedia), vinculado ao Ministério da Saúde (MS), dez mil pacientes aguardam um implante ortopédico. As cirurgias ortopédicas são consideradas procedimentos de alta complexidade pelo MS, que gastou com esse tipo de cirurgia apenas 5% do orçamento de R\$ 12 bilhões destinados a gastos com Ortopedia, o equivalente a R\$ 645 milhões (dados de 2003). Devido a esta realidade e procurando garantir a qualidade de vida destes pacientes, com uma longevidade funcional das próteses, inúmeras pesquisas têm sido realizadas com o intuito de melhorar a fabricação dos implantes e sua interação como o organismo vivo, levando em conta fatores como: biomecânica, biocompatibilidade, osseointegração, entre outros. Dentre estes fatores, a osseointegração é um dos mais importantes após a implantação de uma prótese, para a obtenção do sucesso clínico. A osseointegração se caracteriza pelo crescimento e adesão do tecido ósseo à prótese.

Na osseointegração ocorre uma conexão direta e funcional do osso, estruturado e vivo, com a superfície de um implante, submetido à carga funcional, sem a interposição de tecido fibroso (BRANEMARK, 1985). A hidroxiapatita é considerada um material osseocondutor por acelerar a formação de osso novo ao redor do implante e, com isso, reduzir o tempo de cicatrização, diminuindo, conseqüentemente, o tempo total de tratamento (DUCHEYNE E KOHN, 1992).

Dentre as propriedades de um biomaterial, a biocompatibilidade e a biofuncionabilidade são imprescindíveis. Um material, que usado em aplicações

Introdução

específicas desenvolve respostas teciduais adequadas no sistema hospedeiro, caracteriza-se como biocompatível; ele não tem de ser absolutamente inerte ou inócuo como acreditava-se anteriormente. Já a biofuncionabilidade caracteriza-se por desempenhar funções desejadas pelo tempo necessário, dadas as suas propriedades mecânicas, químicas, ópticas, elétricas, entre outras (WILLIAMS, 1987).

A biocompatibilidade de um material se refere à compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual ele deve permanecer. Infelizmente, o número de variáveis que afetam essa característica é enorme, o que torna bastante difícil a sua definição e medida. Como a biocompatibilidade depende das interações entre o implante e os tecidos adjacentes e vários fatores podem variar de um indivíduo para o outro, e mesmo de uma região para outra do corpo de um mesmo indivíduo, pode-se perceber que não se pode afirmar, de uma maneira genérica, que um determinado material é biocompatível. Alguns efeitos de materiais incompatíveis incluem: interferência no tecido normal crescido próximo ao implante, interferência de reações sistêmicas no corpo humano e transporte e depósito de íons metálicos (advindos do processo de corrosão) nos tecidos adjacentes.

A biocompatibilidade dos implantes metálicos é de considerável preocupação porque eles podem sofrer corrosão no ambiente hostil do corpo. A consequência da corrosão é a perda de material, o que vai enfraquecer o implante, com alta probabilidade dos produtos de corrosão difundirem para os tecidos resultando em efeitos indesejados. Os produtos da corrosão, no local do implante, podem causar mudanças na histologia (estrutura microscópica normal de tecidos) do tecido tanto por efeitos tóxicos diretos quanto por uma hipersensibilidade local. Níquel, cobalto e cromo, tanto na forma elementar quanto combinada, são conhecidos como causadores de alergias. Essa resposta biológica contrária do

Introdução

tecido nas proximidades do implante pode, por exemplo, causar a perda de parte de uma articulação implantada e ocasionar uma cirurgia de revisão (RECLARU *et al.*, 2001). Por essas e outras razões, os materiais para implante precisam ter uma boa resistência à corrosão.

Um dos campos mais promissores associado aos biomateriais refere-se à aplicação dos mesmos em próteses ortopédicas. Os implantes ortopédicos permanentes são empregados em casos em que partes do corpo danificadas necessitam ser reparadas, o que é feito com dispositivos implantados de maneira permanente. Exemplos de implantes permanentes são os que envolvem articulações de joelho, de ombro, de cotovelo, etc. Por outro lado, as próteses temporárias são implantadas com o objetivo de estabilizar fraturas ósseas e são mantidas no corpo até que o processo natural de recuperação do osso seja finalizado. Podem ser: placas, aplicadas em regiões onde existe fragmentação óssea e submetidas a esforços mecânicos; parafusos, utilizados para fixar placas a ossos; fios, empregados na fixação de pequenos fragmentos ósseos; e pinos, usados para restaurar fraturas de ossos de grandes dimensões.

1.2 – Ti e algumas de suas ligas

Vários aspectos de corrosão são considerados na determinação da biocompatibilidade de materiais de implantes, pois a corrosão dos mesmos causa a liberação de íons metálicos para o corpo humano (WANG, 1996; METALS HANDBOOK, 1987). Alguns pacientes podem ser alérgicos a esses íons, havendo evidências de que alguns materiais usados em implantes ortopédicos, como aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, produzem quantidades mínimas de produtos de corrosão responsáveis por reações alérgicas (WILLIAMS, 1990; WANG, 1996; METALS HANDBOOK, 1987). A maioria dos casos de alergia envolve estas ligas, que

Introdução

possuem em comum os elementos cobalto, níquel e cromo, que provocam hipersensibilidade. Por outro lado, cabe destacar que o titânio e a maioria de suas ligas não causam qualquer hipersensibilidade.

No caso de implantes, o processo de corrosão de metais é crítico, pois, além de introduzir íons adicionais no corpo humano que podem provocar reações indesejáveis, pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica dos implantes. A velocidade desse processo de corrosão depende basicamente da composição, pH e outras características do meio. Quando o material usado no implante possui tendência a formar óxidos superficiais estáveis, como é o caso do titânio e de outros metais-válvula, essa velocidade de corrosão é muito lenta. Os tipos de corrosão mais comuns às ligas utilizadas em implantes são: por pites, frestas, fadiga, e sob tensão.

O titânio é considerado um dos metais mais ideais para aplicações *in vivo* por causa da sua excelente biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão. Assim, titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes ortopédicos, implantes dentários e dispositivos médicos (LONG & RACK, 1998).

O titânio possui boa resistência à corrosão sob tensão, propriedades mecânicas adequadas, biocompatibilidade e boa resistência à fadiga, mesmo quando imerso em solução salina. Permite o crescimento do osso na sua interface, com preenchimento de poros e rugosidades introduzidos durante a fabricação. Quando imerso em fluídos do corpo humano, o titânio tem resistência à corrosão superior à do aço inoxidável.

Considerando que a formação da camada de óxido de titânio é termodinamicamente favorável e muito rápida, a alta biocompatibilidade do titânio está associada às propriedades dos seus óxidos superficiais. Mesmo quando a camada de óxido é removida, ao ar ou em meio aquoso a temperatura ambiente,

Introdução

uma nova camada de óxido é formada em alguns segundos. Os óxidos possuem estequiometria variada: TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 . O TiO_2 é o mais importante, o qual pode apresentar estruturas cristalinas diferentes. A camada de TiO_2 apresenta elevada aderência ao metal base, elevada resistência à corrosão e elevada constante dielétrica. Esta última propriedade exerce grande influência na formação do osso na interface com o implante, pois resulta em forças de van der Waals maiores que a de outros óxidos, característica importante em interfaces bioquímicas.

Um dos materiais mais utilizados na confecção de próteses para implantes ortopédicos é a liga Ti-6Al-4V. Entretanto, estudos realizados recentemente mostraram que a presença de vanádio nessa liga pode ser prejudicial ao corpo humano. A dissolução de Al e V observada em ensaios de desgaste em meio fisiológico traz alguma restrição ao uso dessa liga (KHAN *et al.*, 1999). Tendo em vista que os íons de Al e V apresentam toxicidade a partir de uma concentração igual ou superior a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, e que a ocorrência do mal de Alzheimer tem sido associada à presença do Al, novas ligas de Ti sem adição desses elementos vêm sendo desenvolvidas para aplicação como implantes médicos (ZARDIACKAS *et al.*, 1996). Outra desvantagem dessa liga é o seu módulo de elasticidade relativamente alto (110 GPa) comparado ao do osso (10 – 40 GPa). Esta diferença promove uma barreira de tensão, ou seja, a transferência de tensão é insuficiente, comprometendo a fixação do implante e podendo levar à perda do dispositivo, exigindo uma revisão cirúrgica.

Dentre os novos materiais desenvolvidos destaca-se a liga Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β (MISHRA, 1996). O titânio puro pode existir em duas formas diferentes: a) cúbica de corpo centrado (fase β), acima de 882° C , e b) hexagonal compacta (fase α), abaixo desta temperatura (vide Fig. 1.1). A adição de elementos de liga visa basicamente a manutenção da fase α ou β . A adição de elementos de liga faz com que a fase beta, de alta temperatura, seja retida parcial ou totalmente, à

Introdução

temperatura ambiente; assim o equilíbrio de fases a temperaturas elevadas também pode ser controlado. Se uma liga é aquecida a uma temperatura elevada, pode-se obter diferentes tipos de microestruturas a temperatura ambiente, conforme o tipo de resfriamento usado.

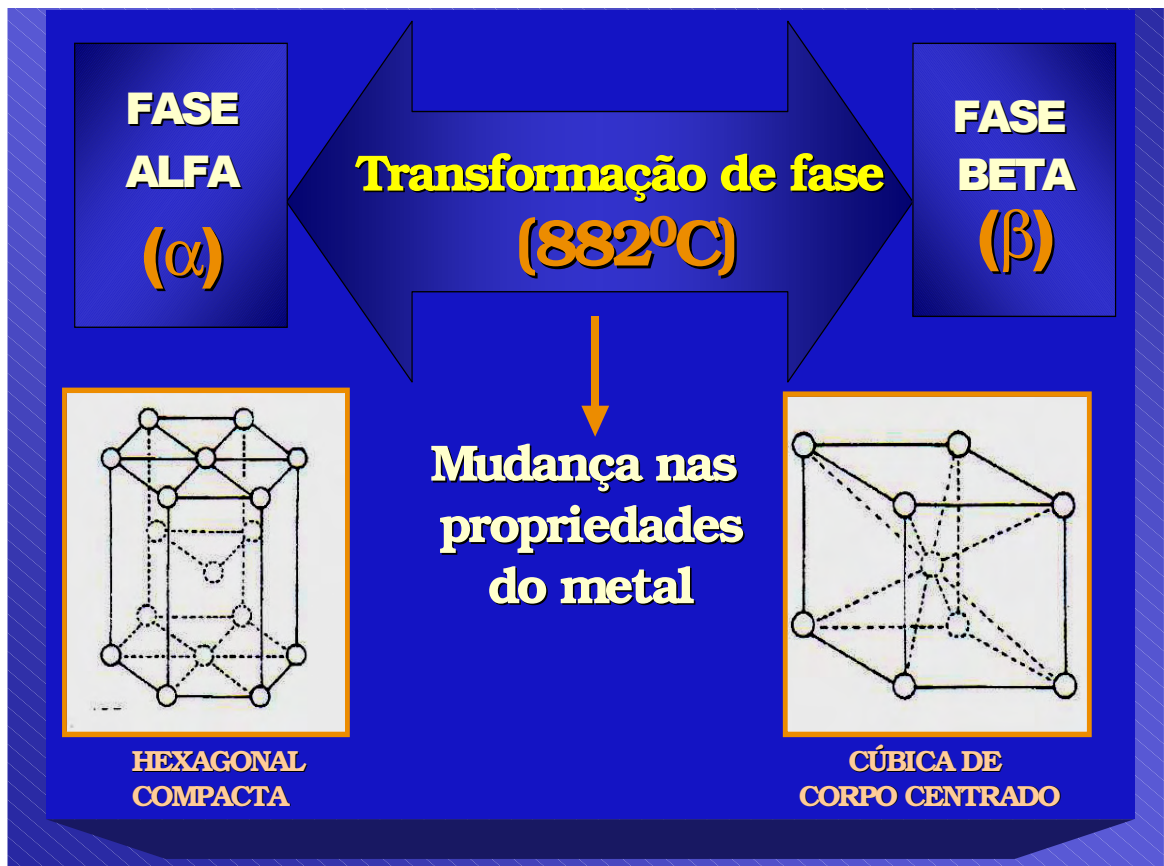


FIGURA 1.1: Estruturas cristalinas para o titânio; posições dos átomos indicados pela localização das esferas.

A liga à temperatura ambiente pode ter estruturas só alfa, só beta ou mistura de alfa e beta, além de fases oriundas de elementos de baixa solubilidade como carbonetos e hidretos, por exemplo. As propriedades mecânicas desejadas nas ligas de titânio vão depender da relação quantitativa e qualitativa dessas fases.

Introdução

Sabe-se que as propriedades mecânicas estão associadas à microestrutura do material, sendo assim as ligas Ti- α exibem superior resistência à corrosão, mas sua aplicação como biomaterial é limitada por sua resistência mecânica relativamente baixa à temperatura ambiente. Por outro lado, as ligas Ti- $\alpha+\beta$ possuem valores de resistência mecânica mais elevados e suas propriedades dependem, além da proporção α/β , das condições de tratamentos térmicos ou processamentos termo-mecânicos (LONG, 1998; WEISS & SEMIATIN, 1998).

Dentre as ligas de Ti desenvolvidas para aplicação biomédica, nos últimos anos, destacam-se as ligas Ti- β , contendo elementos considerados não tóxicos (Mo, Zr, Nb, Ta e Fe). Essas ligas apresentam menores módulos de elasticidade, melhor usinabilidade e tenacidade à fratura que as ligas Ti- $\alpha+\beta$.

As ligas de Ti (α , $\alpha+\beta$ e β) utilizadas para aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas foram apresentadas por NIINOMI (1998), especialmente aquelas desenvolvidas com este objetivo. Dentre esses novos materiais desenvolvidos, a liga Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β (MISHRA *et al.*, 1993), destaca-se por apresentar em sua formulação três dos quatro elementos metálicos (somando-se o Ta) que atendem a todos os critérios de excelente biocompatibilidade (SELIGSON *et al.*, 1997), além de apresentar excelente resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade (SONG *et al.*, 1999), isto é, mais próximo ao do osso, quando comparada a outros materiais metálicos (ver Tabela 1.1)

Introdução

TABELA 1.1: Propriedades mecânicas das ligas ortopédicas para fins biomédicos em comparação ao osso cortical e ao titânio (LONG & RACK, 1998).

Especificação da liga	Microestrutura	Módulo de elasticidade E (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
Ti comercialmente puro	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	β/α	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	β/α	105	921	1024
Ti-13Nb-13Zr	α/β	82	1020	1020
Co-Cr-Mo	Austenítica cfc+hc	200-230	275-1585	600-1700
Aço inoxidável	Austenítica	200	170-750	465-950
Osso cortical	Compósito viscoelástico (hidroxiapatita + colágeno)	10-40	-	90-140

Nas ligas do sistema Ti-Nb-Zr, o Nb presente nesse sistema, um conhecido estabilizador da fase β , é responsável pela redução do módulo de elasticidade dessas ligas (SCHNEIDER, 2001; GEETHA *et al.*, 2004). Os estudos realizados por OKASAKI *et al.* (1993) mostraram que a adição de elementos estabilizadores da fase β (Nb e Ta) não causam uma alteração significativa no limite de resistência, no alongamento e na redução em área.

A Fig. 1.2 mostra o diagrama de fases estimado do sistema Ti-Nb-Zr para 13% em massa de Zr. Observa-se que a temperatura de equilíbrio (isto é, resfriamento lento no forno) da transição $\beta \rightarrow \alpha$ é de 735 °C para a liga Ti-13Nb-13Zr. Para condições de resfriamento mais rápido, ao ar, a temperatura de transição

Introdução

decrece para 575 °C. Quando o resfriamento é ainda mais rápido, em água, ocorre a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ que inicia em 550 °C (M_i) e termina em 485 °C (M_f), ocorrendo a transformação de Ti- β para a estrutura não estabilizada α' martensítica (hcp) com parâmetros de rede próximos aos da fase α (DAVIDSON *et al.*, 1994).

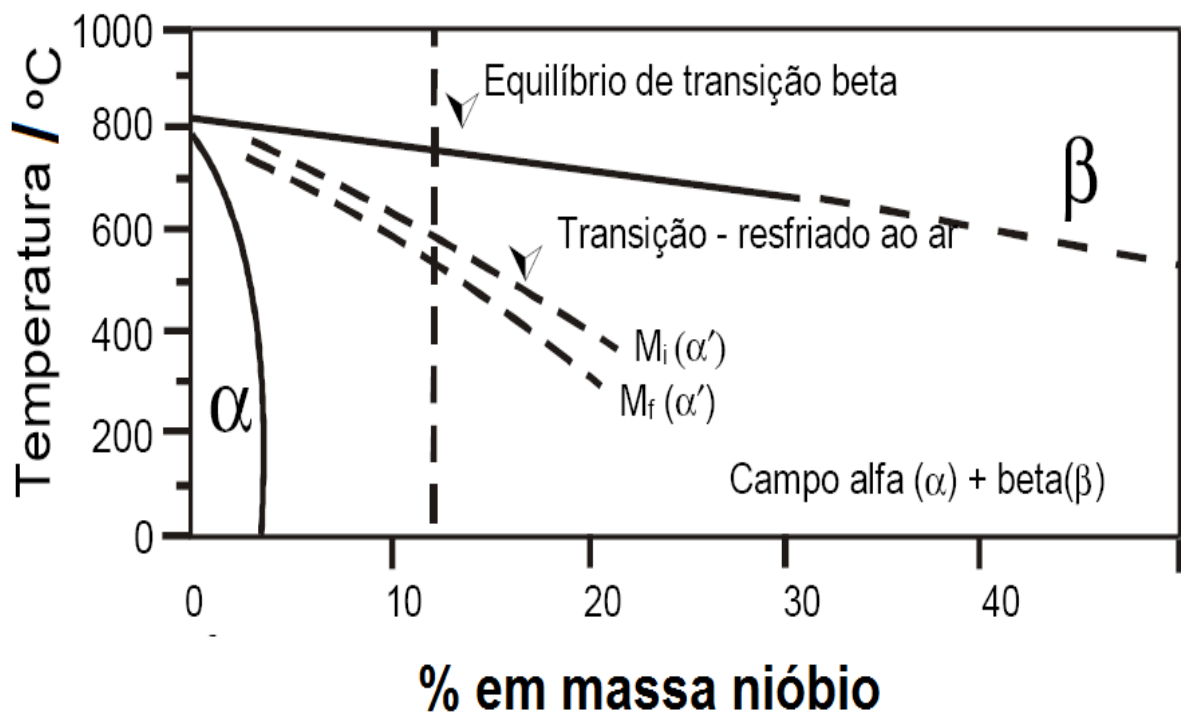


FIGURA 1.2: Diagrama de fase estimado da liga Ti-Nb para 13% em massa de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr (DAVIDSON *et al.*, 1994).

1.3 – Modificação de superfície

Como visto anteriormente, osseointegração refere-se ao contato direto entre o osso e um implante sem a intervenção de um tecido mole (tecido fibroso). Estudos mostram que, para ocorrer osseointegração efetiva do implante, a microtextura da superfície e a composição química têm papel fundamental

Introdução

(KURELLA & DAHOTRE, 2005; GEETHA *et al.*, 2009). Desta forma, a modificação da superfície do titânio e suas ligas visa aproveitar as propriedades do substrato, trabalhando a superfície para melhorar a osseointegração (KURELLA & DAHOTRE, 2005), e prover proteção contra o processo corrosivo que esses materiais podem sofrer no corpo humano.

Os métodos de modificação de superfície de implantes metálicos podem ser classificados em mecânicos, químicos e físico-químicos, de acordo com o mecanismo de formação da camada modificada (LIU *et al.*, 2004). Podem ter como objetivo: recobrir a superfície do implante metálico com outro material, geralmente um cerâmico (apatitas ou biovidros), ou modificar a superfície do próprio implante, química e/ou fisicamente (KURELLA & DAHOTRE, 2005; NAVARRO *et al.*, 2008).

Atualmente, em implantes para aplicações clínicas, os métodos de modificação mais comumente empregados são o jateamento da superfície e a deposição de HA por aspensão por plasma (NAVARRO *et al.*, 2008). As superfícies modificadas por estes métodos já foram bastante estudadas, tanto no aspecto biológico, interface implante/osso, crescimento celular (BOYAN *et al.*, 2001; ANSELME & BIGERELLE, 2006; MIRHOSSEINE *et al.*, 2007), quanto no aspecto mecânico, inclusive propriedades de fadiga do substrato (LEINENBACH & EIFLER, 2006; NIINOMI, 2007).

É necessário que o implante apresente uma estrutura superficial micromorfológica e condições de rugosidade, não só para assegurar a ancoragem mecânica do osso em sua superfície, mas também para propiciar e ativar a osseointegração.

Os tratamentos de modificação de superfície podem, entretanto, influenciar as propriedades de fadiga da liga empregada na fabricação do implante (LEINENBACH & EIFLER, 2006; NIINOMI, 2007), sendo que a principal preocupação

Introdução

relativa ao uso de implantes com superfície modificada é o efeito que a porosidade/rugosidade da superfície pode exercer sobre a vida em fadiga do implante (RYAN *et al.*, 2006).

O estudo e desenvolvimento de novos processos de modificação de superfície são bastante dinâmicos, e os processos desenvolvidos são numerosos (LIU *et al.*, 2004). Atualmente, os processos de modificação de superfície por laser e por oxidação eletroquímica, aplicados ao titânio e suas ligas, têm sido objeto de vários trabalhos, principalmente quanto à resposta biológica (CHEN *et al.*, 2009; KHOSROSHAHI *et al.*, 2007) e caracterização da camada modificada (KURELLA & DAHOTRE, 2005; LIU *et al.* 2004; KHOSROSHAHI *et al.*, 2007). Estes trabalhos mostram que esses dois processos são bastante promissores no que diz respeito à melhora da osseointegração e biocompatibilidade do titânio e suas ligas.

Portanto, com o intuito de acelerar ou melhorar a interação osso-implante, o implante do tipo endósseo costuma sofrer um tratamento superficial, que pode seguir caminhos distintos. Num caso pode-se optar por recobrir o titânio com cerâmicas bioativas, dentre as quais se destaca a hidroxiapatita (HA), que é um fosfato de cálcio com composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Dessa forma, o recobrimento do implante com HA ajuda a estabelecer uma ligação química com o osso, pelo menos, nos estágios iniciais da osseointegração (PRADO, 1999; VIDIGAL, 1999). A outra opção envolve a criação de rugosidade superficial, isto é, a produção de uma topografia que gere um mecanismo adicional de ancoragem mecânica do implante ao osso. Essa topografia pode ser criada por meio de jateamento com óxidos abrasivos, associado ou não a tratamentos químicos com soluções ácidas ou básicas (implantes de titânio não recobertos). Neste contexto, a modificação da superfície do biomaterial via oxidação anódica é de particular interesse neste trabalho e, portanto, será analisada com mais detalhes a seguir.

1.4 – Oxidação anódica

A biocompatibilidade de implantes metálicos está diretamente relacionada aos processos de corrosão que possam ocorrer *in vivo*. Como os estudos sobre o crescimento e as propriedades de óxidos anódicos por diferentes técnicas eletroquímicas estão diretamente relacionados à corrosão dos metais-válvula e suas ligas, tornaram-se motivo de preocupação de diversos autores (DI QUARTO *et al.*, 1984; LEACH & PEARSON, 1984; MEISTERJAHN *et al.*, 1987; NEWMARK & STIMMING, 1987; LEACH & PEARSON, 1988; PATRITO *et al.*, 1990; PATRITO & MACAGNO, 1994; BARDWELL & MCKUBRE, 1991; PATRITO & MACAGNO, 1993; BIAGGIO *et al.*, 1997; MARINO *et al.*, 2001, 2004, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2002, 2004, 2005, 2006a, 2006b; MORANT *et al.*, 2003; GÜLERYÜZ & CIMENOGLU, 2004; LAVOS-VALERETO *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2009). Por outro lado, modificações da superfície desses implantes metálicos podem contribuir para melhorar a biocompatibilidade (MACDONALD *et al.*, 2004; GÖTZ *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2009).

A modificação da superfície com os óxidos 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 bem controladas.

YANG *et al.* (2004) estudaram o tratamento superficial de titânio metálico via oxidação anódica, para modificar a estrutura e a bioatividade do Ti. A

Introdução

oxidação anódica foi feita em diferentes potenciais DC (90, 155 e 180 V) em solução de H₂SO₄ 1 M, e para outras concentrações da solução de H₂SO₄ (0,5 M e 3 M) no potencial de 155 V. Após a anodização, os filmes foram estudados por difração de raios X e MEV. Os resultados mostraram que a superfície do titânio foi recoberta por um filme poroso de TiO₂ na forma anatase e/ou rutilo, que são formas que induzem a formação da apatita.

Em geral, há poucos estudos sobre os filmes de óxidos crescidos anodicamente sobre as ligas biocompatíveis na região de potenciais superiores a 100 V. Nos casos desses óxidos crescidos a altos potenciais, geralmente o crescimento é feito impondo uma corrente constante (método galvanostático) ou um potencial constante (método potenciostático) ao eletrodo feito com a liga. No primeiro método, o aumento da espessura do óxido causa um aumento de potencial através do óxido. Como o potencial da célula aumenta linearmente com o tempo, entende-se que o campo elétrico através do filme permanece constante durante o processo, até o momento em que se atinge um potencial específico no qual começa a ruptura do óxido formado. Nestas condições, passa-se a observar oscilações no potencial, que podem estar acompanhadas por faíscas e desprendimento de oxigênio sobre o eletrodo. Esse potencial específico, chamado de “potencial de ruptura” (E_r), limita o crescimento do filme e seu valor depende da natureza do metal e/ou da composição e concentração do eletrólito usado. E_r também depende de outros fatores, como o método de tratamento da superfície e as suas condições topográficas (SATO, 1971; IKONOPISOV *et al.*, 1979; Mc ALEER & PETER, 1982).

A presença de defeitos no filme de óxido causa uma diminuição nos valores de E_r ; além disso, o valor da corrente aplicada, o tipo de camada formada e as tensões internas no óxido também podem antecipar o processo de ruptura. Assim, com a variação de E_r pode-se alterar a tensão interna natural de um óxido. As alterações dependem da rugosidade, de fenômenos de transferência de fase, de

Introdução

alterações cinéticas, da des/hidratação e da incorporação de íons no óxido. Por exemplo, a presença de cloreto no eletrólito induz à ruptura do óxido de Ti (SOUTO & BURSTEIN, 1996). Por isso, é muito difícil a identificação e o controle dos fatores que podem provocar a ruptura e, portanto, a caracterização de um só mecanismo de ruptura.

Na oxidação anódica do Ti em alta voltagem ($E > E_r$), a ocorrência de descargas elétricas (faíscas) origina superfícies oxidadas muito rugosas e porosas, sendo que este tipo de superfície aumenta o contato direto osso/implante. Por este método, com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão do substrato metálico, formam-se filmes espessos (mais de 1 μm) de óxido de Ti (ISHIZAWA & OGINO, 1995a). Óxidos formados a altas voltagens também têm sido investigados para a deposição de HA sobre a superfície de titânio (CHEN *et al.*, 2006).

Um modelo de ruptura mecânica de filmes de óxido foi primeiramente proposto por SATO (1971), que distingue as principais contribuições para as variações na tensão mecânica do óxido: tensão interfacial metal/filme; pressão de eletroestricção; variação na razão de Pilling-Bedworth ($V_m \text{ óxido}/V_m \text{ metal}$) e tensões locais causadas pela presença de íons “estranhos” aos do óxido. A ruptura elétrica dos filmes de óxidos anódicos ocorre quando os elétrons primários, que são ejetados na interface óxido/solução, são acelerados pela ação do alto campo elétrico no interior do filme fazendo com que os elétrons da banda de valência do óxido possam ser excitados para a banda de condução. Este processo com colisões e excitações de elétrons (conhecido como “avalanche de elétrons”) promove um aumento da densidade de corrente no interior do filme de óxido, levando à sua ruptura elétrica com emissão de faíscas (ALBELLA *et al.*, 1991).

IKONOPISOV *et al.* (1979) e DI QUARTO *et al.* (1984) desenvolveram modelos que explicam a dependência do potencial de ruptura elétrica com a densidade de corrente e com a concentração do eletrólito, respectivamente. Porém,

Introdução

as discussões sobre a etapa inicial para o processo de ruptura elétrica ainda estão abertas, ou seja, se a primeira etapa tem origem iônica ou eletrônica. A origem do processo de ruptura elétrica por meio de um processo iônico está baseada na suposição de que os elétrons primários responsáveis pela iniciação da ruptura elétrica são liberados das espécies provenientes do eletrólito incorporadas ao óxido durante o crescimento do filme (ALBELLA *et al.*, 1991). Por outro lado, Di Quarto *et al.* (1988), mantendo a base geral do modelo de Ikonopisov *et al.* (1979), propuseram que a origem do processo de ruptura elétrica é eletrônica, ou seja, elétrons são liberados pela reação de oxidação de grupos OH adsorvidos na superfície do óxido em contato com o eletrólito.

No modelo de ruptura eletrônica, o choque de elétrons na superfície do óxido será responsável pelo início do processo de avalanche de elétrons, cujo resultado é a destruição local do filme. Segundo Ikonopisov *et al.* (1979), a probabilidade deste processo ocorrer duas vezes no mesmo sítio (núcleo que dá origem ao poro) é muito baixa; isto ocorre porque logo após a ruptura local do filme, uma camada espessa de óxido é formada, diminuindo o valor do campo nessa região. Desta forma, o processo de ruptura varrerá toda a superfície e não proporcionará a formação de poros regulares.

O surgimento de faíscas, ou seja, a ruptura elétrica do filme de óxido durante a anodização de metais-válvula, tem sido um parâmetro importante para estabelecer um limite para a máxima voltagem aplicada e, portanto, para a espessura máxima obtida quando a presença de poros é indesejada (ALBELLA *et al.*, 1981). A estimativa da espessura destes filmes é importante para os estudos de corrosão, visto que a espessura está associada à resistência à corrosão quando expostos a eletrólitos que simulam o meio fisiológico (MARINO *et al.*, 2001).

WANG *et al.* (2004) utilizaram a oxidação anódica a altos potenciais para modificar a superfície de Ti, o qual, desde então, tem atraído bastante atenção.

Introdução

Quando o potencial é aumentado até certo ponto, forma-se um micro-arco como resultado da ruptura dielétrica da camada de TiO_2 . No momento em que a ruptura dielétrica ocorre, íons de Ti no metal 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 por micro-arco (microarc oxidation – MAO), ou 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. Tais técnicas de tratamentos de superfície podem ser usadas para produzir topografias específicas com composição química que promovam osseointegração.

Outra vantagem do processo de anodização por MAO é a possibilidade de incorporar íons de Ca e P na camada de óxido, através do controle da composição e da concentração do eletrólito (ISHIZAWA & OGINO, 1995a e 1995b). Os íons de Ca e P incorporados já foram cristalizados como hidroxiapatita ou outros fosfatos de cálcio por tratamento hidrotérmico (ISHIZAWA & OGINO, 1995b; ISHIZAWA *et al.*, 1997). A incorporação de grupos fosfato na camada de óxidos de titânio apresenta vantagens como tornar a superfície do implante carregada negativamente, o que provoca a acumulação eletrostática de cátions após a implantação. Além disto, estes grupos têm características estruturais e estereoquímicas semelhantes àquelas da fase de interesse para a nucleação, que neste caso é um fosfato de cálcio. Em geral, estes aspectos de reconhecimento de interfaces implante-tecidos vivos são considerados efetivos e conduzem à especificidade na nucleação de biominerais (ZHU *et al.*, 2004b).

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

Introdução

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 na superfície do titânio deva promover 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 de fósforo seguida pela oxidação do metal.

Foram investigadas a bioatividade e a resistência à corrosão do titânio depois da implantação de íons de fósforo seguido 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)

Estudos sobre as repostas biológicas de implantes de Ti demonstraram que o processo MAO é um dos melhores métodos de modificação de superfície de implantes (FINI *et al.*, 1999; SUL *et al.*, 2001; SUL, 2003). Ensaios 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 *et al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2004a; ZHU *et al.*, 2004b).

OH & JIN (2006) utilizaram a anodização potencioestática (20 V, 30 min) em meio ácido para obter uma superfície de óxido de titânio amorfo na forma

de tubos (cerca de 100 e 70 nm de diâmetros externo e interno, respectivamente), que foi tratada termicamente para a cristalização da anatase e em meio básico para formar titanato de sódio. Este material foi utilizado em estudos de biocompatibilidade com células osteoblásticas de camundongos 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 40% maior, comparado ao sobre superfície polida. Este resultado foi associado às características topológicas, aumento significativo da área e comprimento dos nanotubos (15 nm) para a penetração do fluido.

1.4.1 – Fundamentos da oxidação por micro-arco

A oxidação por micro-arco em solução aquosa é acompanhada por outros processos de eletrodo, que estão esquematizados na Fig. 1.3. Em particular, a liberação de oxigênio e/ou a oxidação do metal ocorrem na superfície do anodo, enquanto a liberação de hidrogênio e/ou redução de cátions podem ocorrer na superfície do catodo (YEROKHIN *et al.*, 1999).

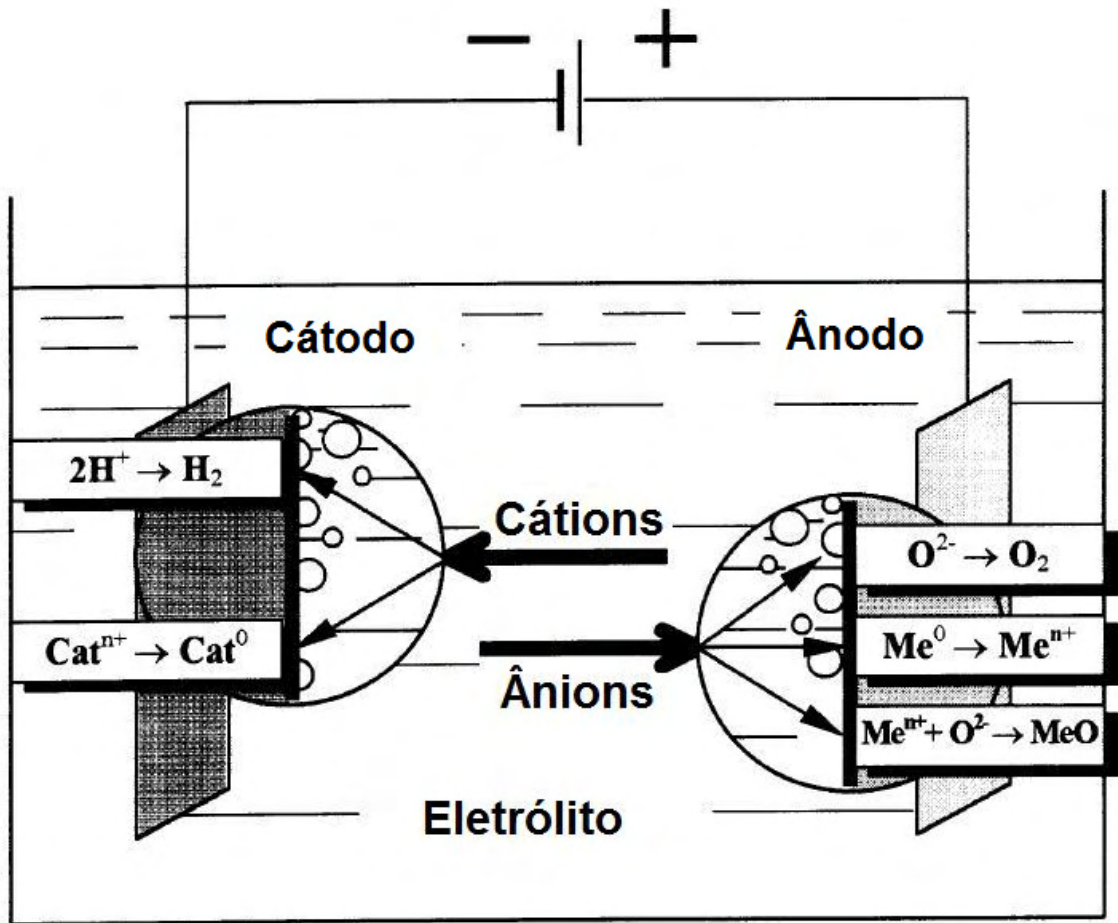


FIGURA 1.3: Processos de eletrodo na oxidação por micro-arco em solução aquosa (YEROKHIN *et al.*, 1999).

Os processos mencionados afetam a curva característica de corrente *vs.* voltagem do sistema eletroquímico (Fig. 1.4): a curva (a) representa o sistema metal/solução com liberação de gás tanto na superfície do anodo quanto na superfície do catodo; a curva (b) representa um sistema onde ocorre a formação do filme de óxido. Em voltagens relativamente baixas, a cinética do processo de eletrodo para ambos os sistemas varia de acordo com a lei de Ohm. Desse modo, um aumento na voltagem promove um aumento proporcional de corrente (região de $0-U_1$ na curva (a) e de $0-U_4$ na curva (b)). Todavia, a partir de certa voltagem crítica, o comportamento dos sistemas muda significativamente.

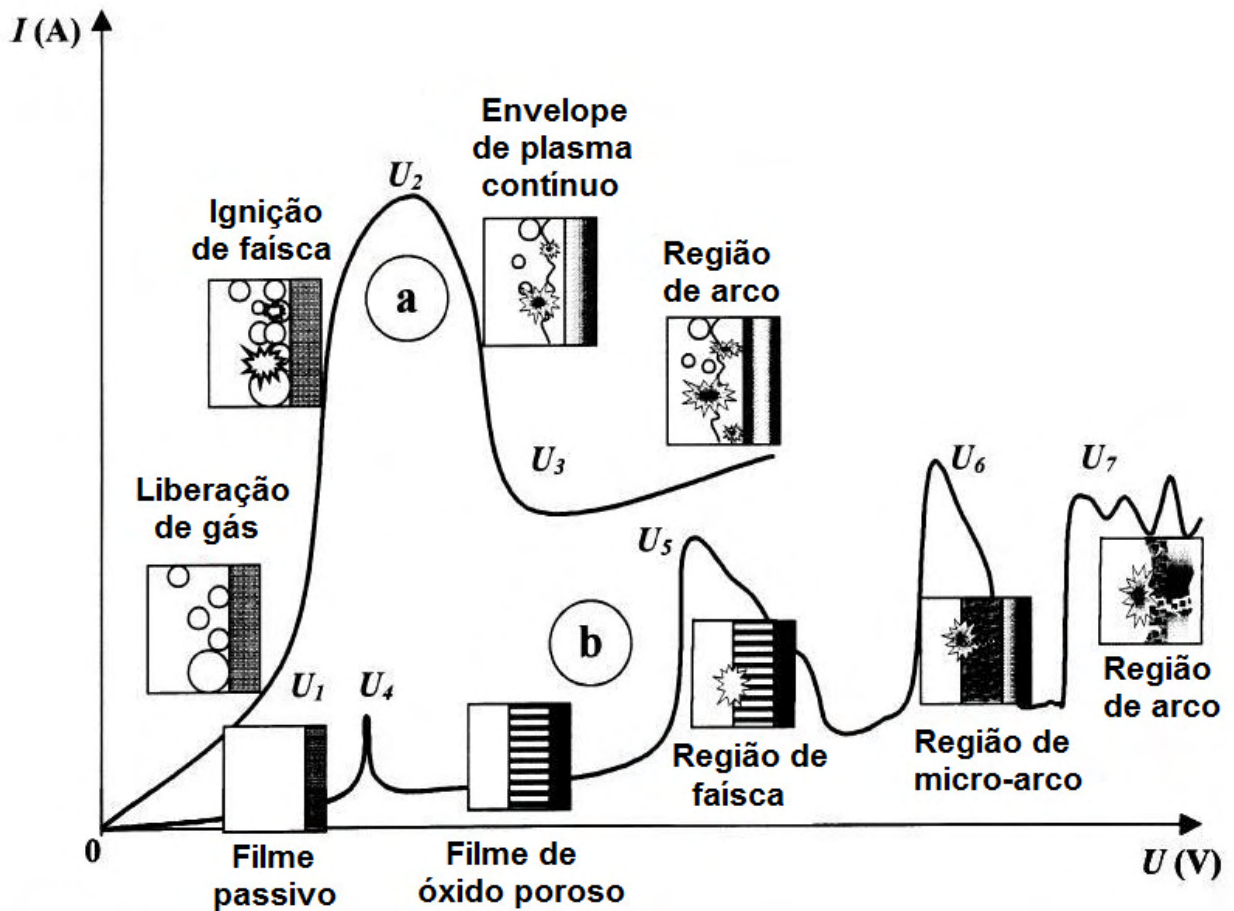


FIGURA 1.4: Diagramas de corrente-voltagem para dois tipos de processo de oxidação por micro-arco: fenômenos de descarga ocorrem (a) próximo ao eletrodo e (b) no filme formado sobre o eletrodo (YEROKHIN *et al.*, 1999).

Para o sistema (a) na região U_1 - U_2 , o aumento do potencial promove uma oscilação de corrente acompanhada por luminescência. O aumento da corrente é limitado por uma ação parcial de blindagem dos produtos de reação gasosos (O_2 e H_2) na superfície do eletrodo. Em áreas onde o eletrodo permanece em contato com a solução, todavia, a densidade de corrente continua a aumentar, causando um aumento local na temperatura (ebulição) do eletrólito adjacente ao eletrodo. Na progressão para o ponto U_2 o eletrodo é encoberto por um vapor gasoso contínuo e a voltagem, então, diminui. O campo elétrico nessa região atinge

Introdução

valores entre 10^6 e 10^8 V m⁻¹, o que é suficiente para iniciar o processo de ionização. O fenômeno de ionização aparece inicialmente como uma rápida descarga. Devido à estabilidade hidrodinâmica do vapor que recobre o eletrodo, na região entre U_2 - U_3 , a corrente cai e após o ponto U_3 , a discreta descarga se transforma em um intenso arco (YEROKHIN *et al.*, 1999).

O comportamento do sistema (b) é mais complicado. Inicialmente, o filme passivo previamente formado sofre dissolução até o ponto U_4 , o que corresponde ao potencial de corrosão do material. Então, na região de repassivação (U_4 - U_5) cresce um filme de óxido poroso, ocasionando uma queda na voltagem. No ponto U_5 , o forte campo elétrico através do óxido alcança um valor crítico após o qual o filme se rompe. Nesse caso, pequenas descargas elétricas luminescentes são observadas. No ponto U_6 , o mecanismo de ionização é suportado pelo início do processo de ionização térmica e descargas abundantes aparecem. Na região U_6 - U_7 ocorre a micro-descarga, ou seja, descargas de baixa energia e duração, conhecidas como micro-arcos. Devido a esses micro-arcos, o filme se funde gradualmente e incorpora espécies contidas no eletrólito. Após o ponto U_7 , as descargas em micro-arco ocorrem por toda parte do filme, podendo penetrar até o substrato e as descargas se tornam mais potentes, podendo causar efeitos destrutivos e a quebra do filme (YEROKHIN *et al.*, 1999).

1.5 – Materiais bioativos

Dentre os materiais utilizados em aplicações biomédicas destaca-se o titânio comercialmente puro e suas ligas, que apresentam boa razão resistência mecânica/massa e é biocompatível. No entanto, a ligação com o tecido ósseo é predominantemente por aposição mecânica. Esta aposição mecânica é obtida através de entalhes na superfície, filetes de rosca ou tratamentos que visem um

Introdução

aumento da rugosidade. A ligação química de um implante com o osso é mais favorável com a utilização de materiais bioativos, isto é: materiais que desenvolvem ligações com o tecido ósseo através de pontes de cálcio e fósforo.

Os materiais bioativos, por excelência, são os biovidros, as vitrocerâmicas bioativas e as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio, dentre as quais a mais difundida é a hidroxiapatita (HULBERT *et al.*, 1983; HENCH, 1997a e 1997b; LE GEROS, 1991e 1993; RIGO *et al.*, 1999; DOROZHKIN, 2009). A hidroxiapatita é o componente principal (> 95%) do mineral ósseo; em consequência disto, ela possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade a que nenhum outro material consegue se igualar. Contudo, as baixas resistências à tração e à fadiga dessas cerâmicas têm limitado sua aplicação a implantes que sofrem tensões mecânicas baixas ou somente tensões de compressão (HANAWA, 1991; JARCHO, 1992). Do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não se conseguiu desenvolver um material cerâmico que pelo menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico.

O potencial das cerâmicas como biomateriais é baseado em sua compatibilidade com o meio fisiológico. Esta compatibilidade é resultante do fato que esses materiais podem conter íons comumente encontrados no meio fisiológico (cálcio, potássio, magnésio, sódio, etc.), além de íons com limitada toxicidade para os tecidos do corpo (titânio, nióbio, etc.). Portanto, biocerâmicas são definidas como materiais cerâmicos designados para atuar em um meio fisiológico específico, e utilizadas como material de construção de aparelhos, de proteção ou órgãos internos artificiais. Dentre as biocerâmicas, a hidroxiapatita (HA = $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e o β -fosfato tricálcico (β -TCP = $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são os materiais mais comumente utilizados, pois, além da composição química semelhante à fase mineral óssea, fornecem respostas diferenciadas e satisfatórias. Além disso, sabe-se que esses materiais possibilitam o crescimento ósseo e facilitam a integração do

Introdução

implante (HULBERT *et al.*, 1983; RAVAGLIOLI & KRAJEWSKI, 1981). A fórmula química da hidroxiapatita é representada por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e sua estrutura está apresentada na Fig. 1.5.

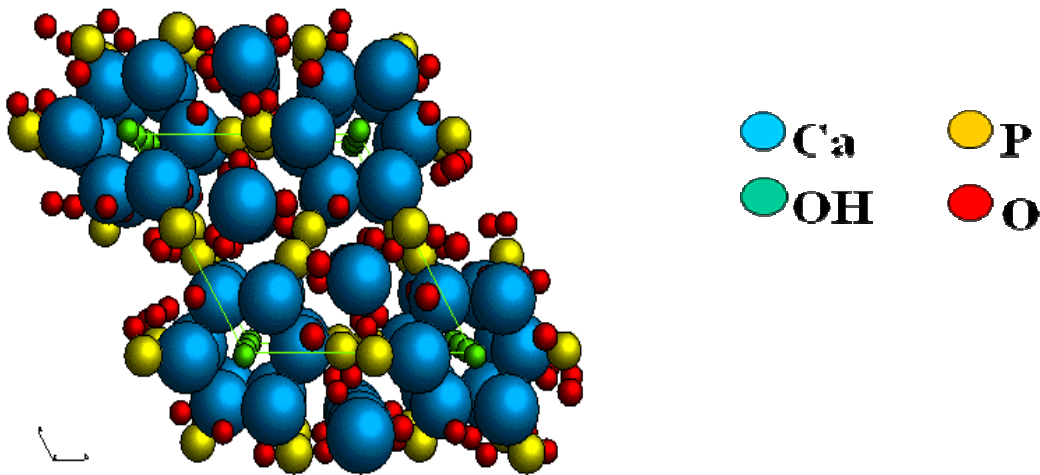


FIGURA 1.5: Representação da estrutura da hidroxiapatita (KAY *et al.*, 1964).

Para a obtenção dos materiais à base de fosfato de cálcio, dependendo dos métodos utilizados, dos reagentes e das variáveis adotadas, é possível obter inúmeras fases, além de uma grande variação de comportamentos resultantes de outras variações, tais como: defeitos cristalinos, área superficial, afinidade por materiais orgânicos encontrados no meio fisiológico etc. A Tabela 1.2 apresenta os fosfatos de cálcio em sistemas biológicos.

Como recém comentado, o fosfato de cálcio mais abundante no tecido ósseo humano é aquele cuja composição química e estequiometria se aproximam às da hidroxiapatita. Este material é, no entanto, frágil e não suporta cargas de tração, sendo mais utilizado sob a forma de recobrimentos sobre substratos metálicos, pó e grânulos para fazer preenchimento de cavidades ósseas. O pó utilizado no preenchimento de cavidades ósseas é uma mistura de hidroxiapatita e fosfato

Introdução

tricálcio, sendo muitas vezes adicionada ainda apatita amorfa. A mistura desses fosfatos de cálcio promove o crescimento ósseo (SCHENK, 1996).

Por causa da sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, a HA favorece o crescimento ósseo nos locais onde se encontra, fenômeno chamado de osseocondução, estabelecendo ligações de natureza química com o tecido ósseo, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea (AFSHAR *et al.*, 2003; HENCH, 1997a; SAERI *et al.*, 2003).

TABELA 1.2 – Fosfatos de cálcio em sistemas biológicos (APARECIDA *et al.*, 2007).

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ocorrência
Apatita	$(Ca,M)_{10}(PO_4,Y)_6Z_2$	Esmalte, dentina, osso, cálculo dental, rochas, cálculo urinário, calcificações em tecido mole
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário e urinário, pedras, calcificações em tecido mole
Fosfato octacálcio, OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$	Cálculo dental e urinário
Brushita, fosfato dicálcico di-hidratado, DCPD	$CaHPO_4.2H_2O$	Cálculo dental, condrocalcinose, cristalúria, ossos decompostos
Whitlockita, fosfato tricálcio, TCP	$(Ca, Mg)_9(PO_4)_6$	Cálculo dental e urinário, pedras salivárias, cáries em dentina, cartilagem artrítica, calcificações em tecido mole
Pirofosfato de cálcio di-hidratado, CPPD	$Ca_2P_2O_7.2H_2O$	Pseudo depósitos em fluidos sinoviais

Na hidroxiapatita a razão Ca/P (= 1,67) é parecida com a do osso natural. Geralmente, vários tipos de fosfatos de cálcio, tendo razões de Ca/P variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados misturando-se soluções com íons cálcio e fosfato sob condições ácidas ou alcalinas. Fosfatos de cálcio com razões Ca/P maiores são precipitados em soluções alcalinas e aqueles com razões Ca/P

Introdução

menores são precipitados em soluções ácidas. A hidroxiapatita, entretanto, pode ser produzida em solução neutra ou alcalina.

Na Tabela 1.3 são apresentados alguns dos componentes da família dos fosfatos de cálcio e suas respectivas razões Ca/P.

TABELA 1.3: Razão Ca/P das diversas fases de apatitas (APARECIDA *et al.*, 2007).

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato dicálcico (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Fosfato dihidrogeno tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico monohidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Em se tratando dos metais biocompatíveis do tipo válvula, que normalmente já apresentam um filme de óxido superficial, o filme entre o metal e o eletrólito consiste de duas camadas, uma de material cerâmico e outra de óxido. Portanto, um filme de fosfato de cálcio (ou de HA) seria o responsável pela osseointegração ideal desses materiais, enquanto que o filme de óxido seria o responsável pela resistência à corrosão.

Introdução

A utilização de HA em recobrimentos tornou-se popular em implantes dentários e ortopédicos devido às seguintes vantagens: rápida adaptação óssea, não formação de tecido fibroso, íntima adesão implante/tecido, tempo de cicatrização reduzido e maior tolerância a imprecisões cirúrgicas. A estas vantagens podem estar associadas outras características, como um sistema de manutenção do osso ao redor da área recoberta que aumenta a tolerância às mudanças ósseas naturais inevitáveis (JARCHO, 1992). Apesar de todas estas vantagens, o uso clínico da HA é limitado devido à sua lenta biodegradação. Estudos efetuados por longos períodos de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente após 4 a 5 anos de implantação. A reabsorção é uma característica desejada para biomateriais nos quais o processo de degradação é concomitante com a reposição do osso em formação (KAWACHI *et al.*, 2000).

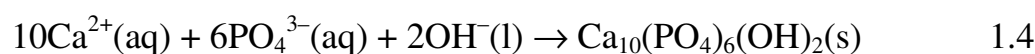
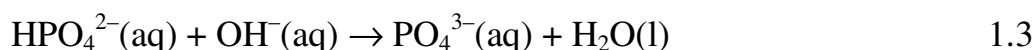
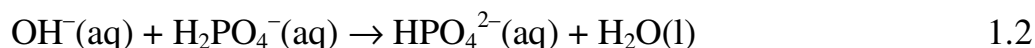
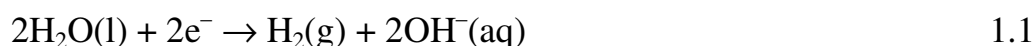
1.6 - Técnicas de recobrimento com hidroxiapatita

O método de recobrimento com hidroxiapatita comercialmente mais utilizado é o *plasma spraying*, que pertence ao grupo de processos que usam “aspersão térmica”. Devido às altas temperaturas o recobrimento obtido, com espessuras de até 200 μm (embora espessuras entre 50 – 80 μm sejam as mais comumente observadas), pode ser composto por diversas fases – produtos da decomposição da hidroxiapatita, com diferentes graus de cristalinidade e porosidade (JI *et al.*, 1992). Também a solubilidade do recobrimento é dependente das fases presentes e de sua quantidade relativa, o que pode comprometer o desempenho clínico do implante. Desta forma, métodos alternativos para recobrimento de implantes têm sido desenvolvidos por vários grupos de pesquisadores (KOKUBO, 1996; DE GROOT *et al.*, 1997; PRADO DA SILVA *et al.*, 2001).

Introdução

Dentre as várias técnicas utilizadas para aplicação de recobrimentos de HA, tem-se as técnicas físicas (*plasma spraying*, *ion sputtering* etc.), as quais produzem recobrimentos de alta qualidade e filmes com alta densidade. As principais desvantagens dessas técnicas são a utilização de equipamentos sofisticados de alto custo e a baixa resistência à adesão devido à falta de uma ligação química entre o titânio e o recobrimento de apatitas. Esta é a principal razão que novas técnicas, principalmente métodos químicos (biomimético, eletroquímico, sol-gel etc.), estão sendo estudadas para melhorar a adesão através da modificação da superfície do metal com diferentes tratamentos químicos, para que cristais de apatitas possam ser depositados quimicamente. Dentre estes, destacam-se os métodos eletroquímico e biomimético, por poderem recobrir superfícies de formas complexas, a temperaturas baixas (DOROZHKIN, 2009).

As técnicas de eletrólise são habitualmente empregadas para depositar filmes com propriedades especiais, geralmente metálicos, sobre substratos também metálicos. De maneira semelhante à eletrólise convencional, pode-se empregar um método eletrolítico para a deposição de filmes de fosfato de cálcio sobre substratos metálicos, baseando-se na redução catódica da água. Esta reação eletrolítica produz um aumento local do pH nas imediações do catodo, provocando a precipitação dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} presentes na solução, formando uma camada insolúvel e aderente de fosfato de cálcio sobre o catodo (ZHANG *et al.*, 1998; SHIRKHAZADEH, 1998). Entende-se que as etapas deste processo sejam:



Introdução

O método eletrolítico, também referido como método eletroquímico, requer equipamento de baixo custo e os conhecimentos científicos e tecnológicos subjacentes são bem dominados, sendo por isso um método promissor para a aplicação de recobrimentos bioativos de HA sobre substratos metálicos.

PARK *et al.* (2006) estudaram a bioatividade de recobrimentos de fosfatos de cálcio preparados pelo método eletrolítico em um meio que simula o fisiológico (SBF). Fosfato de cálcio foi eletrodepositado sobre Ti puro comercial em SBF modificado, a 60 °C por uma hora, mantendo o potencial catódico a -1,5 V, -2 V e -2,5 V (*vs.* ECS). Subsequentemente, o fosfato de cálcio foi convertido em apatita durante imersão em SBF modificado, a 36,5 °C por 5 dias. A apatita consistia em cristalitos agulhares distribuídos irregularmente com diferentes tamanhos. A baixos potenciais catódicos, os cristais de apatita eram densos e se tornaram maiores durante a imersão em SBF modificado. Todavia, conforme a eletrodeposição foi feita a altos potenciais catódicos, o recobrimento foi transformado em apatitas com menor cristalinidade e razão Ca/P maior que 1,67 após subsequente imersão em SBF. A estrutura obtida para o recobrimento feito a -2 V foi mais parecida com a do osso quando comparada às obtidas nos outros potenciais estudados.

A aderência de filmes de HA ao material metálico depende, entre outros fatores, da natureza e porosidade do óxido que o recobre. Por isso é interessante unir os estudos de crescimento destes óxidos com os de deposição de HA sobre eles. Recentemente, LI *et al.* (2008) relataram resultados satisfatórios quando Ti puro foi submetido a uma oxidação anódica a alto sobrepotencial antes da deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético, visto que o aumento da porosidade superficial melhorou o processo de deposição de fosfatos de cálcio. Isso indica que é interessante investigar o comportamento de superfícies modificadas obtidas pela deposição de uma camada de HA sobre óxidos anódicos

Introdução

formados a potenciais elevados, e mais ainda com o diferencial de depositar a hidroxiapatita usando a via eletroquímica.

Outro método de obtenção de recobrimentos de fosfatos de cálcio que tem sido bastante estudado nos últimos anos é o método biomimético, proposto por ABE *et al.* (1990). Nele, simulam-se as condições de precipitação da hidroxiapatita no corpo humano visando o recobrimento de substratos de natureza variada com uma camada de hidroxiapatita "biológica". O método originalmente proposto consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo (SBF), usando um vidro bioativo ("vidro G"), de composição (m/m) MgO 4,6 %, CaO 44,7 %, SiO₂ 34,0 %, P₂O₅ 16,2 % e CaF₂ 0,5 %, como fonte de agente nucleador de apatita sobre os substratos. O sistema é mantido durante 7 dias a 36,5 °C. Após esse período, o substrato é reimerso em uma solução 1,5 vezes mais concentrada (1,5 SBF) por um período de mais 7 dias (ou mais). O seguinte mecanismo de recobrimento foi proposto (ABE *et al.*, 1990): (1) os íons silicatos presentes no vidro G dissolvem e são adsorvidos sobre o substrato; (2) ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicatos adsorvidos; (3) os núcleos de HA crescem às custas da solução SBF supersaturada com relação a HA. Métodos biomiméticos para a obtenção de filmes de apatita sobre metais ou polímeros também foram relatados por KOKUBO (1996, 1998) e KOKUBO *et al.* (1999). No caso do titânio, inicialmente este metal é colocado em contato com uma solução aquosa alcalina, para formação de uma camada de hidrogel de titanato alcalino, como produto de corrosão. Esta camada, após tratamento térmico (KOKUBO *et al.*, 1999), é colocada em contato com SBF (ou 1,5 SBF) para a formação da camada de apatita.

O procedimento originalmente proposto por ABE *et al.* (1990) foi empregado sobre Ti, ligas de Ti (Ti-6Al-4V), aço inoxidável AISI 316, Pt e Cu, além de Al₂O₃, ZrO₂, vidro de sílica, polimetacrilato de metila e polietileno;

Introdução

posteriormente foi aplicado com êxito a poli(etileno tereftalato), poli(etersulfona), poliamida 6, poli(tetrafluoretileno) e hidrogel de poli(alcoolvínilico) (TANAHASHI *et al.*, 1994). No caso de metais, sabe-se que a morfologia dos precipitados está diretamente vinculada ao tipo de metal bem como às características de sua superfície (LEITÃO *et al.*, 1997), sendo que a única limitação aparente é referente à natureza do substrato que deve ser estável no meio utilizado e não liberar substâncias inibidoras da nucleação de HA (TANAHASHI *et al.*, 1994 e 1996; LEITÃO *et al.*, 1995; KOKUBO, 1997).

O método biomimético é uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais sob condições ambiente. Como ele consiste na imersão do substrato a ser recoberto em uma solução de composição química e pH semelhantes ao plasma sanguíneo e temperatura similar à do corpo humano, permite recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos, e também materiais sensíveis à temperatura como os polímeros. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para a formação óssea (BARRERE *et al.*, 1999; GROSS *et al.*, 1997).

O procedimento de recobrimento biomimético não requer equipamento tecnológico sofisticado e os reagentes químicos necessários são de baixo custo. Seus inconvenientes são a longa duração, baixa produtividade e baixa adesão (REY *et al.*, 1996). Além disso, os desempenhos mecânico e biológico do recobrimento obtido precisam ser investigados mais detalhadamente.

A síntese de fosfatos de cálcio via precipitação química (sol-gel, biomimético, etc.) apresenta vantagens, quando comparada aos métodos tradicionais de produção de hidroxiapatita, devido ao seu baixo custo e simplicidade. No entanto, a maioria dos procedimentos sintéticos resulta na formação de produtos não estequiométricos e mistura de fases, o que se deve à

Introdução

presença de vacâncias e substituições iônicas na rede, tais como carbonatos, hidrogeno-fosfatos, potássio, sódio, nitrato e cloreto (KOUTSOPOULOS, 2002). Dependendo do processo de obtenção, as propriedades da hidroxiapatita apresentam características diferentes. Quando sintetizadas a altas temperaturas, apresentam alta cristalinidade e cristais grandes. Quando sintetizadas a baixas temperaturas, apresentam baixa cristalinidade e cristais pequenos. Atualmente os métodos de precipitação por via úmida são preferidos, devido ao produto produzido apresentar características similares às dos tecidos ósseo e dentário.

Os métodos de precipitação apresentam variáveis tais como pH, temperatura, concentração dos reagentes, taxa de adição de reagentes, tempo de agitação, tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação. O tempo de envelhecimento e a cinética de reação são variáveis críticas para a pureza e características cristalográficas do material obtido.

A HA biológica presente no tecido ósseo vivo difere da obtida por métodos sintéticos por sua menor cristalinidade e presença de substituição iônicas em sua estrutura, sendo que estas propriedades desempenham um papel importante em seu comportamento biológico (LE GEROS, 1991).

CAPÍTULO 2

MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os detalhes experimentais, tais como material e equipamentos utilizados, preparação de eletrodos e soluções e procedimentos experimentais. São apresentadas, também, as principais metodologias empregadas em cada estágio de desenvolvimento do trabalho.

2.1– ELETRODOS, CÉLULAS ELETROQUÍMICAS E SOLUÇÕES

2.1.1 – Células Eletroquímicas

Os experimentos de formação de óxidos e de crescimento de apatitas foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos, de corpo de vidro com capacidade para aproximadamente 100 mL de solução, como pode ser visto na Fig. 2.1. A tampa possuía três orifícios, destinados aos eletrodos de trabalho (ET), referência (ER) e contra-eletrodo (CE).

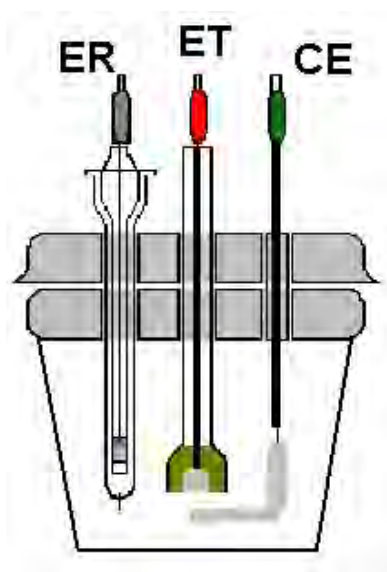


FIGURA 2.1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada, em cuja tampa encontram-se adaptadores para os eletrodos de trabalho (ET), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER).

Para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE – utilizou-se uma célula com um compartimento de Teflon[®] para o encaixe do metal (vide Fig. 2.2), o qual era conectado e vedado ao corpo da célula por um “o-ring”. A variação temporal da área do ET em contato com o eletrólito, relacionada com possíveis problemas de infiltração do eletrólito na interface liga metálica/resina epóxi, provoca oscilações e ruídos nos espectros de impedância e, portanto, deve ser cuidadosamente monitorada. A tampa dessa célula continha dois orifícios para entrada dos eletrodos de referência e contra-eletrodo.



FIGURA 2.2 – Célula de vidro, com compartimento de Teflon[®] para o eletrodo de trabalho, utilizada nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.1.2 – Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelanos saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, construído em nosso próprio laboratório (Fig. 2.3). Constituiu-se de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade é colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio é colocada uma pasta de Hg_2Cl_2 , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão ao potenciostato é feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este é finalmente encaixado com junta 14/20 em outro tubo (camisa), o qual contém solução de KCl saturado. O contato elétrico com a solução de trabalho é feito via microtrincas presentes no vidro, causadas por um fio de Pt soldado no tubo externo do eletrodo.

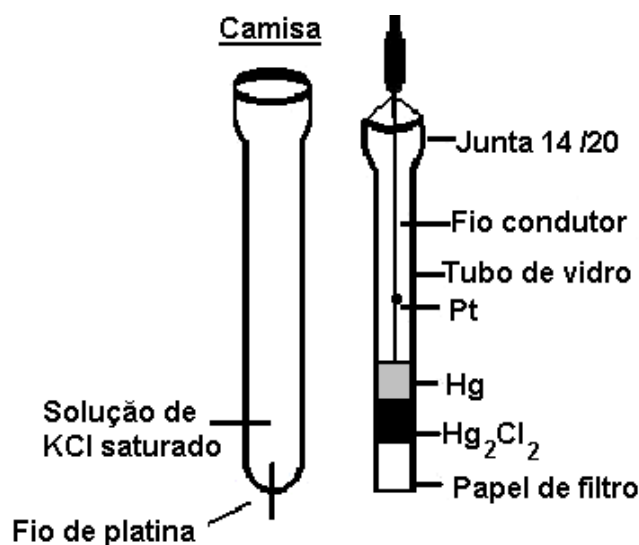


FIGURA 2.3 – Desenho esquemático do eletrodo de referência (Eletrodo de Calomelanos Saturado – ECS).

O eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) foi uma lâmina de platina de 2 cm², soldada em um tubo de vidro contendo um fio de platina que fazia o contato elétrico entre a lâmina e o fio de cobre usado para o contato elétrico externo (Fig. 2.4).

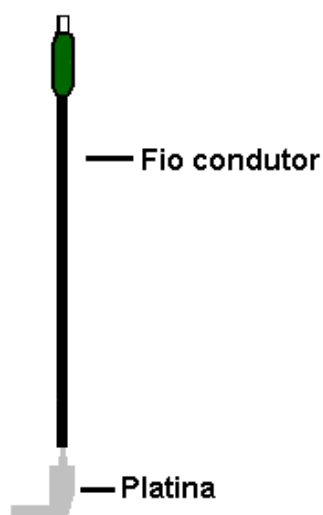


FIGURA 2.4 – Desenho esquemático do contra-eletrodo de platina utilizado nas medidas voltamétricas e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Material e Métodos

A liga Ti-13Nb-13Zr utilizada neste trabalho foi fornecida pela Profa. Dra. Sandra Schneider, da Escola de Engenharia de Lorena (USP – Lorena). A mesma foi produzida em forno a arco, com eletrodo não consumível, em atmosfera de argônio. Como material de partida foram utilizadas chapas de Ti e Nb de alta pureza (> 99,9 %) e chapas de Zr (contendo até 4,5 % de Hf).

As chapas foram cortadas, decapadas com solução de Kroll (2 mL de HF (99 %), 6 mL de HNO₃ (85 %) e 100 mL de H₂O), e posteriormente pesadas, nas proporções adequadas à obtenção de lingotes de 140,0 g, ou seja: massa de Ti = 103,60 g, massa de Nb = 18,20 g e massa de Zr = 18,20 g. O lingote foi obtido em duas etapas e para cada uma foram necessárias 6-7 fusões para garantir a homogeneidade.

Após fusão, o lingote produzido foi decapado com solução de Kroll e encapsulado a vácuo em tubo de quartzo para passar por um tratamento de homogeneização da liga. O tratamento consistiu em manter o material por uma hora em um forno resistivo pré-aquecido a 1000 °C e depois resfriado em água rompendo-se o quartzo. Os lingotes tratados foram forjados em forja rotativa a frio até o diâmetro final de 9,0 mm.

Por fim, foram realizados tratamentos térmicos em forno tubular horizontal, projetado e fabricado para a realização dos tratamentos térmicos a 1000 °C e 500 °C, com resistência de níquel/cromo de diâmetro de 1 mm, empregando corrente de 9,5 A e tensão de 380 V. O material para tratamento foi encapsulado a vácuo em tubo de quartzo. O lingote foi deixado à temperatura de 1000 °C por 1 hora, e depois deixado resfriar lentamente ao ar.

Para a construção do eletrodo de trabalho, um disco da liga foi cortado e conectado em um fio de cobre para a conexão externa. Em seguida, eles foram embutidos em um tubo de vidro, com resina epóxi de cura lenta (Fig. 2.5). A área geométrica do ET exposta ao eletrólito era de aproximadamente 0,64 cm².

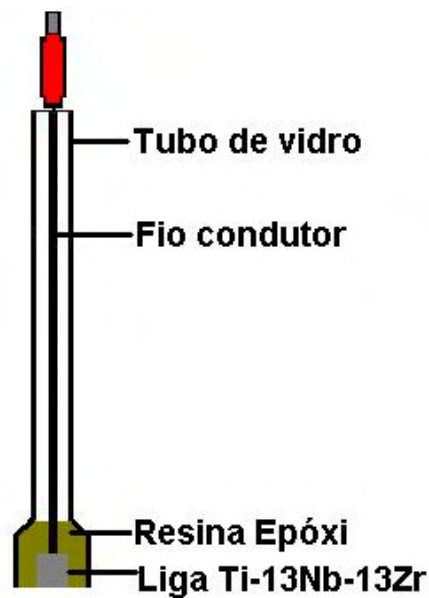


FIGURA 2.5 – Desenho esquemático do eletrodo de trabalho.

2.1.3 – Soluções Utilizadas

Para o crescimento dos óxidos sobre a liga Ti-13Nb-13Zr, utilizou-se uma solução tampão de ácido fosfórico e seus sais de sódio (NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4) com pH igual a 5.

A solução utilizada como eletrólito para simular o meio fisiológico foi a solução PBS ("phosphate buffered saline"), que é uma solução comumente encontrada nos trabalhos "*in vitro*" da área biomédica (HSU *et al.*, 2004). Os sais (com as respectivas concentrações) utilizados na preparação da solução que simula o meio fisiológico encontram-se descritos na Tabela 2.1. Para o preparo dessas soluções, os sais foram pesados e dissolvidos em água destilada e deionizada (utilizando um equipamento MILLI-Q plus da MILLIPORE), resultando em uma solução eletrolítica com pH próximo ao do sangue humano, isto é, pH 7,31.

Material e Métodos

TABELA 2.1: Composição da solução PBS - "phosphate buffered saline"

Substância	Concentração / mol L ⁻¹
NaCl	0,150
Na ₂ HPO ₄	0,0252
KH ₂ PO ₄	0,0100

Para fazer a eletrodeposição do filme de hidroxiapatita sobre a liga Ti-13Nb-13Z, utilizou-se solução descrita por BAN *et al.* (1997), cuja composição é dada na Tabela 2.2.

TABELA 2.2: Solução utilizada para eletrodeposição de apatita (BAN *et al.*, 1997).

Substância	Concentração / mmol L ⁻¹
NaCl	137,8
K ₂ HPO ₄	1,67
CaCl ₂	2,50
CNH ₂ (CH ₂ OH) ₃	50,0

Para fazer a deposição do filme de hidroxiapatita sobre a liga Ti-13Nb-13Z pelo método biomimético, utilizou-se solução descrita por KOKUBO (1996) (vide Tabela 2.3). Para o preparo dessas soluções, os sais foram pesados e dissolvidos em água destilada e deionizada (utilizando um equipamento MILLI-Q plus da MILLIPORE), em um béquer com capacidade de 1 L. Essa solução foi aquecida até 37 °C (temperatura interna do corpo humano) e ajustou-se o pH em 7,2 utilizando-se soluções de ácido clorídrico e tris(hidroximetil)aminometano. Em seguida a solução foi transferida para um balão volumétrico com capacidade para 1 L e ajustou-se o volume.

TABELA 2.3: Composição da solução SBF (Simulated Body Fluid) utilizada (KOKUBO, 1996).

Substância	Concentração/g L ⁻¹
NaCl	8,053
NaHCO ₃	0,353
KCl	0,224
K ₂ HPO ₄	0,174
Na ₂ SO ₄	0,072
CaCl ₂	0,278
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
CNH ₂ (CH ₂ OH) ₃	6,057

2.2 – Metodologia empregada para as caracterizações eletroquímicas

2.2.1 – Determinação do potencial de ruptura

Inicialmente foram obtidas curvas da variação do potencial vs. tempo da liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato, aplicando-se densidades de corrente entre 10 e 95 mA cm⁻², com o objetivo de se determinar o potencial de ruptura (E_{Rup}) do óxido formado. A polarização foi mantida até que fossem observadas oscilações no potencial com o tempo, o que caracteriza o processo de ruptura do óxido.

2.2.2 - Crescimento de óxido por oxidação por micro-arco (MAO)

Com o objetivo de se obter camadas de óxidos espessas e porosas sobre a liga Ti-13Nb-13Zr, estudou-se o crescimento do mesmo através da oxidação por micro-arco (MAO). Esta técnica consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho um

potencial maior que o potencial de ruptura (E_{Rup}), o que desencadeia o aparecimento de faíscas nas regiões de ruptura do óxido devido às descargas elétricas dos micro-arcos voltaicos gerados. Como consequência dessas inúmeras rupturas e reconstruções dos óxidos, espera-se que a superfície metálica seja recoberta por um óxido de alta porosidade, cuja espessura dependerá da natureza do eletrólito e do potencial aplicado. O eletrólito utilizado foi uma solução de tampão fosfato com pH igual a 5.

Para o processo de anodização da liga, foram aplicados potenciais de célula maiores que 180 V, mantidos por aproximadamente 60 segundos, utilizando-se uma fonte de tensão estabilizada Tectrol 300 V dc / 1 A.

2.2.3 - Crescimento de óxido por voltametria de varredura linear

Com o objetivo de se obter camadas de óxidos finas e compactas, estudou-se o crescimento do mesmo por voltametria de varredura linear. Inicialmente polia-se o eletrodo com lixa 600 por aproximadamente 60 s, sendo em seguida imerso na célula com a solução eletrolítica (tampão fosfato). Aplicava-se então um potencial inicial negativo, $E_i = -1,5$ V (situado na região de desprendimento de hidrogênio) e iniciava-se imediatamente uma varredura de potencial no sentido positivo a uma velocidade de 50 mV s^{-1} , até o potencial final de crescimento (E_F) igual a 8,0 V.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico da marca Ecochemie/Autolab, modelo PGSTAT 20, interfaceado a um computador para a aquisição e registro de dados.

2.2.4 - Eletrodeposição de apatita a diferentes temperaturas

A hidroxiapatita (HA) foi eletrodepositada sobre a liga polida aplicando -13 mA cm^{-2} ou -15 mA cm^{-2} , pois a essas densidades de corrente a massa eletrodepositada é significativa. As eletrodeposições foram realizadas a temperatura ambiente, $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Como eletrólito utilizou-se a solução descrita na Tabela 2.2. A eletrodeposição foi realizada a diferentes tempos até que a massa de HA não variasse mais significativamente.

As eletrodeposições de hidroxiapatita foram realizadas usando-se uma fonte potenciostato/galvanostato Newton, modelo FAC-200A.

2.2.5 - Formação de apatita pelo método biomimético

Como os óxidos crescidos por micro-arco são bastante espessos ($\sim 400 \text{ nm}$), percebeu-se a necessidade de obter o filme de HA por um método alternativo à eletrodeposição, visto que a espessura do óxido, e conseqüentemente sua alta resistência elétrica, poderia interferir na qualidade e quantidade de HA obtida. Dentre os diferentes métodos para se obter HA, escolheu-se o biomimético por ser um método barato e fácil, visto que não requer equipamento tecnológico sofisticado e os reagentes químicos necessários são de baixo custo.

Neste método, a liga é deixada imersa por um tempo maior que sete dias em uma solução que se assemelha às condições presentes no corpo humano. Os sais utilizados na preparação da solução que simula o meio fisiológico, conhecida como solução SBF (Simulated Body Fluid), encontram-se descritos na Tabela 2.3 (KOKUBO, 1996).

Antes de fazer o recobrimento da liga Ti-13Nb-13Zr com apatitas pelo método biomimético, realizou-se um tratamento químico da superfície da liga com uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ a 60 °C, durante 24 horas para incrementar terminações de -OH, possibilitando o aumento dos sítios ativos sobre a superfície do substrato. Após o tratamento químico as amostras foram imersas em uma solução SBF por 24 horas (37 °C), seguida de sua imersão imediata em uma solução SBF 1,5 vezes mais concentrada; esta solução era trocada a cada 48 horas. Diferentes amostras foram deixadas nesta solução por tempos entre 7 e 28 dias, a 37 °C.

2.2.6 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os estudos por EIE foram feitos através do software Frequency Response Analyser (FRA). O sinal ac, superposto ao potencial dc, tinha uma amplitude de 10 mV (rms) e frequências variando de 10 kHz a 10 mHz. As medidas foram feitas em potenciais de circuito aberto e os resultados foram analisados através de simulações com circuitos elétricos equivalentes.

As medidas de EIE foram feitas em solução PBS (Tabela 2.1), para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxidos crescidos por micro-arco ou por voltametria e para a liga recoberta com o seu óxido natural, formado espontaneamente sobre sua superfície (recobertos ou não com a hidroxiapatita eletrodepositada ou a biomimética). Os espectros foram registrados em função do tempo, durante 49 dias, quando as amostras da liga foram deixadas imersas na solução de PBS, que era periodicamente trocada.

As medidas de EIE foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico da marca Ecochemie/Autolab, modelo PGSTAT 20, interfaceado a um computador para a aquisição e registro de dados.

2.2.7 – Difractometria de raios X (DRX)

Estudos por DRX foram feitos utilizando um equipamento da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200b, com filamento de cobre ($K_{\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$). O tipo de análise empregado foi o 2θ - θ , com velocidade de varredura contínua igual a $2^{\circ}/\text{min}$, compreendendo a faixa de $20^{\circ} - 80^{\circ}$.

2.2.8 – Análises de Superfície

O equipamento utilizado para as análises de microscopia eletrônica de varredura e de espectrometria de energia dispersiva foi um Digital Scanning Microscope Philips, FEG XL 30

2.3 – Caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr

A liga utilizada neste trabalho foi fornecida pela Profa. Dra. Sandra Schneider, do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL – USP, em Lorena. As caracterizações foram realizadas em seu laboratório e, portanto, estarão resumidas e apresentadas no ANEXO 1 desta tese.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – DEPOSIÇÃO DE APATITA

Neste tópico serão descritos os resultados obtidos para os recobrimentos de fosfatos de cálcio realizados diretamente sobre a liga Ti-13Nb-13Zr (sobre camada de óxido natural), por eletrodeposição e pelo método biomimético.

3.1.1 - Eletrodeposição de fosfatos de cálcio

Para determinar quais as melhores condições de eletrodeposição da hidroxiapatita, realizou-se o estudo de sua formação em função do tempo de eletrodeposição para duas densidades de correntes catódicas. A eletrodeposição foi realizada a diferentes tempos e a massa foi acompanhada até que não variasse significativamente.

A variação da massa de HA eletrodepositada sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em função do tempo para duas densidades de corrente ($-13,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $-15,0 \text{ mA cm}^{-2}$), a diferentes temperaturas, está representada na Figura 3.1. Observa-se que a massa de HA aumenta somente até cerca de 50 minutos de eletrodeposição,

Resultados e Discussão

independente das condições de temperatura e corrente utilizadas, sendo que após esse tempo as variações nas massas se encontram dentro do erro experimental.

As massas obtidas para as temperaturas mais elevadas são ligeiramente maiores do que as obtidas à temperatura ambiente, entretanto sua variação entre as temperaturas de 40 °C e 60 °C é relativamente pequena. A massa eletrodepositada varia pouco com a densidade de corrente aplicada, independentemente da temperatura estudada, sendo sempre ligeiramente maior para a densidade de corrente de -13 mA cm⁻². Isto deve ocorrer porque a -15 mA cm⁻² a taxa de redução da água (com desprendimento de hidrogênio) é maior, o que interfere na aderência do recobrimento obtido e diminui a eficiência do processo.

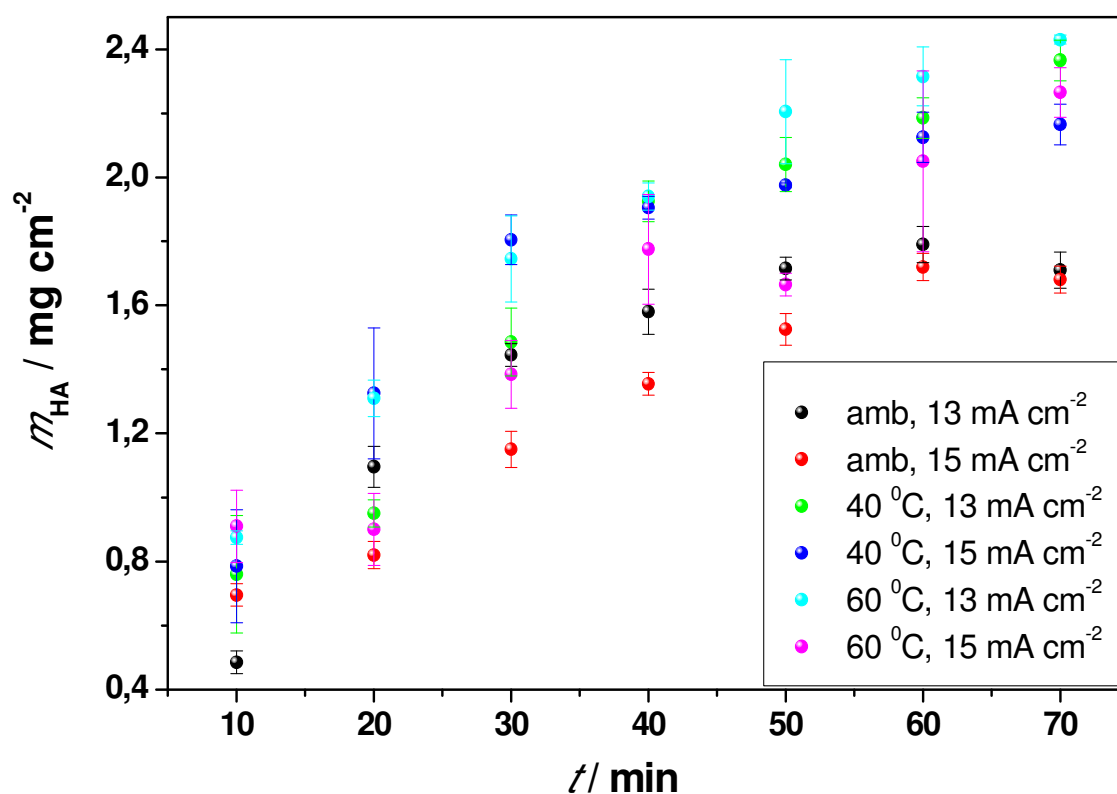


FIGURA 3.1: Massa de hidroxiapatita em função do tempo de eletrodeposição, para duas densidades de corrente e três temperaturas (resultados obtidos em triplicatas).

A metodologia utilizada levou à obtenção de resultados reproduzíveis para a eletrodeposição de hidroxiapatita sobre a liga Ti-13Nb-13Zr. De acordo com esses resultados, para os demais testes foi escolhida a densidade de corrente de $-13,0 \text{ mA cm}^{-2}$, por esta levar a uma massa de HA depositada um pouco maior. Além disso, as eletrodeposições subsequentes foram feitas a 60 minutos, já que a tempos maiores a massa do filme de HA não varia significativamente.

A influência da temperatura e da densidade de corrente na morfologia dos filmes de HA foi investigada. As morfologias obtidas são mostradas nas micrografias de MEV da Fig. 3.2. Os recobrimentos foram uniformes, recobrimdo toda a superfície da liga Ti-13Nb-13Zr, independentemente da temperatura ou densidade de corrente utilizada. Observa-se, entretanto, que a temperaturas mais baixas, a apatita eletrodepositada apresenta morfologia globular e uniforme, independentemente da densidade de corrente utilizada, e conforme se aumenta a temperatura do eletrólito a morfologia dos depósitos passa a ter aspecto de placas. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por BAN e MARUNO (1998), que também obtiveram apatitas com morfologia globular a baixas temperaturas e com aspecto de agulha em temperaturas mais elevadas. Algumas partículas colapsaram formando aglomerados, principalmente para os recobrimentos obtidos à temperatura ambiente e a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Os glóbulos formados são da ordem de 1 a $2 \text{ }\mu\text{m}$.

Resultados e Discussão

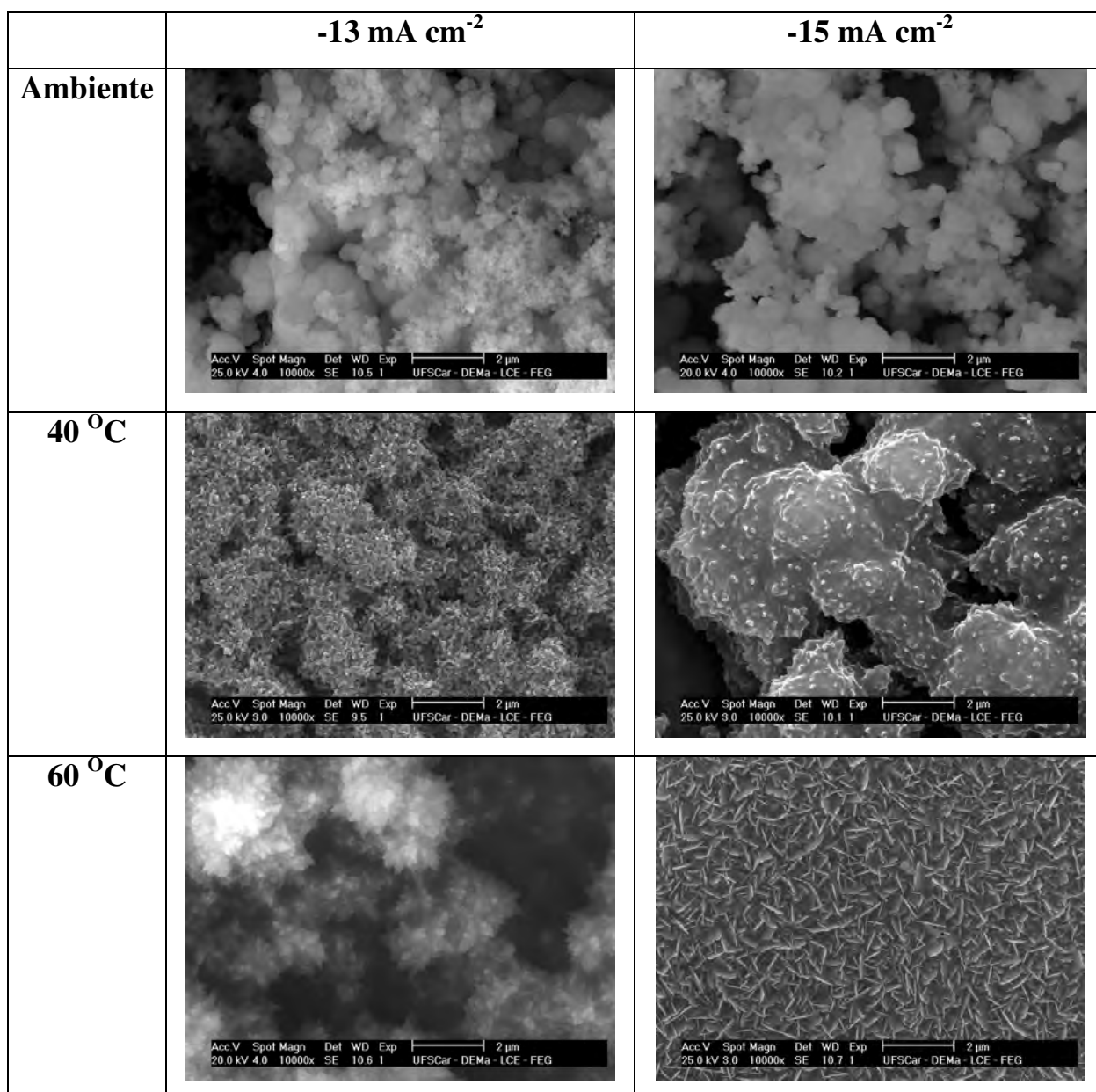


FIGURA 3.2: Micrografias de MEV das apatitas eletrodepositadas sobre Ti-13Nb-13Zr por 60 min, a -13 mA cm^{-2} e -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas. Aumento de 10000 x.

Na Fig. 3.3 são mostrados os espectros de energia de raios X dispersos (EDS) obtidos para os diferentes recobrimentos eletroquímicos e na Tabela 3.1 são apresentados os resultados da razão Ca/P juntamente com a porcentagem dos elementos presentes no recobrimento, obtidos por esses espectros. Os valores de

Resultados e Discussão

EDS indicam que o método eletroquímico produziu recobrimentos com razões Ca/P próximas às da HA biológica, que é de 1,67.

Isso também pôde ser constatado pelos difratogramas de raios X, mostrados na Fig. 3.4, obtidos dos recobrimentos eletroquímicos. Observam-se bandas largas salientes localizadas em valores de 2θ aproximadamente 26° , 29° e 32° . Essas bandas são características do amplo número de picos referentes às fases apatitas, indicando uma estrutura pouco cristalina, bem similar à apatita biológica. Os picos definidos em valores de 2θ aproximadamente 38° e 40° são referentes ao Ti do substrato.

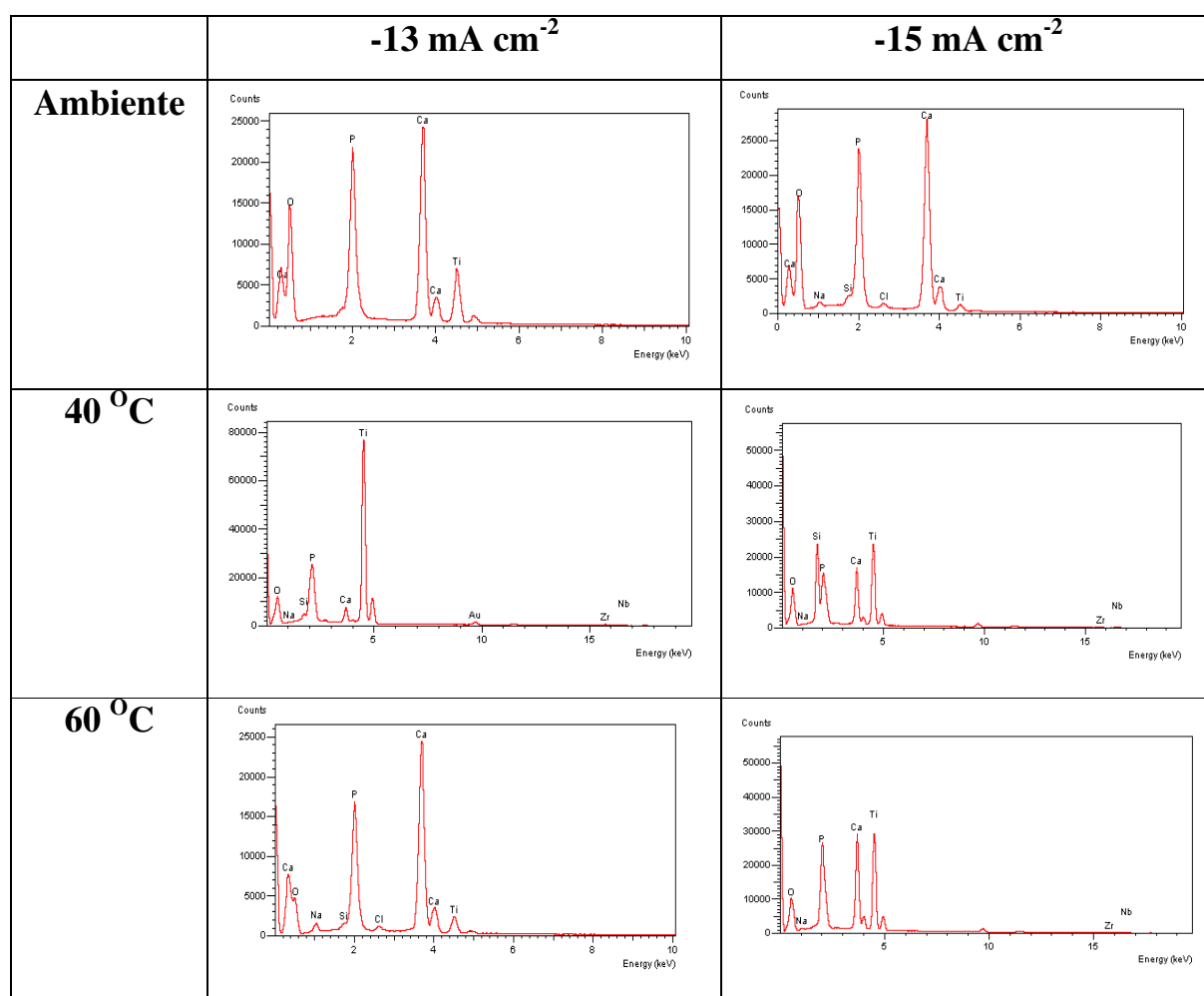


FIGURA 3.3: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita por eletrodeposição, obtidos em diferentes condições.

Resultados e Discussão

Pode-se ainda observar nos difratogramas que, para temperaturas mais elevadas, as intensidades dos picos referentes à HA são maiores, o que é concordante com maiores espessuras do recobrimento (e com isso maiores massas) como já destacado na Fig. 3.1. Os picos de HA obtidos a -13 mA cm^{-2} também são mais intensos.

TABELA 3.1: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos a diferentes condições de eletrodeposição.

	-13 mA cm^{-2}			-15 mA cm^{-2}		
	Ambiente	40 °C	60 °C	Ambiente	40 °C	60 °C
O / %	54,3	42,9	50,5	65,3	44,7	32,2
P / %	16,0	11,3	16,2	12,8	7,31	5,84
Ca / %	25,2	21,0	27,2	19,3	14,4	10,7
Ti / %	3,80	19,8	1,07	0,91	20,7	12,6
Ca/P	1,62	1,86	1,68	1,51	1,97	1,82

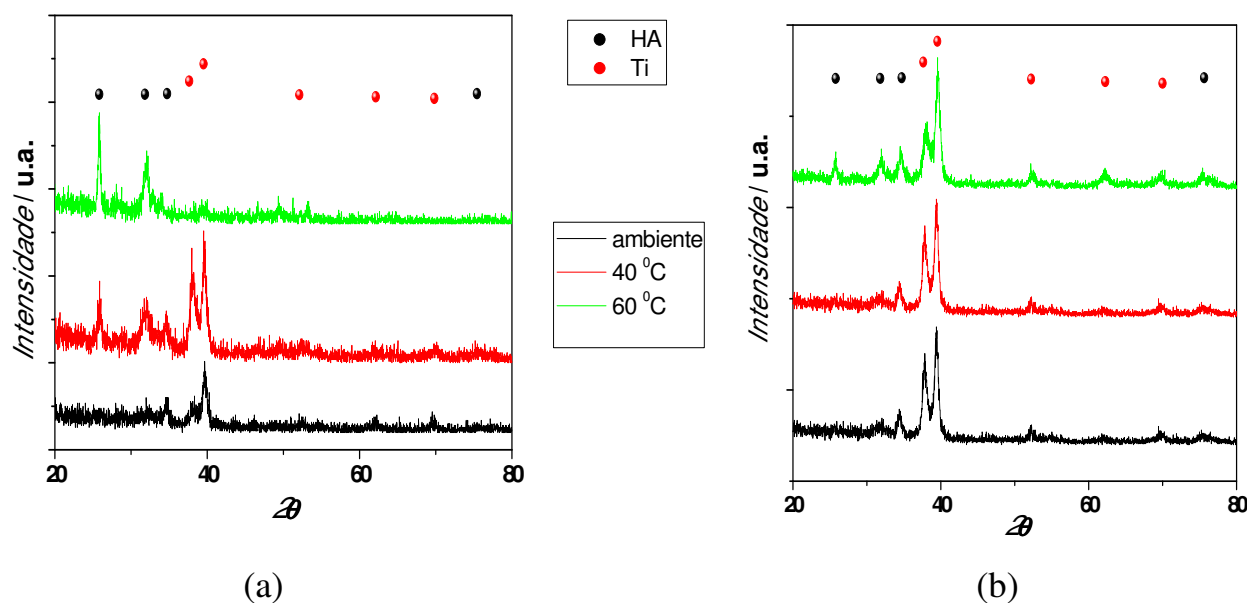


FIGURA 3.4: Difratogramas de raios X das apatitas formadas sobre Ti-13Nb-13Zr por eletrodeposição: (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2} .

Resultados e Discussão

A análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 3.5) permitiu identificar os grupos funcionais fosfato e hidroxila, que são grupos característicos da hidroxiapatita. Também foi possível identificar o grupo carbonato (CO_3^{2-}) nos revestimentos, através das bandas de absorção situadas em 875 e 1400-1500 cm^{-1} .

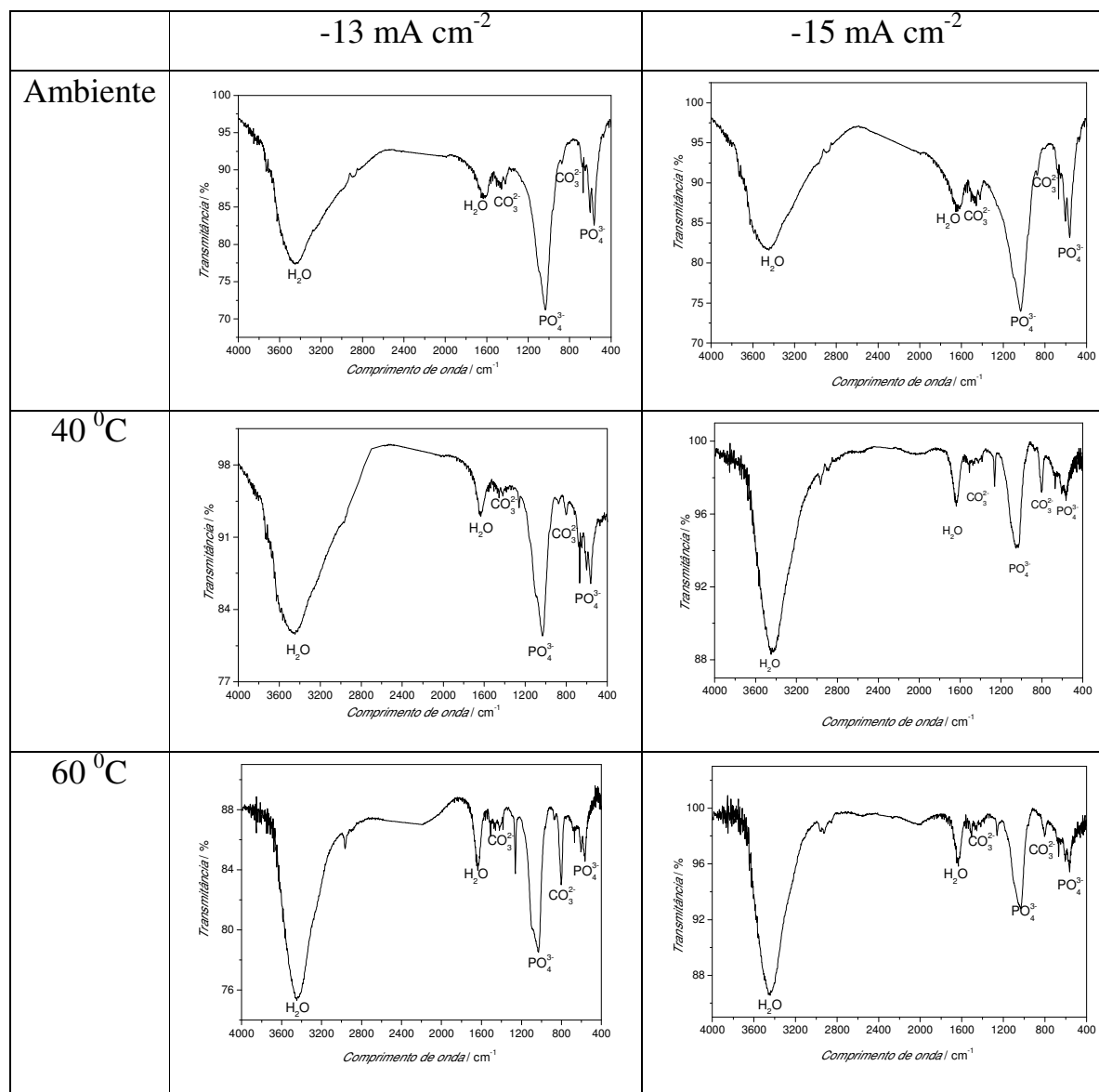


FIGURA 3.5: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier dos revestimentos de apatita obtidos por eletrodeposição.

Acredita-se que a presença do grupo carbonato nos revestimentos de hidroxiapatita deve-se ao fato que as deposições são realizadas em atmosfera aberta. Assim, o carbonato seria originado a partir do CO₂ presente no ambiente das deposições, de acordo com a reação de formação/decomposição do carbonato, dada por:



3.1.2 - Formação de apatita pelo método biomimético

Na Fig. 3.6 são mostradas as micrografias de MEV das apatitas obtidas pelo método biomimético sobre amostras da liga Ti-13Nb-13Zr imersas em solução SBF por 7, 14 e 21 dias. Os resultados indicam que houve a formação de precipitados de cálcio e fósforo sobre a superfície da liga, mas que esses não se desenvolveram com o tempo de imersão na solução SBF em uma camada de apatita. A presença de fósforo e de cálcio foi confirmada pelos espectros de EDS mostrados na Fig. 3.7, visto que são observados os picos correspondentes a esses elementos em quantidades consideráveis, como mostrado na Tabela 3.2. Foi possível calcular para esses depósitos as razões Ca/P (ver Tabela 1.3), que estão entre 1,94 e 2,25. Esses valores estão associados à formação do fosfato tetracálcico, Ca₄O(PO₄)₂ (Ca/P = 2), ou ao fosfato de cálcio amorfo, Ca_{10-x}H_{2x}(PO₄)₆(OH)₂. Entretanto, como as micrografias de MEV indicaram que não houve a formação de uma camada efetiva de apatita, o mais provável é que ocorreu a deposição de uma camada rica em cálcio (pobre em fósforo) altamente amorfa. Assim, buscou-se formas alternativas para otimizar este processo.

Resultados e Discussão

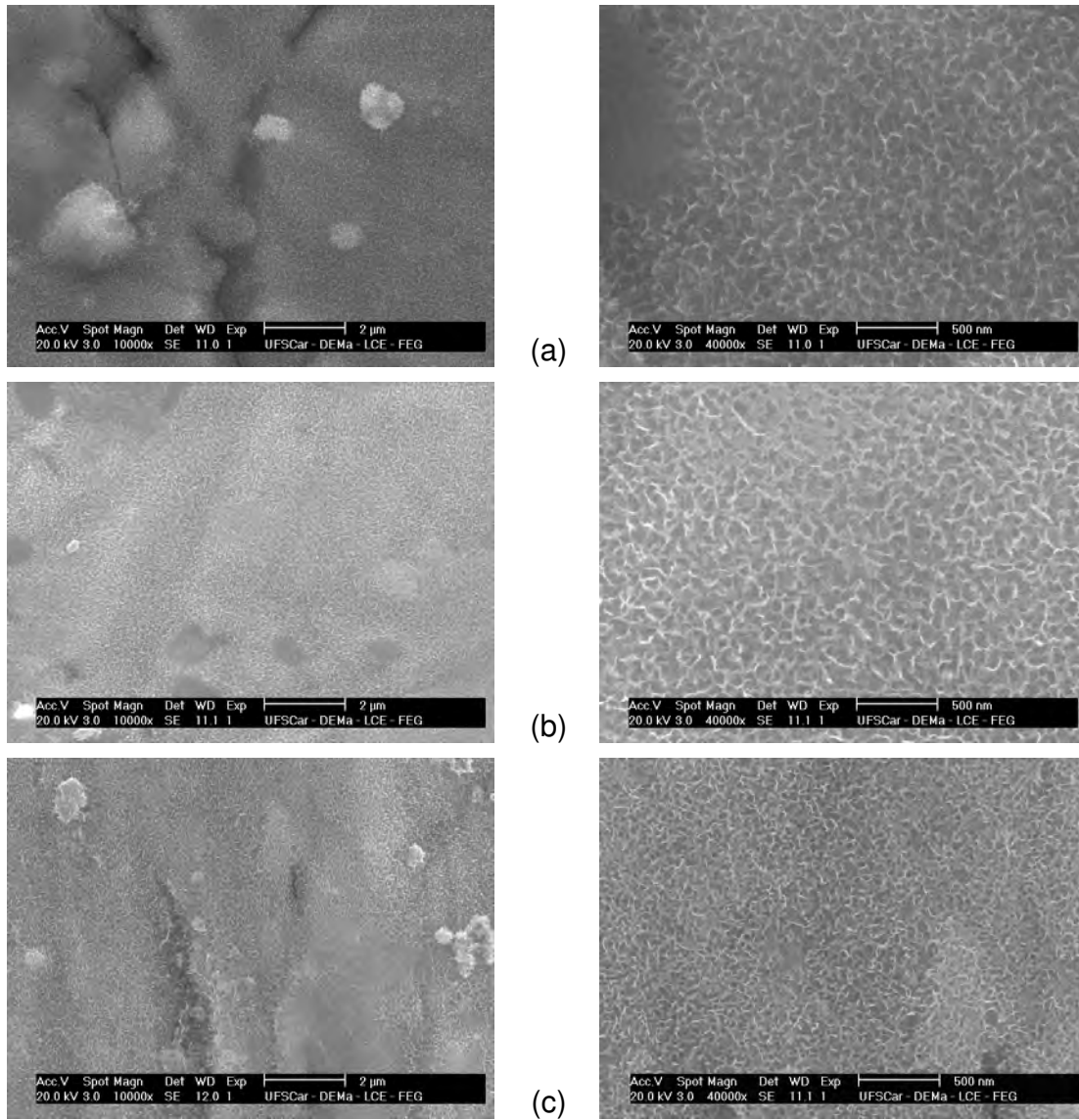


FIGURA 3.6: Micrografias de MEV da apatita depositada pelo método biomimético sobre a liga Ti-13Nb-13Zr: (a) 7 dias; (b) 14 dias e (c) 21 dias.

Resultados e Discussão

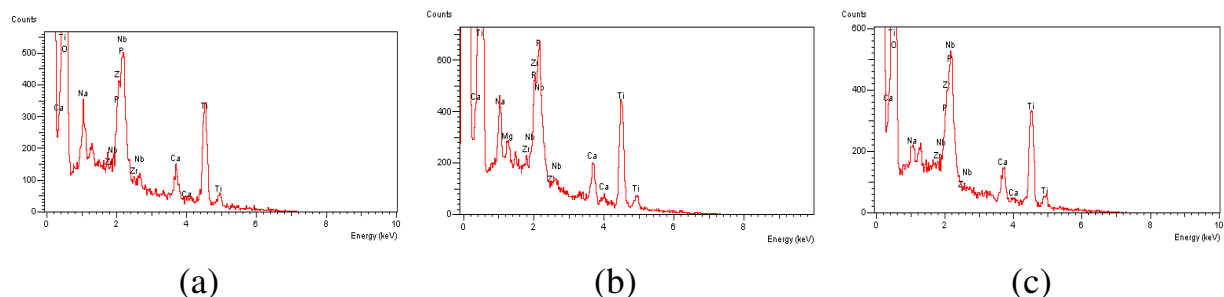


FIGURA 3.7: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético: (a) 7 dias; (b) 14 dias e (c) 21 dias.

TABELA 3.2: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético.

Tempo de imersão / dias	% Ca	% P	Ca/P
7	7,51	3,87	1,94
14	9,04	4,01	2,25
21	8,64	3,91	2,21

Estudos de OH *et al.* (2005) e de RAKNGARM *et al.* (2008) relatam a necessidade de se fazer um pré-tratamento das amostras com NaOH a 60 °C durante 24 horas, a fim de se obter uma superfície com maior porosidade, antes de deixar as amostras em solução SBF, e conseqüentemente obter o desenvolvimento da camada de apatitas primárias para uma camada de HA mais espessa e globular. Decidiu-se, então, fazer um pré-tratamento químico com NaOH 5 mol L⁻¹ a 60 °C durante 24 horas, antes de submeter as amostras à solução SBF. Na Fig. 3.8 são mostradas as micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr antes e após o tratamento com NaOH, de onde se deduz que o tratamento com alcalino produziu uma mudança significativa na superfície da amostra.

Resultados e Discussão

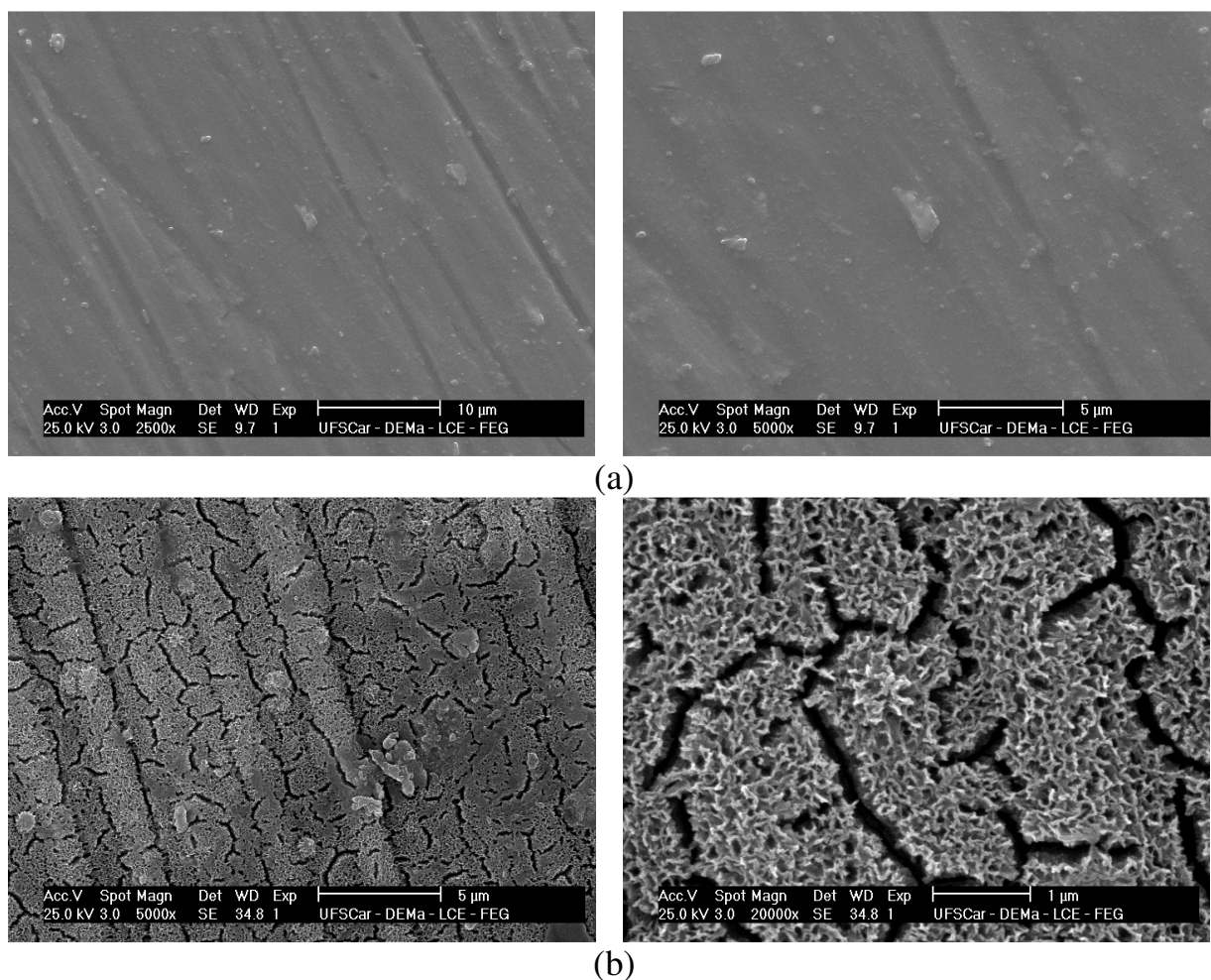
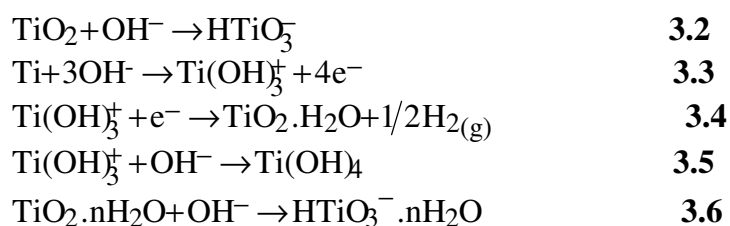


FIGURA 3.8: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr: (a) antes e (b) após pré-tratamento químico com NaOH 5 mol L⁻¹.

Como a liga Ti-13Nb-13Zr é recoberta por uma fina camada passiva de óxido de titânio, TiO₂, que se forma espontaneamente sobre a sua superfície (KOKUBO, 1996), o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ produz sobre a camada passiva de TiO₂ uma superfície mais ativa para ancorar a precipitação de apatita (KOKUBO, 1996; FENG *et al.*, 2000; WEN *et al.*, 1997). Durante o tratamento alcalino a superfície passiva da camada de TiO₂ pode reagir da seguinte forma (KOKUBO, 1996):

Resultados e Discussão



As espécies carregadas negativamente combinam-se com os cátions alcalinos na solução aquosa, resultando na formação de uma camada alcalina de hidrogel de titanato, que posteriormente se estabiliza como uma camada de titanato de sódio amorfo. A baixa capacidade de obtenção de grupos Ti-OH, decorrente do caráter anfótero do TiO_2 , faz com que os substratos de Ti não formem núcleos suficientes para produzir uma camada densa e uniforme de apatitas. Portanto, a imersão destes substratos em uma solução que apresente uma tendência a incrementar terminações de $-\text{OH}$, e não desloque o equilíbrio do meio, possibilitará o aumento dos sítios ativos sobre a superfície dos mesmos (MIYAJI *et al.*, 1999; RIGO, 2001).

Após a formação dos grupos Ti-OH pelo tratamento químico, a nucleação da apatita é acelerada quando imersa em solução SBF por 24 horas. Com a imersão do substrato em uma solução 1,5 vezes mais concentrada que a solução original, os núcleos das apatitas crescem espontaneamente pelo consumo dos íons cálcio e fósforo da solução, formando uma camada uniforme de apatita.

Na Fig. 3.9 são mostradas as micrografias de MEV das apatitas obtidas pelo método biomimético sobre amostras da liga Ti-13Nb-13Zr imersas em solução SBF por 7, 14, 21 e 28 dias, após o tratamento químico alcalino. Observa-se que os depósitos obtidos pelo método biomimético apresentaram morfologia globular e uniforme, independentemente do tempo de imersão, porém quanto maior o tempo de imersão maiores são os glóbulos formados. Pode-se observar também alguns aglomerados devido à fusão de algumas partículas e que o filme de apatita recobriu toda a superfície da amostra.

Resultados e Discussão

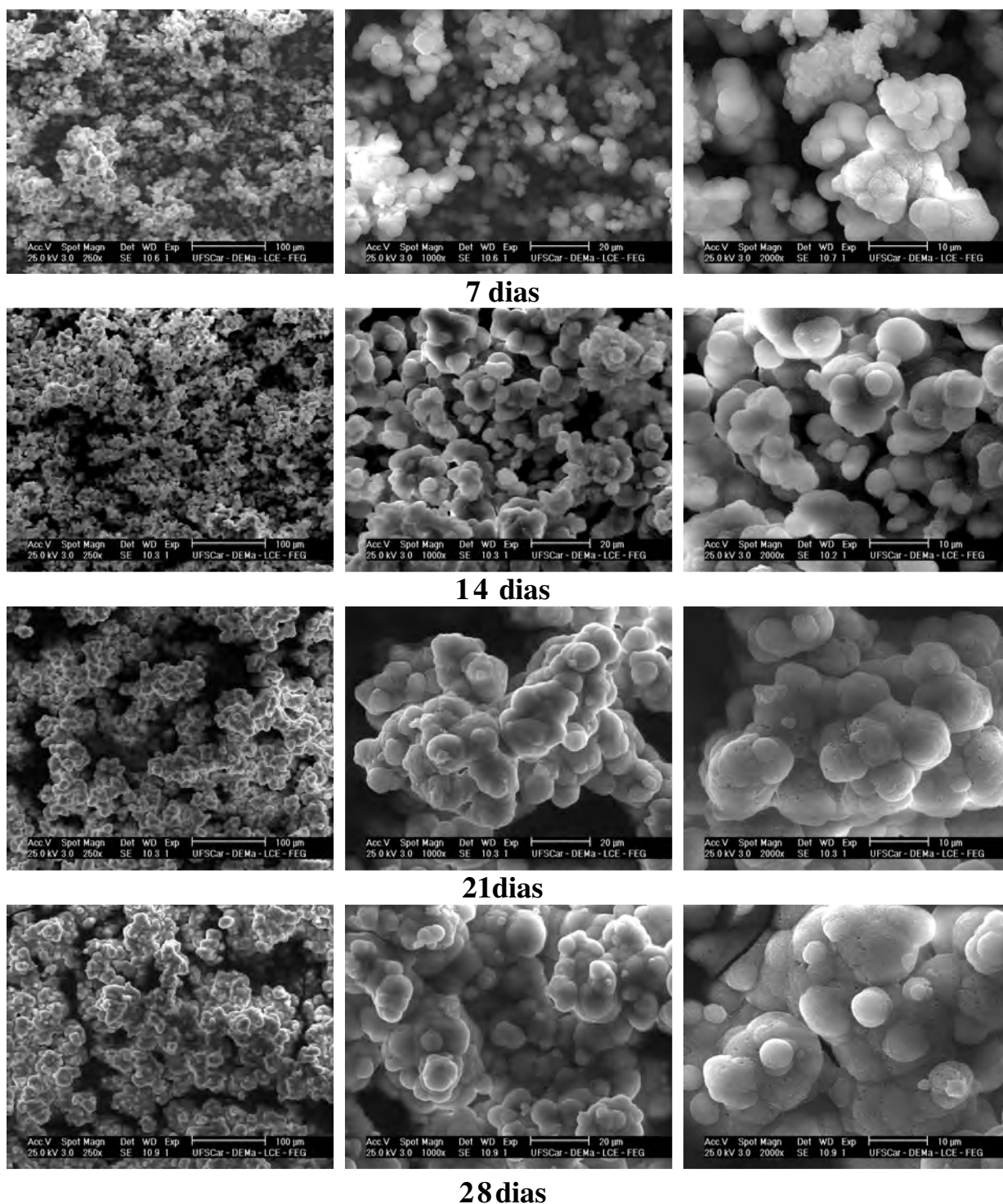


FIGURA 3.9: Micrografias de MEV da apatita depositada pelo método biomimético sobre a liga Ti-13Nb-13Zr por 7, 14, 21 e 28 dias, após o tratamento químico alcalino. Aumentos: 250, 1000 e 2000 x.

Resultados e Discussão

Tanto para as apatitas obtidas por eletrodeposição como pelo método biomimético é possível observar uma estrutura aberta e porosa, com a presença de macro e microporos. A resistência mecânica de um material cerâmico é diminuída devido à presença de poros (CALLISTER, 1991). Entretanto, no caso dos revestimentos de hidroxiapatita, a presença de poros com determinadas dimensões pode futuramente permitir o crescimento do tecido ósseo através deles, gerando um forte entrelaçamento entre o tecido ósseo e o implante. Com isto, aumenta a resistência do material *in vivo* (LE GEROS, 1993; HENCH & WILSON, 1999). Pelas micrografias mostradas nas Figs. 3.2 e 3.9, observa-se que os glóbulos formados pelo método biomimético (entre 10 e 20 μm) são maiores do que os formados via método eletroquímico (entre 1 e 2 μm).

Na Fig. 3.10 são mostrados os espectros de energia de raios X dispersos (EDS) obtidos pelo método biomimético para os diferentes tempos de imersão e na Tabela 3.3 são apresentadas as porcentagens dos elementos presentes no recobrimento e os resultados da razão Ca/P, obtidos por esses espectros. Os valores de EDS indicam que o método eletroquímico (Tabela 3.1) levou à formação de recobrimentos com valores da razão Ca/P mais próximos aos da HA biológica, que é de 1,67, enquanto que os valores para os recobrimentos obtidos pelo método biomimético estão mais próximos aos do fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ – TTCP), que é igual a 2,0, o que significa que ou foram formadas misturas de fosfatos de cálcio, ou que ocorreu a formação de uma apatita rica em cálcio.

No espectro de EDS referente ao recobrimento de 7 dias detectou-se uma porcentagem de aproximadamente 7,2 % em Ti, o que não ocorreu nos recobrimentos obtidos com os demais tempos de imersão. Isso sugere que o filme de apatita, no primeiro estágio, é fino e não recobre totalmente o óxido natural de titânio que se forma sobre a superfície da liga. Para os demais estágios, o recobrimento é mais espesso e impede a detecção de elementos de liga ou do óxido.

Resultados e Discussão

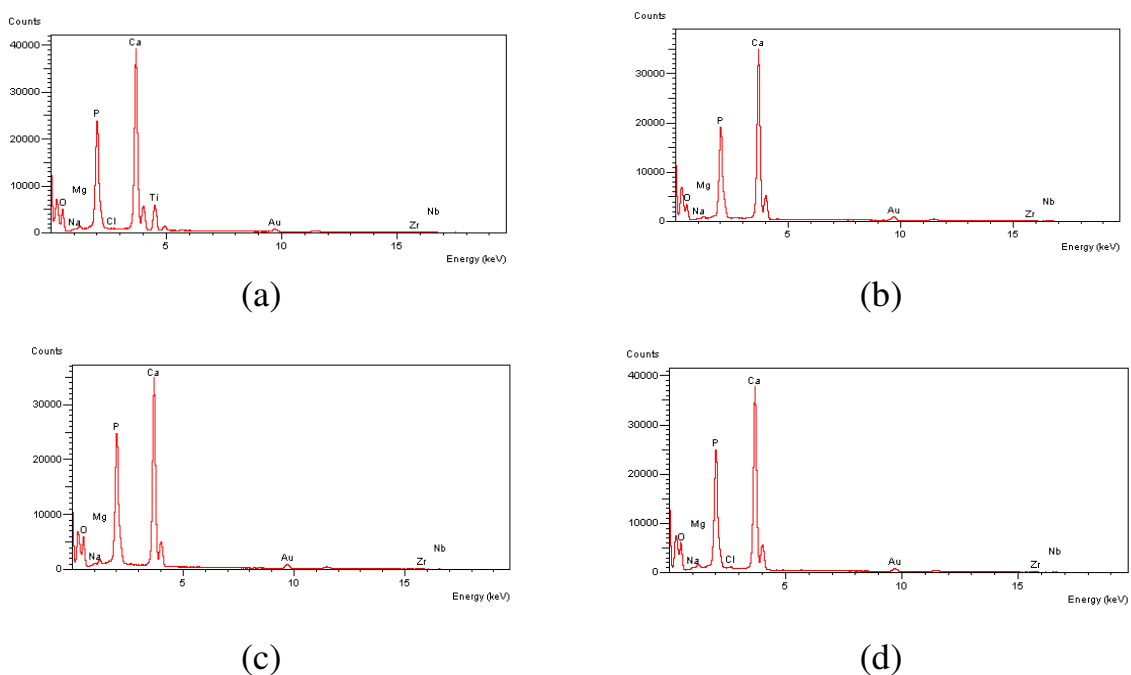


FIGURA 3.10: Espectros de EDS da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético, após o tratamento químico alcalino: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

TABELA 3.3: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético em diferentes tempos de imersão, após o tratamento químico alcalino.

	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
O / %	38,9	53,4	43,0	38,9
P / %	15,1	14,3	16,4	17,9
Ca / %	34,0	29,4	32,8	37,3
Ti / %	7,17	--	--	--
Ca/P	2,19	2,06	1,99	2,08

Na Fig. 3.11 são apresentados os difratogramas de raios X dos recobrimentos obtidos pelo método biomimético. Podem ser observados picos referentes à HA e ao TTCP, corroborando os resultados das razões Ca/P obtidas por EDS. É muito comum encontrar mais de uma fase em recobrimentos de fosfatos de cálcio. Isso, entretanto, não foi observado para o recobrimento eletroquímico. Observa-se porém que, nos difratogramas das apatitas eletrodepositadas, os picos referentes ao Ti são relativamente mais intensos que os dos difratogramas das apatitas obtidas pelo método biomimético, o que indica que os recobrimentos obtidos pelo segundo método são mais espessos.

Assim, embora o método biomimético produza recobrimentos mais espessos, o método eletroquímico é aquele que permite a obtenção de recobrimentos com estrutura mais próxima à da apatita biológica.

Entretanto, a fase TTCP é considerada muito promissora devido a sua participação na formação óssea, e também por ser precursora da fase HA. Segundo FENG *et al.* (2000), para se conseguir recobrimentos de fosfatos de cálcio sobre superfícies de Ti é necessário que a solução esteja acima do valor de equilíbrio de saturação do TTCP. Uma vez que a velocidade de crescimento de TTCP excede sua velocidade de hidrólise, existe a probabilidade de formação de uma mistura de fases de TTCP e HA (SHI *et al.*, 2001).

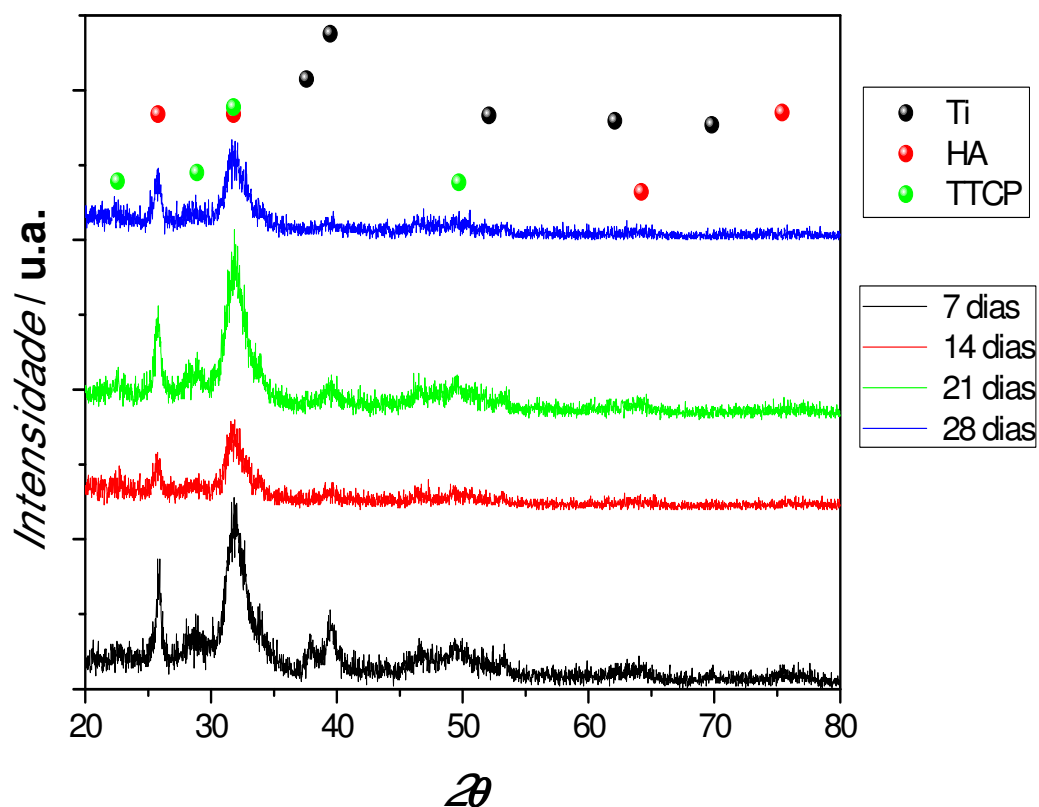


FIGURA 3.11: Difractogramas de raios X das apatitas formadas sobre Ti-13Nb-13Zr utilizando o método biomimético, após o tratamento químico alcalino.

Por fim, na Fig. 3.12 são mostrados os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos recobrimentos obtidos pelo método biomimético, após o tratamento químico alcalino, que assim como para os depósitos eletrodepositados, indicaram a presença dos grupos funcionais fosfato e hidroxila, que são característicos da hidroxiapatita, e também indicaram a formação da apatita carbonatada.

Resultados e Discussão

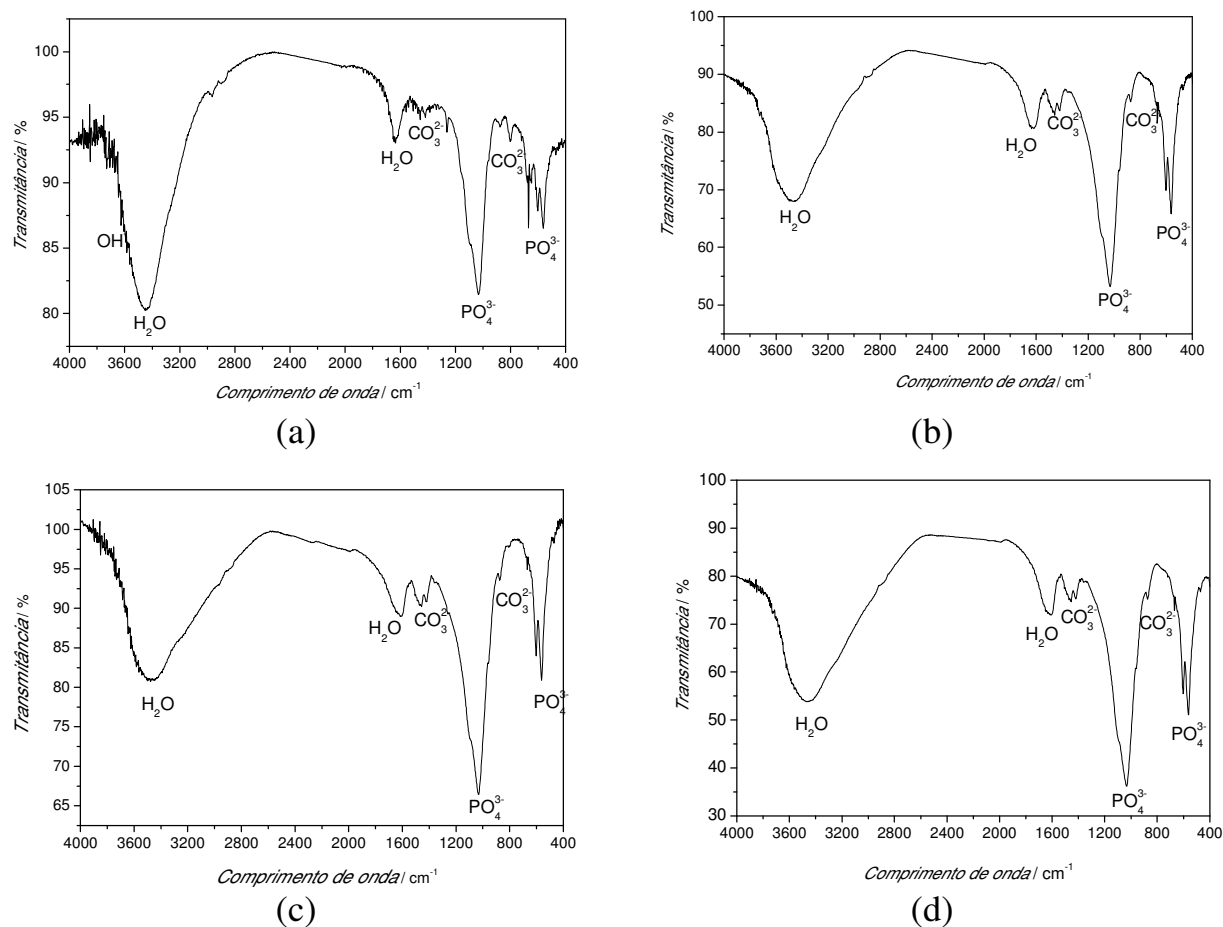


FIGURA 3.12: Espectros no infravermelho por transformada de Fourier da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com apatita pelo método biomimético, após o tratamento químico alcalino: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

3.2 – CRESCIMENTO DE ÓXIDOS

Neste tópico serão descritos os resultados obtidos para as modificações superficiais da liga Ti-13Nb-13Zr com recobrimentos de óxidos espessos e porosos ou finos e compactos.

3.2.1 - Crescimento anódico de filmes espessos

Na Fig. 3.13 é mostrada a variação do potencial *vs.* tempo durante o crescimento dos óxidos espessos sobre a liga Ti-13Nb-13Zr por oxidação anódica, para diferentes densidades de correntes aplicadas durante 300 segundos. Este ensaio foi realizado para verificar como a densidade de corrente aplicada afeta o potencial de ruptura elétrica do óxido. Nos instantes iniciais do crescimento, o potencial aumenta rápida e linearmente com o tempo. A diferença de potencial no filme aumenta linearmente com o aumento da espessura, mantendo o campo elétrico constante e caracterizando, portanto, um crescimento de óxido pelo modelo de alto campo (KELLY, 1982). A potenciais mais altos, entretanto, pode-se notar oscilações do potencial com o tempo, que caracterizam as etapas de ruptura e reconstrução para que a espessura do óxido seja mantida constante. A ocorrência do fenômeno de ruptura pode ser devida à pressão resultante do campo elétrico (eletroestricção) (IKONOPISOV *et al.*, 1979).

A ruptura elétrica dos filmes de óxidos anódicos ocorre quando portadores de carga, que são ejetados na interface óxido/solução sob ação de um campo elétrico, adquirem energia suficiente para excitar outros portadores da banda de valência para a banda de condução. Esse processo com colisões e excitações de

Resultados e Discussão

elétrons (conhecido como avalanche de elétrons) promove um aumento da densidade de corrente no interior do filme de óxido, levando à sua ruptura elétrica com emissão de faíscas. Independentemente da intensidade do campo elétrico, os portadores percorrem uma distância λ , correspondente a um caminho livre médio, antes de colidir com a rede e dissipar a energia em excesso. Valores de λ na faixa de 50 a 100 Å são comuns. Portanto, se o campo elétrico for alto o bastante, os portadores de cargas podem adquirir a energia necessária e, desta forma, pode ocorrer a ruptura elétrica.

Estudos realizados em nosso laboratório por MARINO (1997) mostraram que óxidos sobre Ti crescem a uma taxa de aproximadamente 2 nm V^{-1} , o que indica que esses óxidos crescidos galvanostaticamente sobre a liga Ti-13Nb-13Zr apresentam uma espessura de aproximadamente 400 nm.

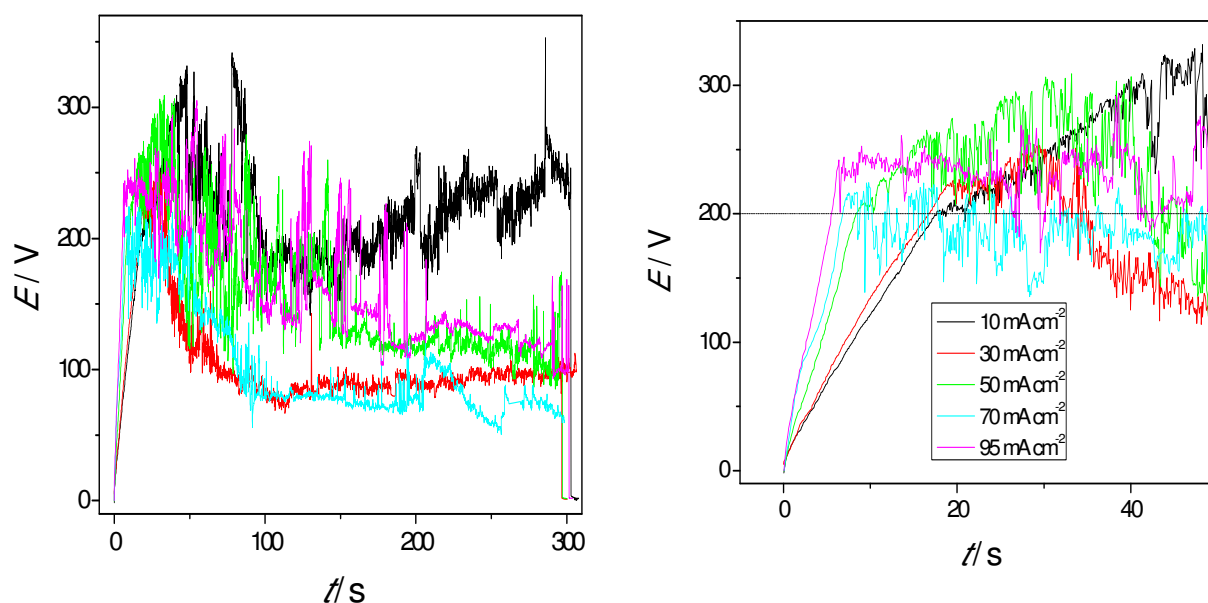


FIGURA 3.13: Curva potencial vs. tempo para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a diferentes densidades de correntes.

Independentemente da densidade de corrente aplicada, nota-se que o potencial de ruptura do óxido se encontra próximo a 210 V. Há uma variação, entretanto, no tempo em que ocorre a ruptura elétrica desses óxidos: quanto maior a densidade de corrente aplicada, menor o tempo para se chegar a E_{RUP} .

Realizou-se, também, anodizações a potenciais fixos, menores ou maiores que E_r , cujos perfis i vs. t podem ser vistos nas Figs. 3.14 e 3.15. Esses perfis cronoamperométricos evidenciam a diferença de comportamento quando filmes são crescidos em potenciais maiores que o de ruptura. Nos primeiros instantes de anodização há um transiente de corrente (aumento abrupto seguido de queda), depois a densidade de corrente passa por mínimos e máximos oscilatórios devido às intensas variações de área do óxido em contato com o eletrólito, que caracterizam o processo de ruptura elétrica do óxido. Quanto maior o potencial aplicado, maior é o efeito ruptura/reconstrução do óxido e maior a amplitude da densidade de corrente. Esses resultados estão de acordo com os estudos de SUL *et al.* (2002) que indicam que a oxidação por micro-arco não é um processo reprodutível.

Durante o processo de oxidação anódica com micro-arcos (MAO) ocorre uma liberação de energia considerável na forma de calor e, com isso, há um aumento na temperatura da solução. Isto pode favorecer o processo de dissolução da camada de óxido, sendo então conveniente controlar a temperatura da solução, mantendo-a constante e baixa durante o processo de anodização.

Resultados e Discussão

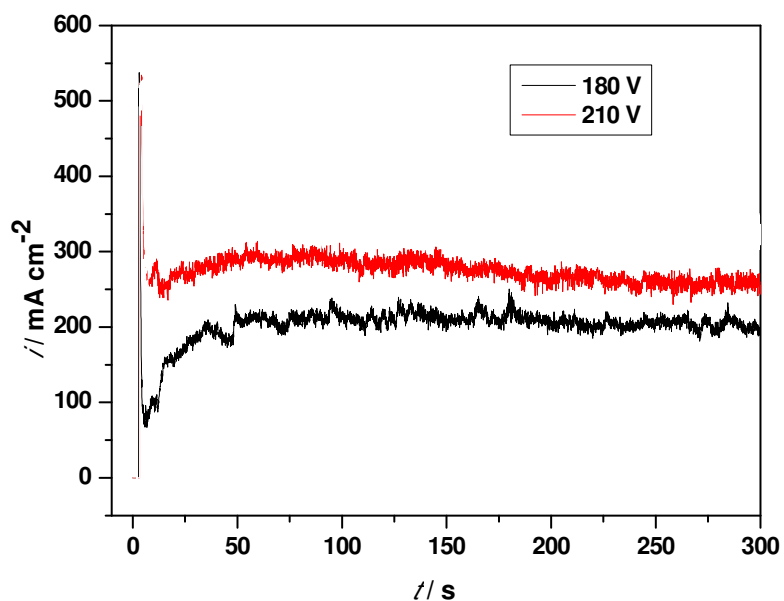


FIGURA 3. 14: Curva cronoamperométrica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a potenciais inferiores ao potencial de ruptura.

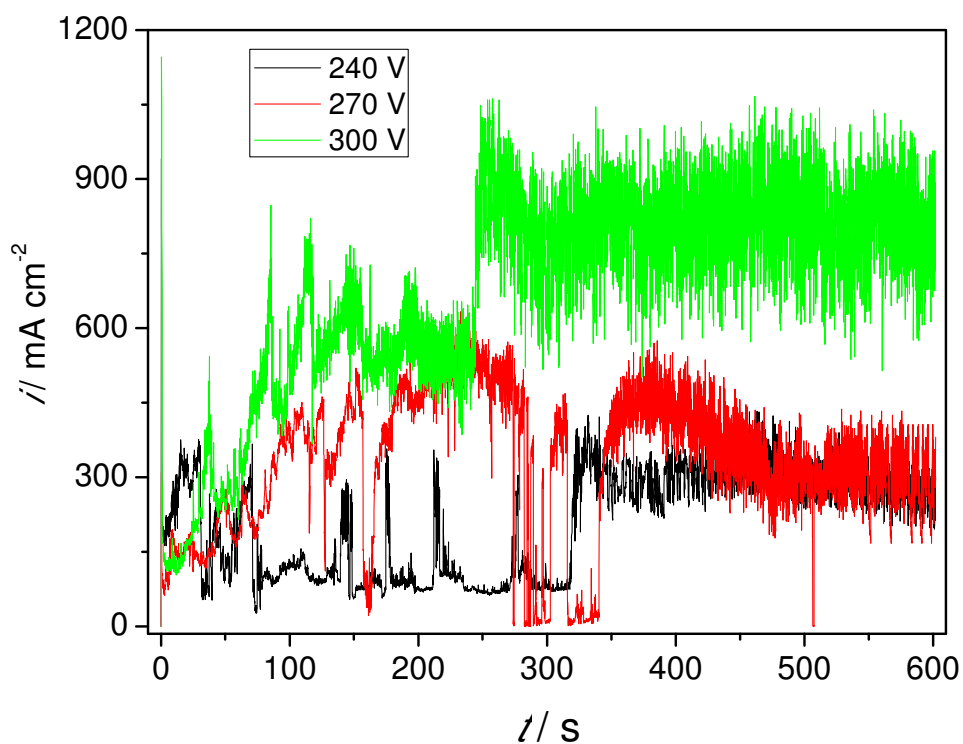


FIGURA 3.15: Curva cronoamperométrica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato a potenciais superiores ao potencial de ruptura.

Com o objetivo de se investigar a morfologia e a porosidade dos óxidos obtidos por micro-arco a diferentes potenciais, a superfície dos mesmos foram analisadas por micrografias de MEV. Na Fig. 3.16 são mostradas as micrografias de MEV dos óxidos obtidos aplicando-se diferentes potenciais (maiores e menores que o de ruptura) durante 60 segundos. Observa-se que para potencial menor do que o de ruptura estabelecido na Fig. 3.13 ($E < 210 \text{ V}$) não são observados poros na superfície do óxido. A 210 V aparecem os primeiros poros, porém ainda de forma discreta. Já para potenciais superiores a 210 V, os resultados de MEV indicam uma superfície formada por um filme denso e compacto, com poros que estão distribuídos aleatoriamente sobre a superfície, com diâmetro de vários micrômetros, sendo que esses poros possuem tamanho e distribuição uniformes. Com um aumento do potencial, a oxidação por micro-arco tornou-se mais ativa e vigorosa, resultando em filmes de óxidos com poros irregulares.

De acordo com a literatura, o desenvolvimento de faíscas a potenciais acima dos quais ocorre ruptura do filme de óxido 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).

Resultados e Discussão

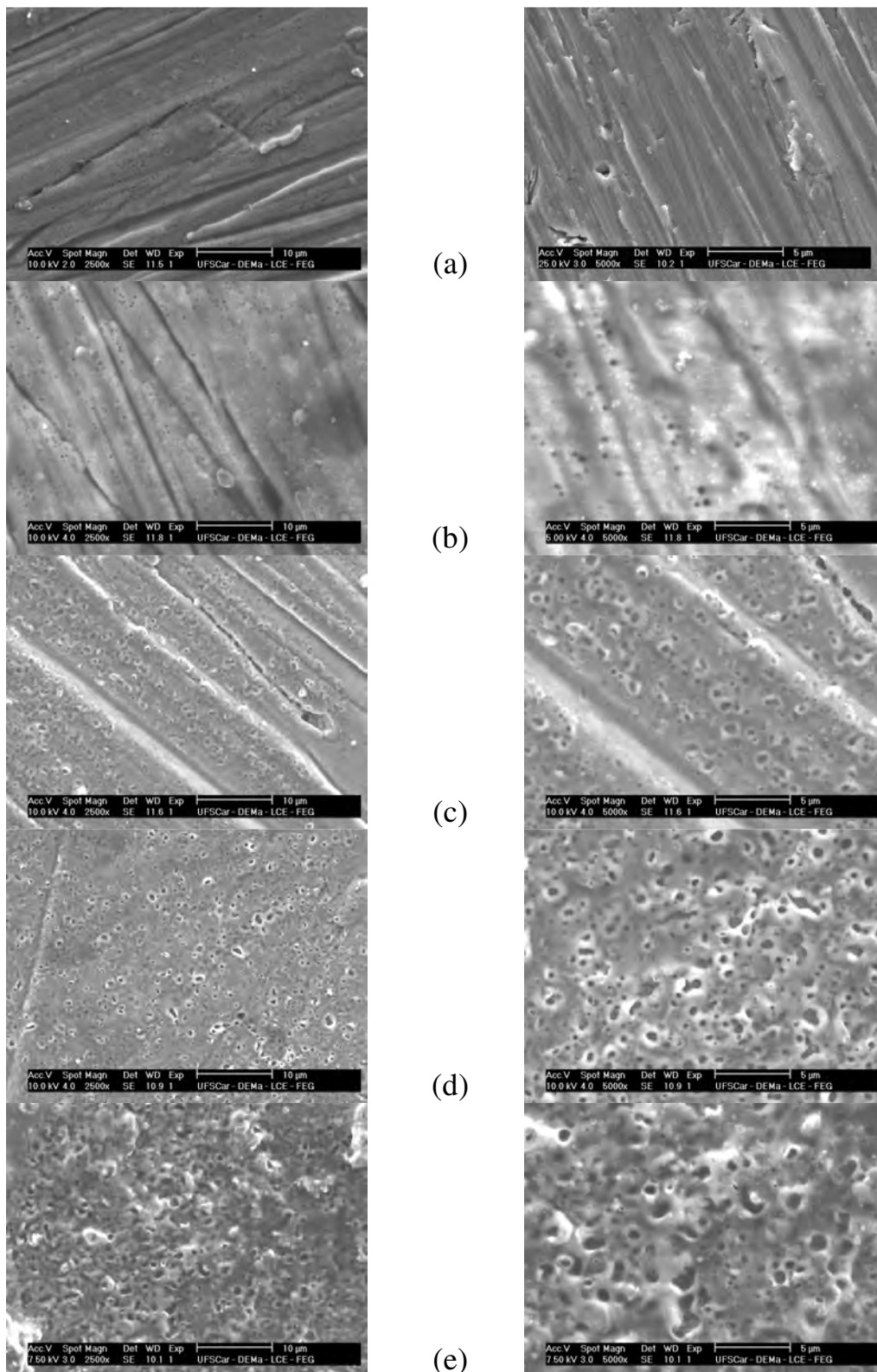


FIGURA 3.16: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, durante 60 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.

Resultados e Discussão

Estudos de XIE (2006) mostraram que realizar um pré-tratamento químico com HF 5 %, sobre Ti, favorecia a formação de óxido poroso por micro-arco. Com isso, resolveu-se estudar o efeito do ataque químico com solução de HF sobre a liga Ti-13Nb-13Zr, na formação de superfícies porosas. Na Fig. 3.17 são mostradas as micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr sem o ataque e após tratamento químico com HF 5 %, em diferentes tempos. Antes do tratamento químico é observado apenas o óxido fino, crescido espontaneamente sobre a superfície da liga. Após o ataque químico a morfologia superficial muda consideravelmente: a tempos menores de ataque (30 s), a superfície apresenta uma morfologia com sulcos curvilíneos que se tornam menos definidos e evidentes à medida que aumenta o tempo. Além disso, com o tempo de ataque aparecem sobre a superfície formações laminares multiformes. À medida que aumentam essas formações, os sulcos desaparecem e a superfície mais interna parece mais plana, de forma que depois de 180 s de ataque, não se observam mais os sulcos curvilíneos, apenas formações irregulares.

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores das porcentagens dos elementos presentes na superfície da liga, após os diferentes tempos de ataque químico com HF 5 %, obtidos por EDS. Os dados da tabela parecem indicar que o Ti dissolve preferencialmente quando o tempo de ataque químico é aumentado, enquanto que a quantidade de Nb é maior que a de Zr considerando a quantidade nominal da liga. O Zr apresenta sempre uma quantidade aproximadamente constante e ligeiramente superior à nominal da liga. Por fim, não se observa uma porcentagem significativa de flúor na superfície da liga depois do ataque químico, independentemente do tempo do processo. Ou seja, a superfície da liga é enriquecida de Nb à custa da dissolução preferencial do Ti, enquanto que o teor de Zr permanece praticamente constante.

Resultados e Discussão

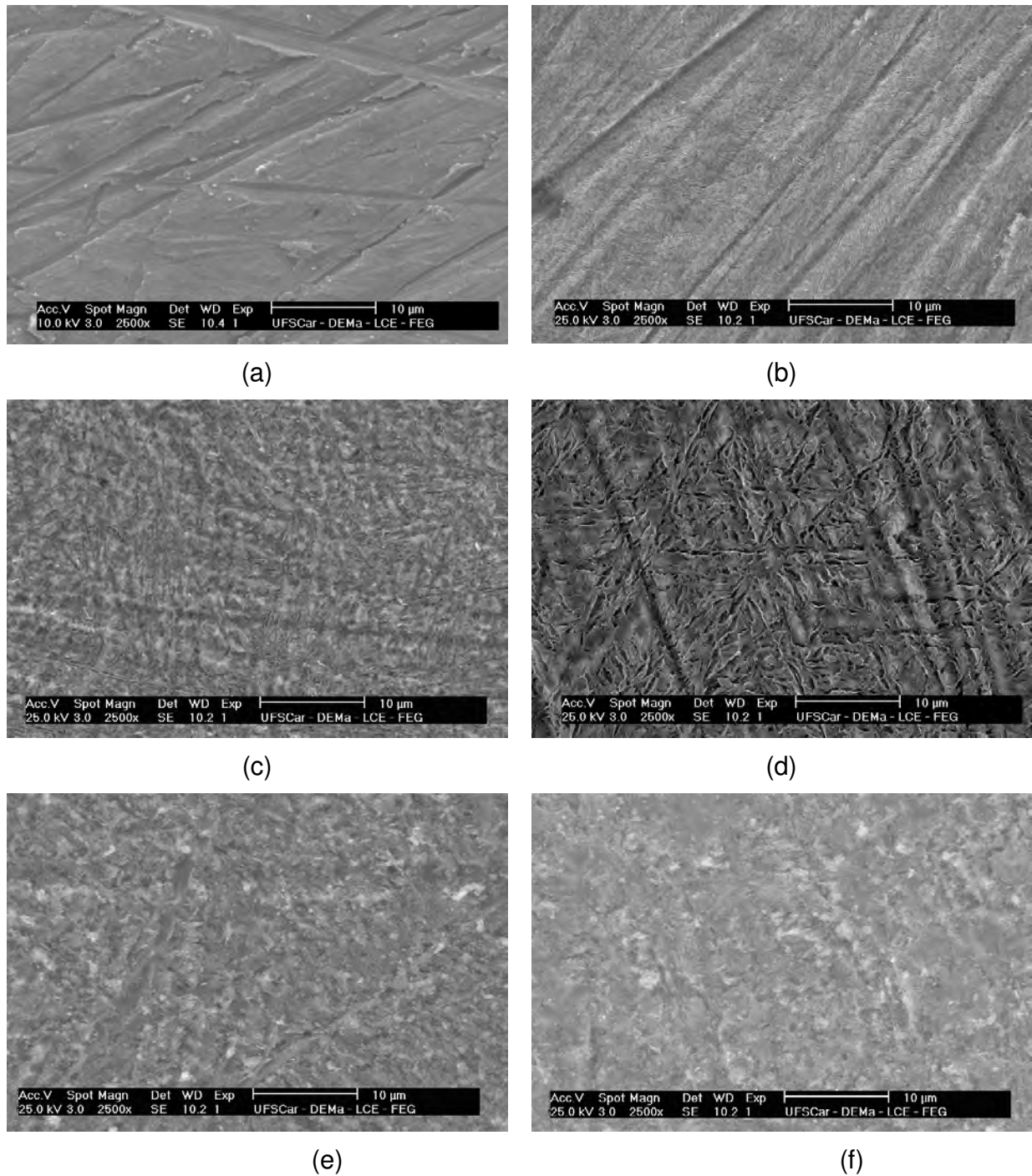


FIGURA 3.17: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr após ataque químico com HF 5 % em diferentes tempos: (a) sem ataque (b) 30; (c) 60; (d) 90; (e) 120 e (f) 180 s.

Resultados e Discussão

TABELA 3.4: Porcentagens dos elementos presentes na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr após o pré-tratamento químico com HF em diferentes tempos, obtidos por EDS.

t / s	Ti / % massa	Zr / % massa	Nb / % massa
30	72	15	13
60	70	15	15
90	68	16	16
120	67	16	17
180	67	14	19

Após o tratamento químico com HF a diferentes tempos, realizou-se a anodização por MAO da liga Ti-13Nb-13Zr para verificar se o ataque ácido favoreceria a formação da camada de óxido poroso sobre a liga. A morfologia dos óxidos obtidos é mostrada nas micrografias de MEV das Figs. 3.18 – 3.20, dependendo do tempo de pré-tratamento e do potencial aplicado. Primeiramente, pode ser observado que o pré-tratamento não afetou o potencial de ruptura elétrica dos óxidos crescidos sobre a liga, visto que para potenciais menores que 210 V não são observados óxidos com morfologia porosa. Os óxidos crescidos a 240 V e 270 V apresentam morfologia disforme, com “buracos curvilíneos” de tamanhos e formas irregulares, e quanto maior o tempo de ataque, mais irregulares e disformes são os “buracos” obtidos. Os óxidos crescidos a 300 V foram os que apresentaram poros mais bem definidos; entretanto, quando se compara com os óxidos crescidos sobre a liga sem pré-tratamento, observa-se que esses últimos apresentaram tamanhos e formas mais regulares. Com o aumento do tempo de ataque para 180 segundos, os poros se tornaram menores e menos densos. Esses resultados indicam que o pré-tratamento químico com HF sobre a liga não favoreceu a formação de óxidos com porosidade regular, como ocorreu para o Ti puro no trabalho descrito por XIE (2006). Uma explicação para esses resultados seria que o enriquecimento de Nb e concomitante empobrecimento de Ti, decorrente do ataque químico, tornou a superfície menos suscetível à formação de óxidos porosos.

Resultados e Discussão

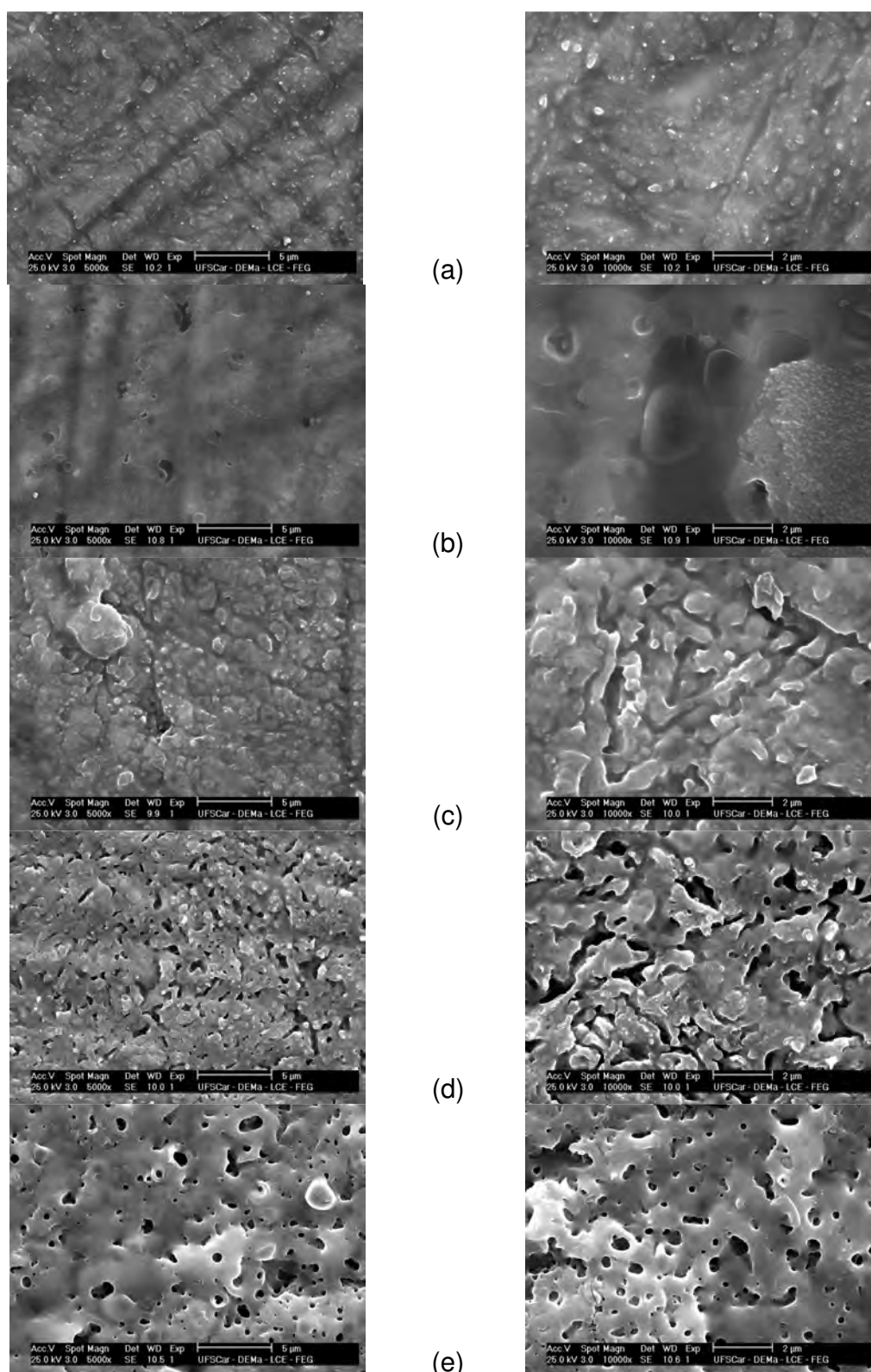


FIGURA 3.18: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, após o tratamento químico com HF 5 % por 30 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.

Resultados e Discussão

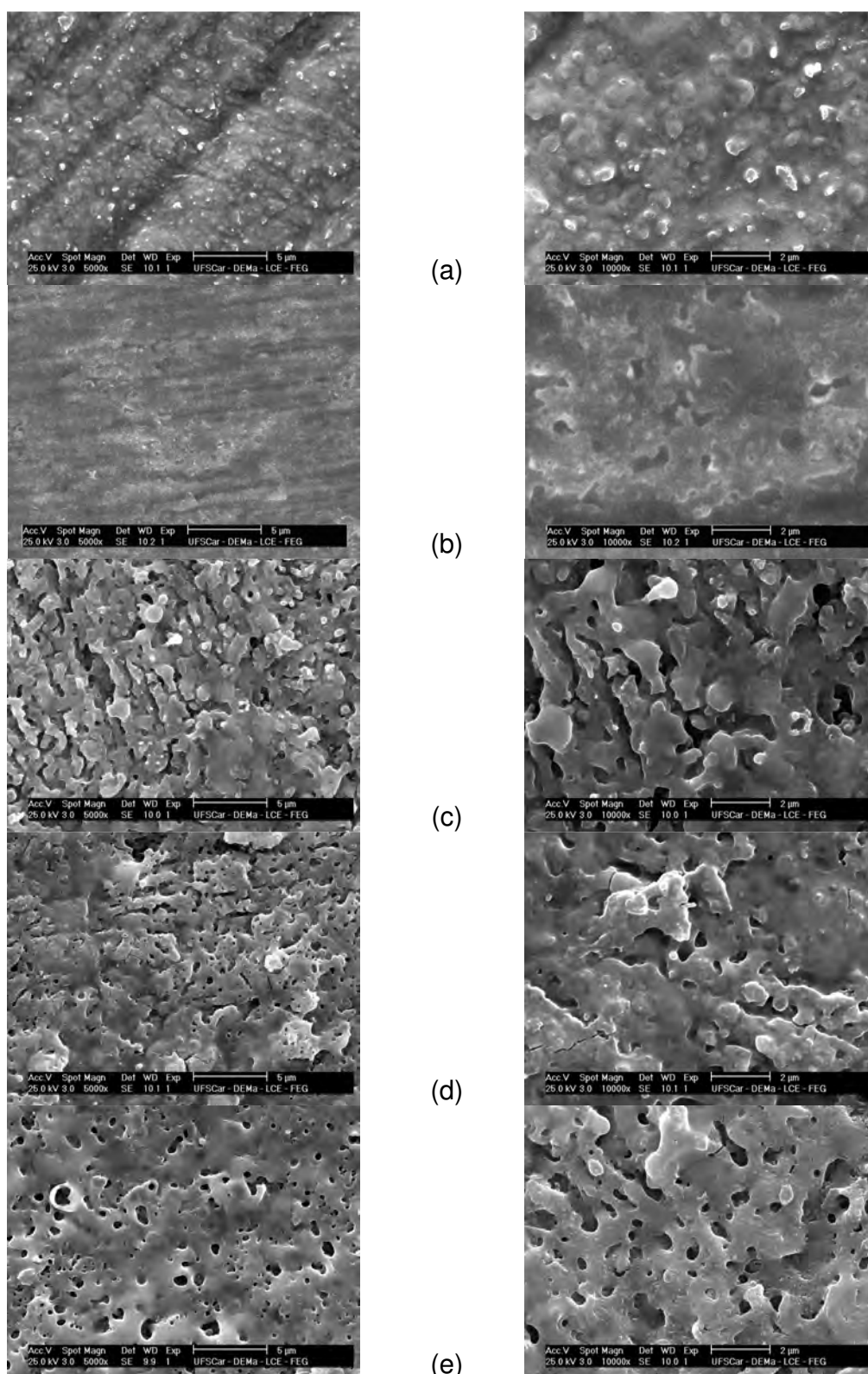


FIGURA 3.19: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, após o tratamento químico com HF 5 % por 90 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.

Resultados e Discussão

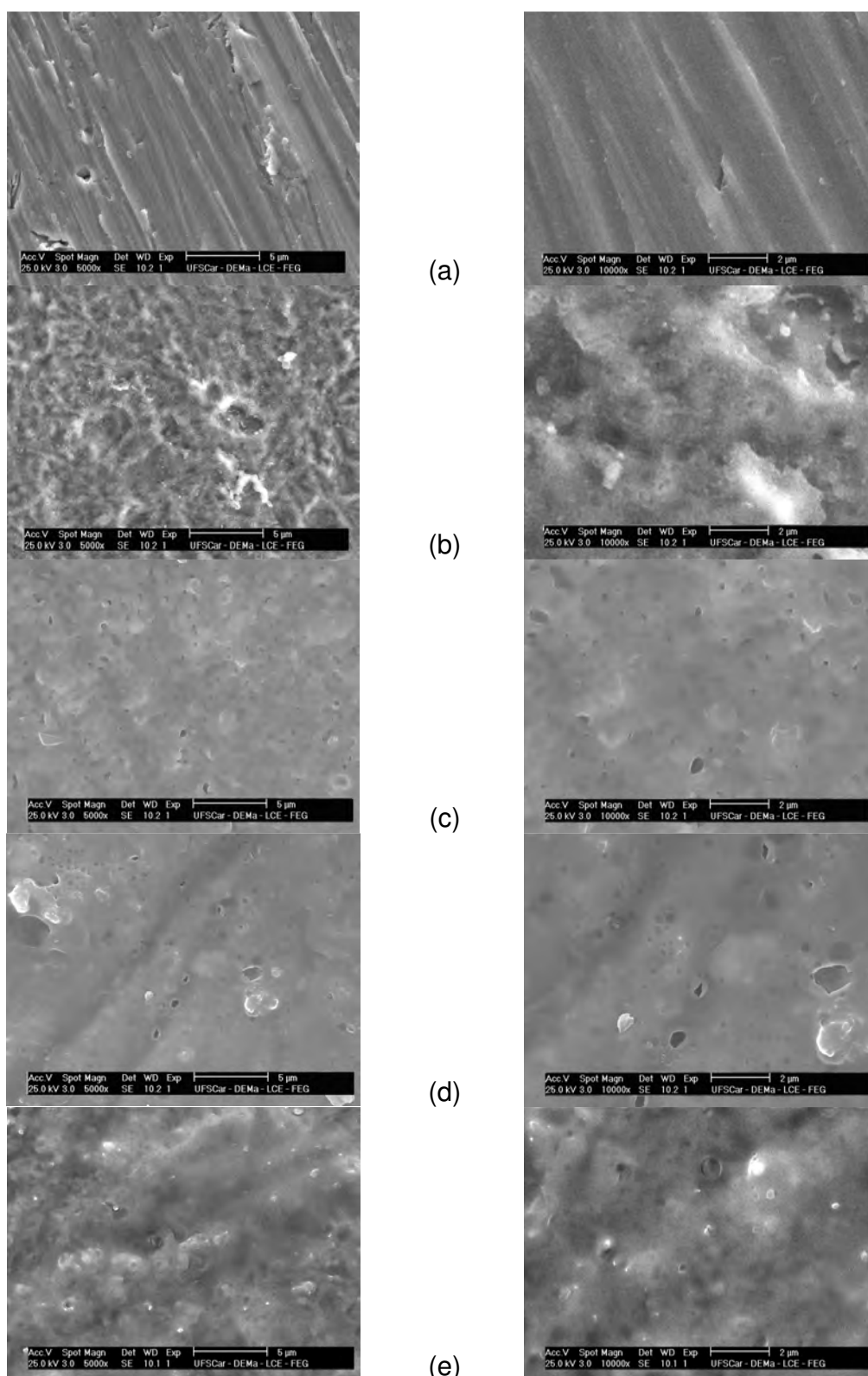


FIGURA 3.20: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos a diferentes potenciais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato após o tratamento químico com HF 5 % por 180 s: (a) 180 V; (b) 210 V; (c) 240 V; (d) 270 V e (e) 300 V.

Portanto, pode-se afirmar que a liga anodizada a potenciais menores que 210 V não resultou em óxidos com porosidade significativa, como é desejado nesse trabalho. Sendo assim, os estudos de micro-arco a potencial constante foram feitos a potenciais maiores que 210 V.

Outro parâmetro analisado no processo de formação de óxidos por micro-arco foi o tempo de anodização da liga em solução tampão fosfato, a potenciais maiores que o potencial de ruptura elétrica do óxido. As micrografias obtidas são mostradas na Fig. 3.21, de onde se depreende que a morfologia do filme de óxido não muda significativamente com o tempo de anodização. Para um mesmo potencial, os óxidos obtidos apresentaram mesma densidade e distribuição de poros, e poros de tamanhos semelhantes. Há relatos que tempos entre 1 e 5 minutos são suficientes para produzir superfícies porosas de titânio (ou ligas) por oxidação por micro-arco (FINI *et al.*, 1999; YANG *et al.*; 2004; SUN *et al.*, 2008).

Como visto até o momento, independentemente do tempo de anodização ou do pré-tratamento, os óxidos formados a 300 V são os que apresentam maior porosidade.

Resultados e Discussão

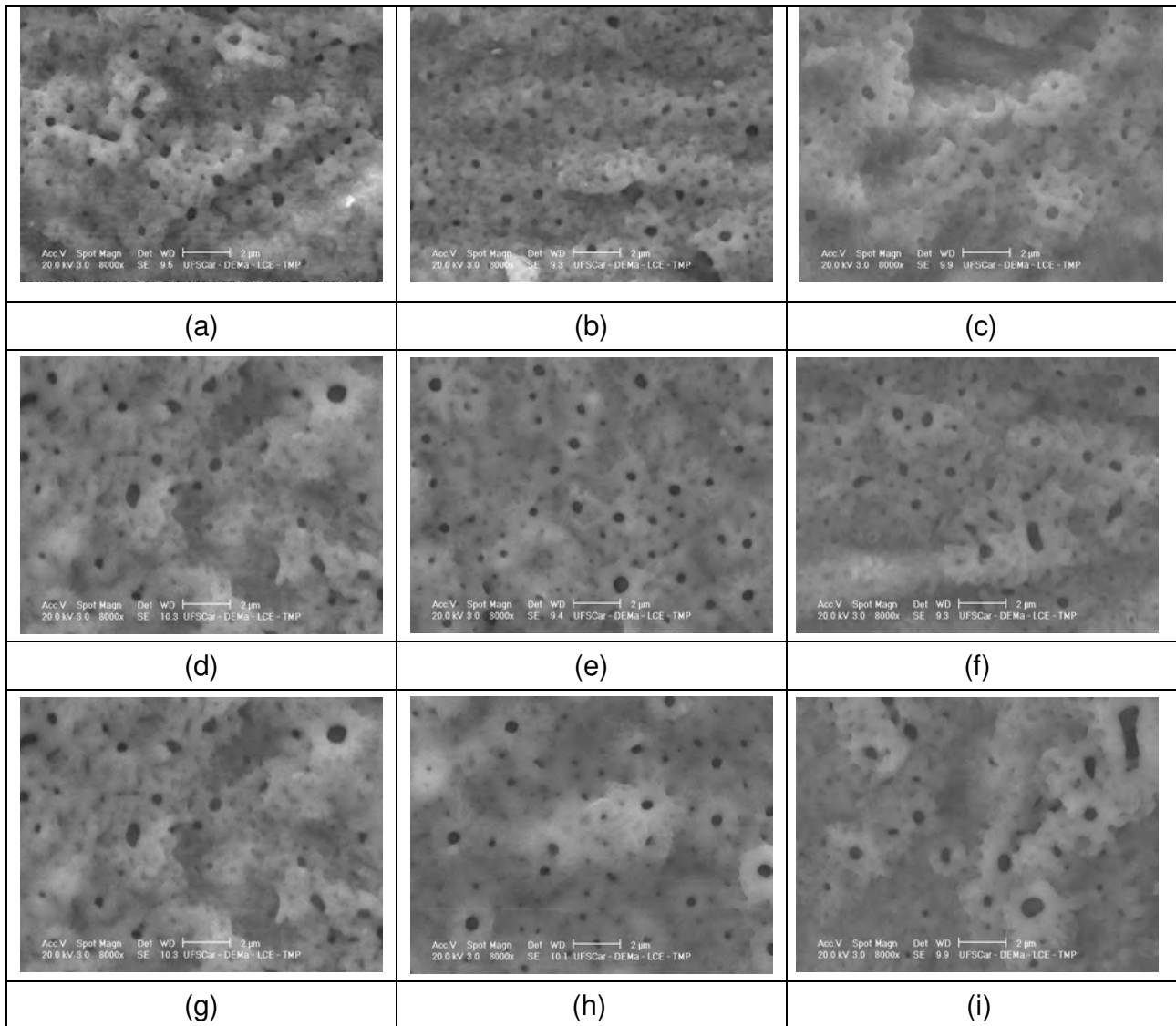


FIGURA 3. 21: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, a diferentes tempos de anodização e potenciais. a 240 V: (a) 60 s, (b) 300 s, (c) 600 s; a 270 V: (d) 60 s, (e) 300 s, (f) 600 s; a 300 V: (g) 60 s, (h) 300 s, (i) 600 s.

3.2.2 – Crescimento anódico de óxidos finos

Além da oxidação anódica por MAO, investigou-se também a formação de óxidos compactos e finos por voltametria de varredura linear, para assim verificar a influência da porosidade da superfície como suporte para as apatitas formadas e também da espessura do óxido na proteção contra corrosão. A Fig. 3.22 mostra o perfil voltamétrico da liga Ti-13Nb-13Zr em tampão fosfato. Analisando este perfil, verifica-se que na região em estudo, ou seja, entre -1,5 V e 8,0 V, não ocorre corrosão, e o voltamograma é típico de metais válvula (há passagem de corrente no sentido anódico e não no catódico, devido à formação do filme passivante altamente estável). Para uma melhor análise, esse voltamograma foi dividido em cinco regiões. Na região A, onde a corrente é catódica, ocorre a redução da água com desprendimento de hidrogênio. A região B consiste em uma varredura desde o potencial de inversão de corrente catódica para anódica até o potencial de pico de corrente anódica. Nessa região ocorre a oxidação anódica do metal, onde a corrente, em geral, aumenta em função do potencial aplicado devido à injeção de defeitos no óxido previamente formado em circuito aberto. Assim, nesta região ocorre o crescimento do óxido anódico, preferencialmente por migração de íons. O pico 1 reflete um máximo de corrente anódica, indicando que o óxido formado possui características protetoras. A seguir a corrente permanece praticamente constante com o aumento do potencial, correspondendo à região C. Nesta região a liga Ti-13Nb-13Zr encontra-se no estado passivo, onde há o aumento de espessura do filme com o aumento do potencial, segundo o modelo de alto campo (KELLY, 1982). Conseqüentemente, a mudança na espessura do óxido com o potencial de crescimento pode alterar a resistência à corrosão destes filmes protetores (YEROKHIN *et al.*, 2000).

Resultados e Discussão

A região D caracteriza-se pela inversão da varredura, onde a corrente diminui rapidamente, tendendo a zero e mantendo-se então constante, o que caracteriza mais uma vez um comportamento típico dos metais do tipo válvula, isto é, possuem forte tendência a formar óxidos espontâneos, estáveis e, portanto, de difícil redução (KELLY, 1982). A região E, na qual a corrente é catódica, corresponde ao reaparecimento da reação de desprendimento de hidrogênio sobre o óxido que não foi reduzido.

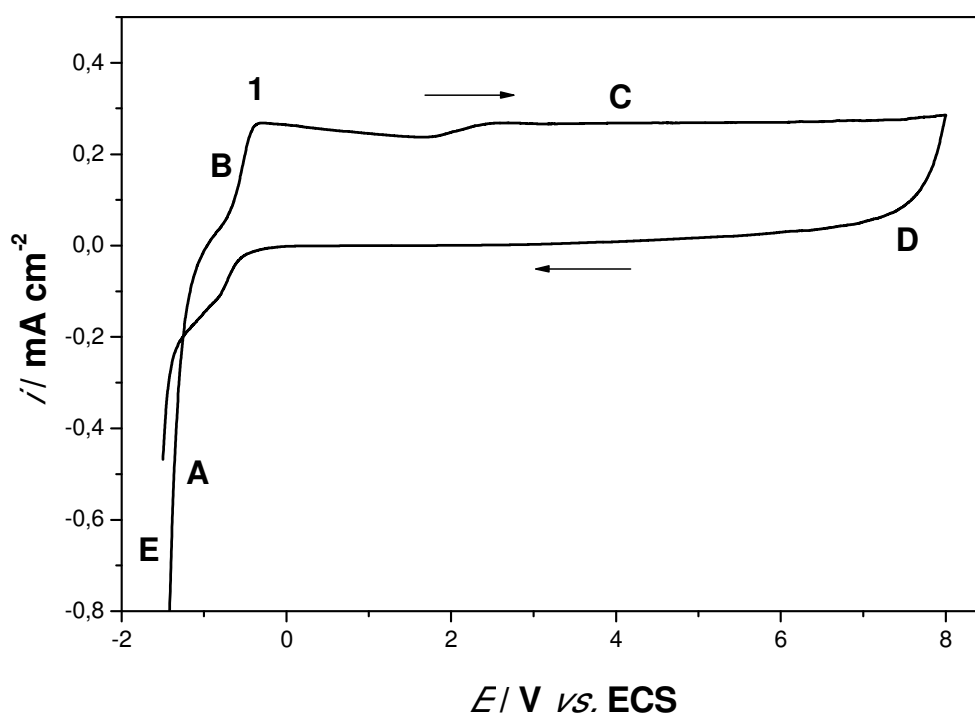


FIGURA 3.22: Voltametria cíclica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato (pH 5), a $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Para investigar a morfologia dos óxidos foram feitas análises por MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido de -1,5 V até 8 V, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em solução tampão fosfato. Essas micrografias, mostradas na Figura 3.23, evidenciam que o óxido formado nessas

Resultados e Discussão

condições são compactos e mais finos do que os crescidos por MAO, visto que é possível observar marcas na superfície da liga deixadas pela lixa utilizada previamente no preparo da amostra. A taxa de anodização de um metal válvula tem sido estimada como aproximadamente 2 nm V^{-1} (MARINO, 1997; OLIVEIRA, 2000).

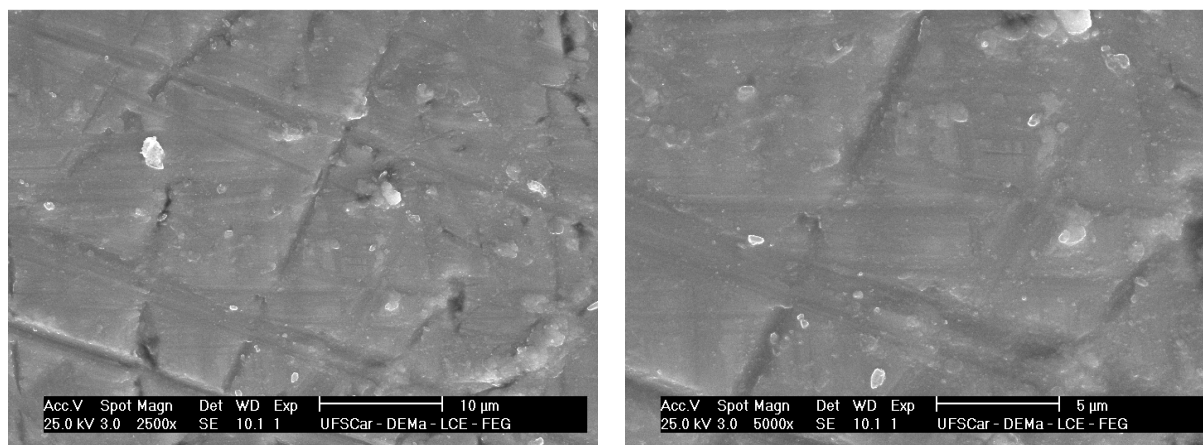


FIGURA 3.23: Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8,0 V em solução de tampão fosfato.

Na Fig. 3.24 são mostradas as micrografias de MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8,0 V em solução de tampão fosfato, seguido de tratamento químico com NaOH 5 mol L^{-1} por 24 horas a 60°C . Assim como observado na Fig. 3.8, pode ser visto também nessas micrografias que o tratamento com NaOH produziu uma mudança significativa na superfície da amostra. Isso se deve à formação da camada de hidrogel de titanato produzida por este tratamento, que é mais favorável e ativa para induzir a formação dos filmes de apatita.

Resultados e Discussão

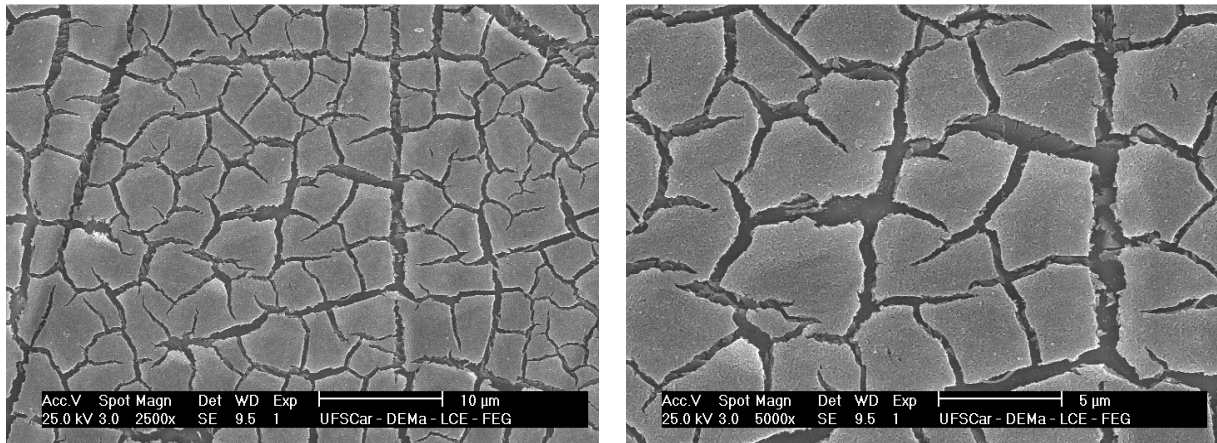


FIGURA 3.24: Micrografias de MEV da superfície da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8,0 V em solução de tampão fosfato, seguido de pré-tratamento químico com solução de NaOH 5 mol L⁻¹.

3.3 – SISTEMA ÓXIDO/APATITA

Neste tópico serão descritos os resultados obtidos para as modificações superficiais da liga Ti-13Nb-13Zr com óxidos crescidos por diferentes técnicas e posterior recobrimento com filmes de fosfato de cálcio.

3.3.1 - Óxido/Apatita biomimética

Nas Figs. 3.25, 3.26 e 3.27 são mostradas as micrografias de MEV das apatitas depositadas pelo método biomimético a diferentes tempos, sobre óxidos formados por MAO a 240 V, 270 V e 300 V, respectivamente. A morfologia das apatitas obtidas sobre os óxidos espessos não foi alterada com relação àquela sobre a liga sem ter sofrido o processo de anodização. Os depósitos de apatita apresentaram morfologia globular e uniforme, independentemente do tempo de imersão na solução de SBF, e glóbulos maiores para maiores tempos de imersão, com formação de aglomerados devidos à fusão de algumas partículas. Apresentaram, também, estrutura porosa e aberta, com a presença de macro e microporos. Observa-se ainda que o depósito obtido cobriu completamente os poros da camada de óxido, independentemente do potencial em que esses óxidos foram formados, os quais não são mais visíveis sob a camada de apatita formada. Óxidos formados a distintos potenciais não afetaram a morfologia da apatita obtida que, como pode ser visto pelas micrografias, apresentam mesmo formato e tamanho de glóbulos, dentro dos mesmos tempos de imersão em solução 1,5 SBF. Nas micrografias das apatitas formadas a maiores tempos de imersão são observadas rachaduras, sendo que isto é um indicativo que estas camadas são espessas.

Resultados e Discussão

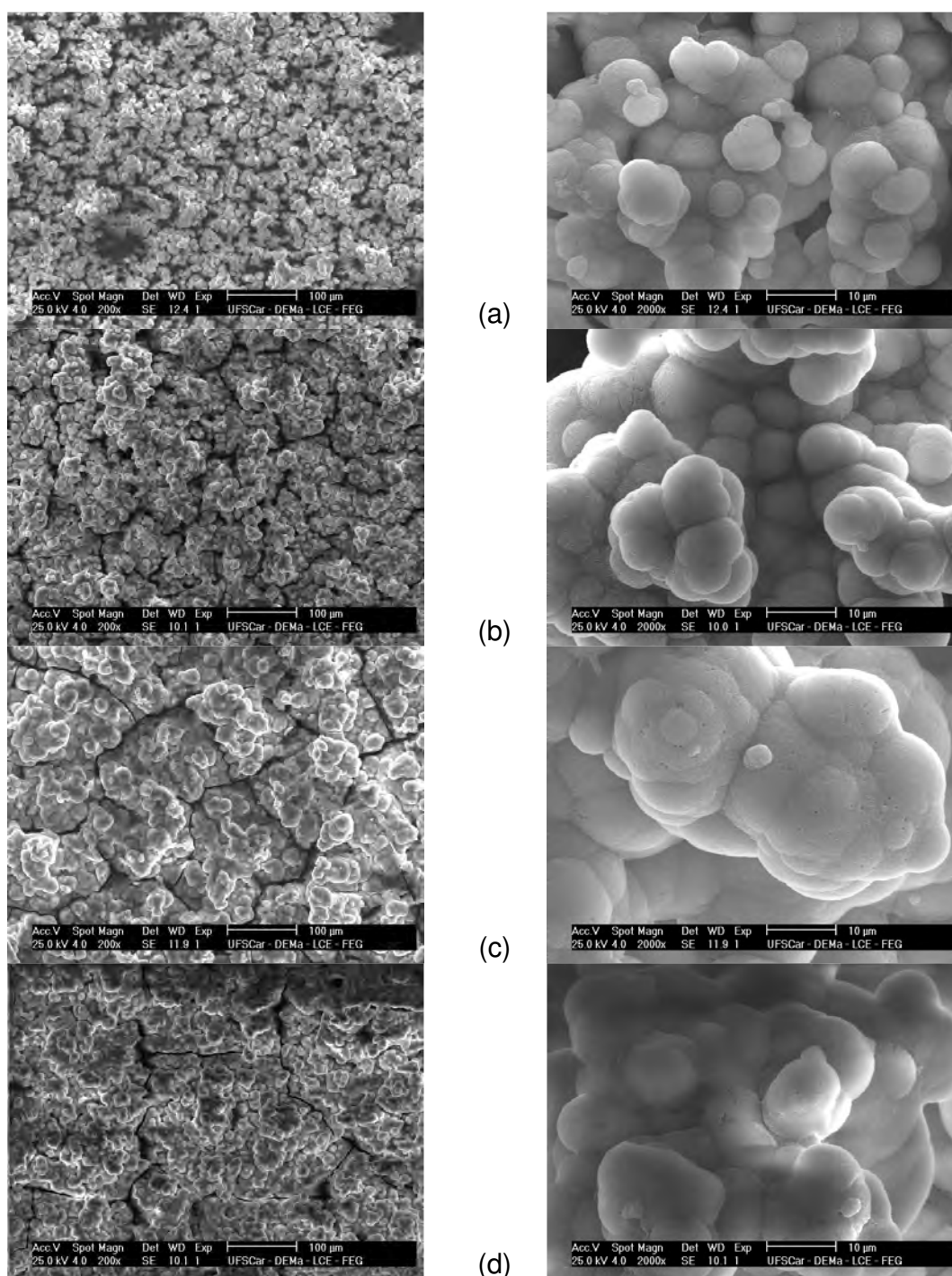


FIGURA 3.25: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

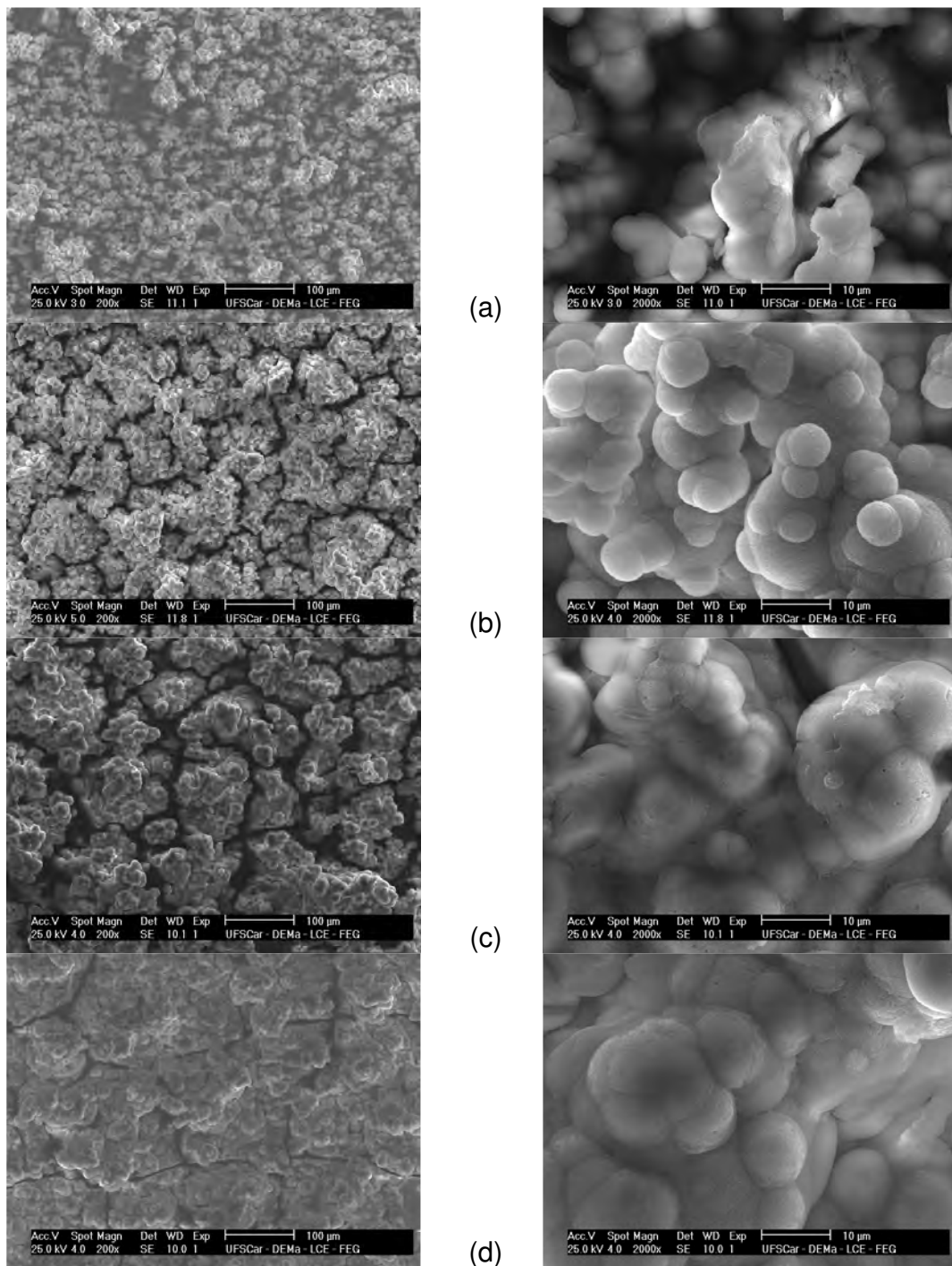


FIGURA 3.26: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

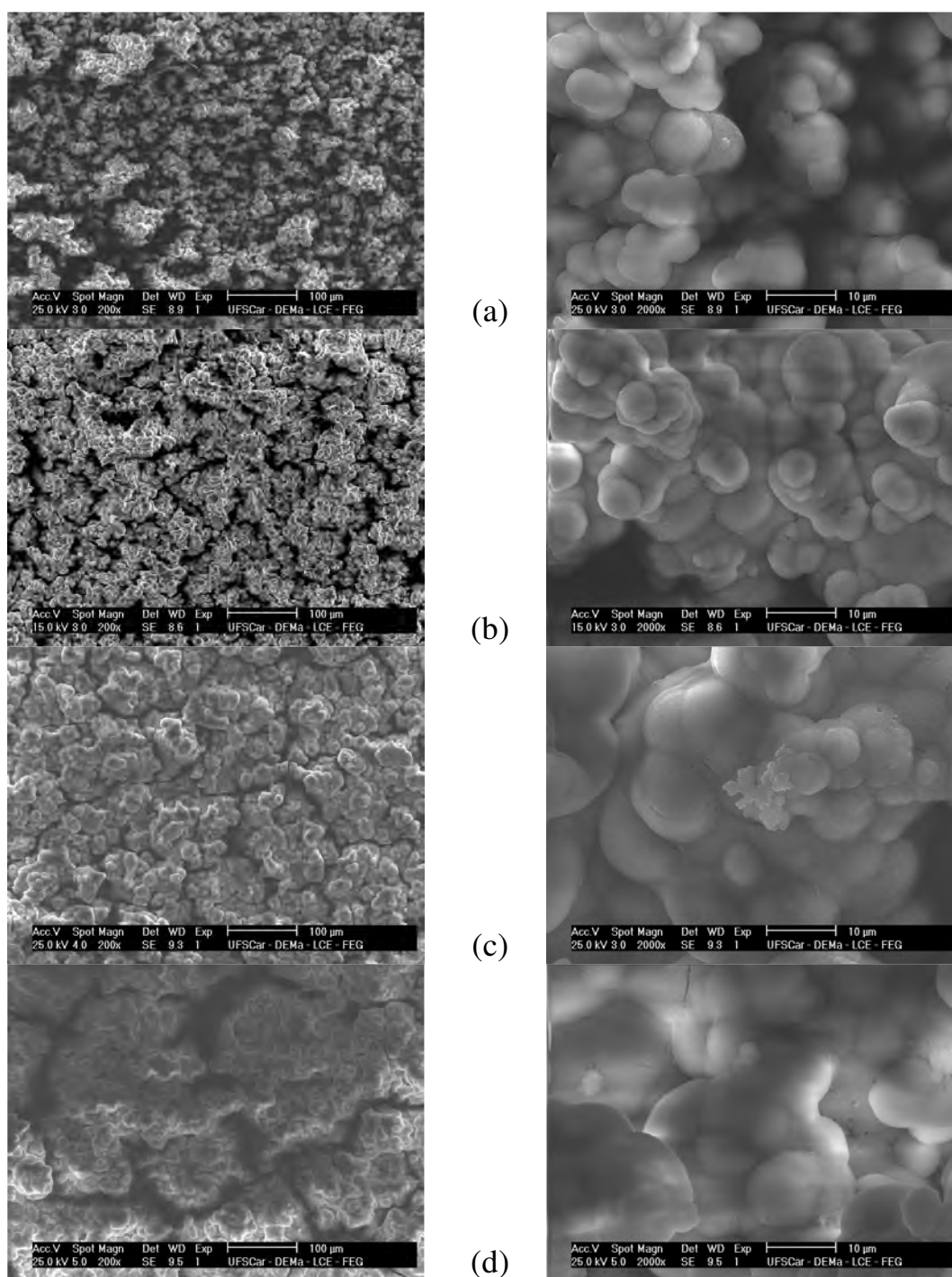


FIGURA 3.27: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato e cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

Na Fig. 3.28 são mostradas as micrografias de MEV dos óxidos crescidos potenciodinamicamente e cobertos com apatitas obtidas pelo método biomimético. Os depósitos apresentam morfologia globular e uniforme em todos os tempos de imersão estudados, embora tempos maiores apresentem a formação de glóbulos maiores, e formação de aglomerados. A morfologia da apatita formada sobre os óxidos mais finos e compactos não difere da das obtidas sobre os óxidos porosos e espessos obtidos por MAO, o que indica que para esse método, a porosidade não é um fator primordial para a obtenção da camada de apatita.

Nas Figs. 3.29, 3.30 e 3.31 são mostrados os espectros de EDS dos recobrimentos de apatita obtidos pelo método biomimético sobre os óxidos crescidos por micro-arco a diferentes potenciais e na Fig. 3.32 são mostrados os espectros de EDS das apatitas obtidas sobre os óxidos crescidos potenciodinamicamente (8 V). Na Tabela 3.5 estão mostradas as porcentagens de elementos presentes no recobrimento e a razão Ca/P (resultante das porcentagens de elementos) obtida por esses espectros. O teor de Ti diminui com o tempo de imersão em solução 1,5 SBF, até não ser mais detectado na superfície da amostra, o que indica que houve espessamento da camada cerâmica até recobrir totalmente a camada de óxido. As porcentagens de Ca e P, após a primeira semana de imersão, são praticamente constantes para os óxidos crescidos a potenciais mais baixos, enquanto que ocorre uma variação na porcentagem desses elementos nos recobrimentos obtidos sobre os óxidos crescidos a 300 V. Como pode ser observado, as razões Ca/P estão entre 2 e 2,5. Estes valores são superiores ao esperado para a hidroxiapatita (1,67), o que indica que os recobrimentos obtidos estão enriquecidos em Ca. Para os depósitos com razão Ca/P próxima de 2, pode-se pressupor que ocorreu a deposição de outros tipos de fosfato de cálcio, como o fosfato tetracálcico (2,0); entretanto, para os depósitos com razões mais altas, pode-se pressupor que ocorreu a deposição de duas ou mais fases de fosfatos de cálcio.

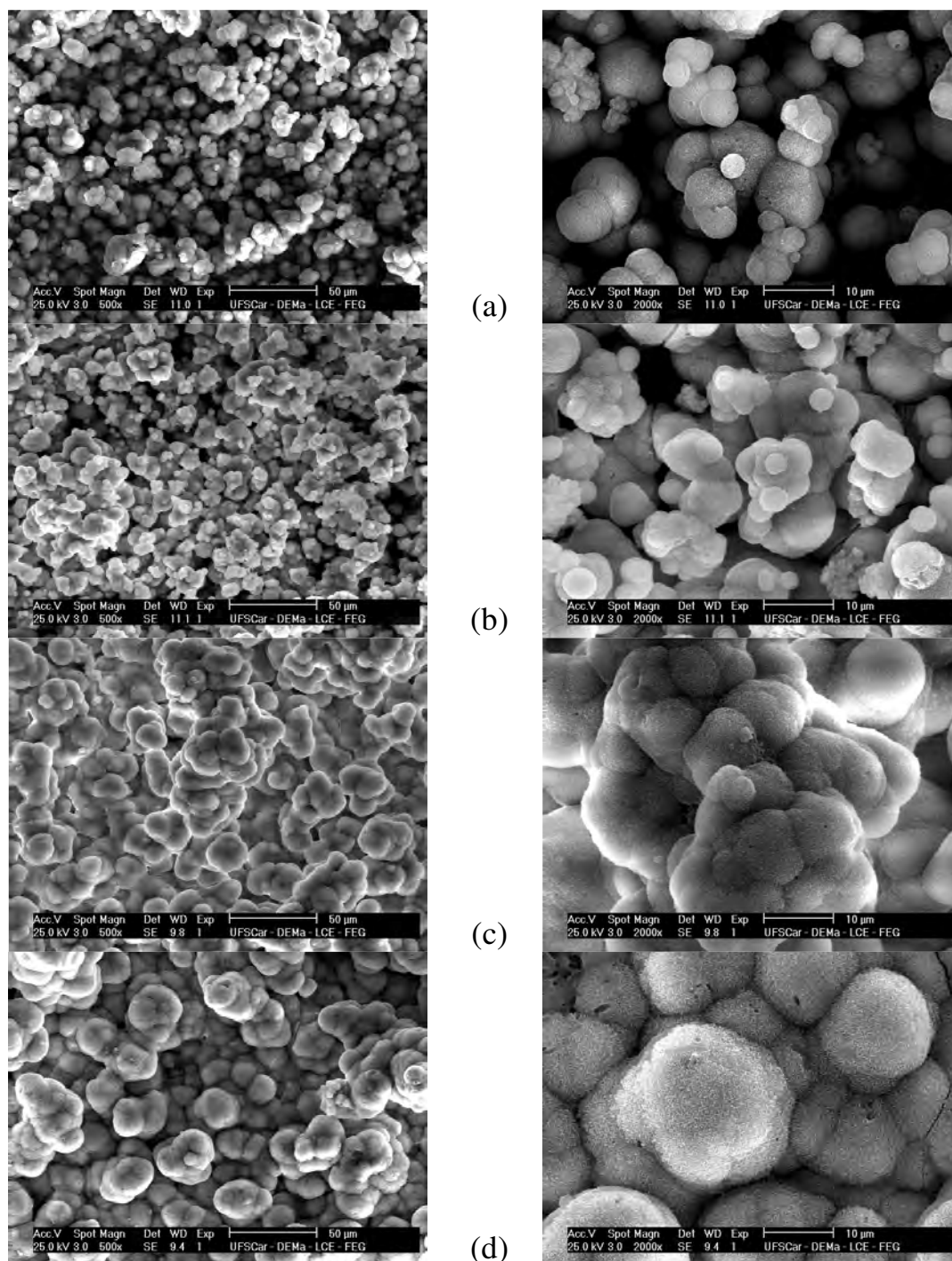


FIGURA 3.28: Micrografias de MEV dos óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato, cobertos com HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

Embora os óxidos crescidos até 8 V sejam mais finos (~15 nm) do que os crescidos por MAO, percebe-se pelos resultados de EDS e pelos dados da Tabela 3.5 que as apatitas obtidas seguem as mesmas tendências do que as obtidas sobre os óxidos porosos. Isso indica que a formação da camada de outra fase de fosfato de cálcio, ou a formação de duas ou mais fases pelo método biomimético, ocorre independentemente da morfologia do substrato em que a deposição é feita.

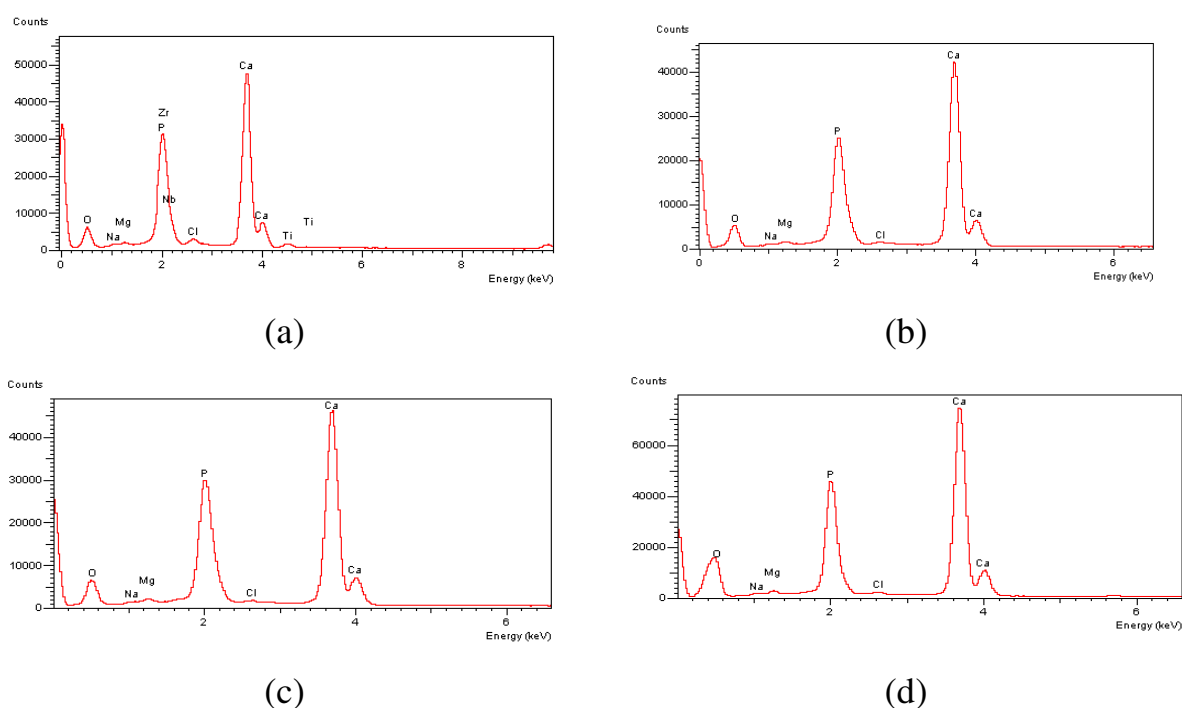


Figura 3.29: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

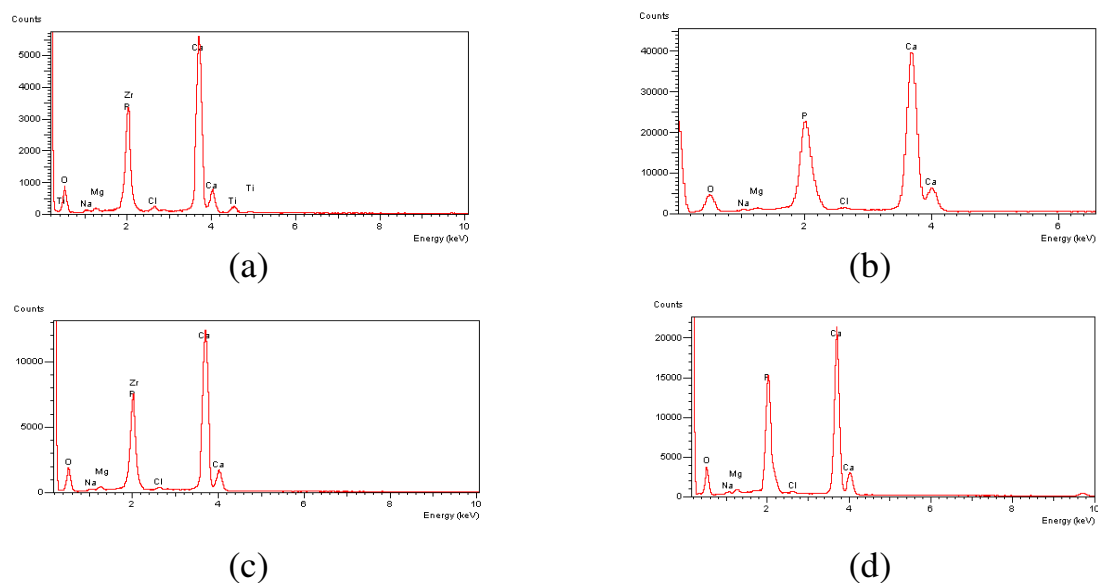


FIGURA 3.30: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

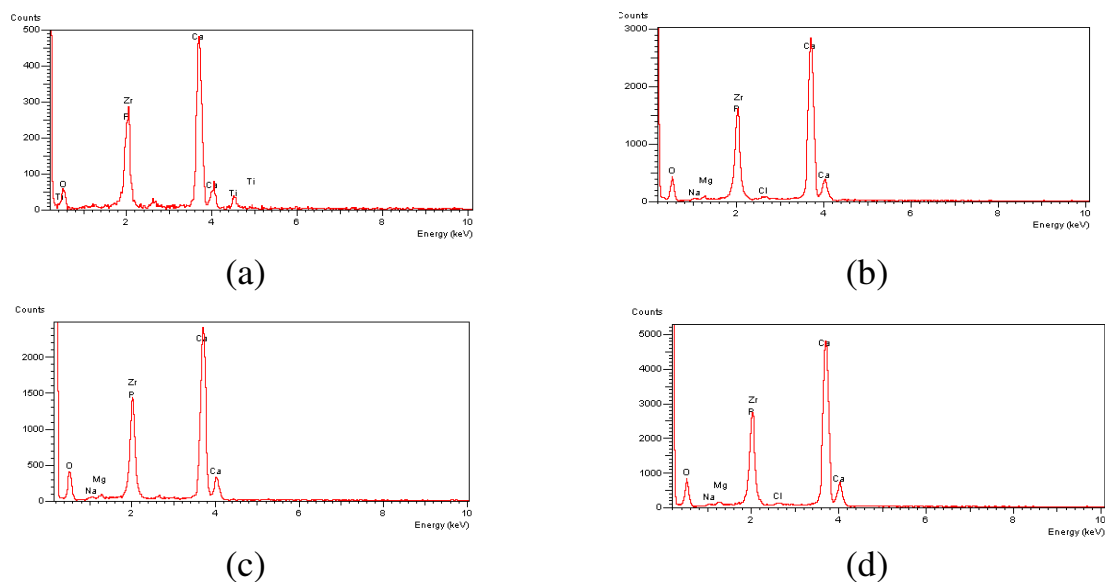


FIGURA 3.31: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

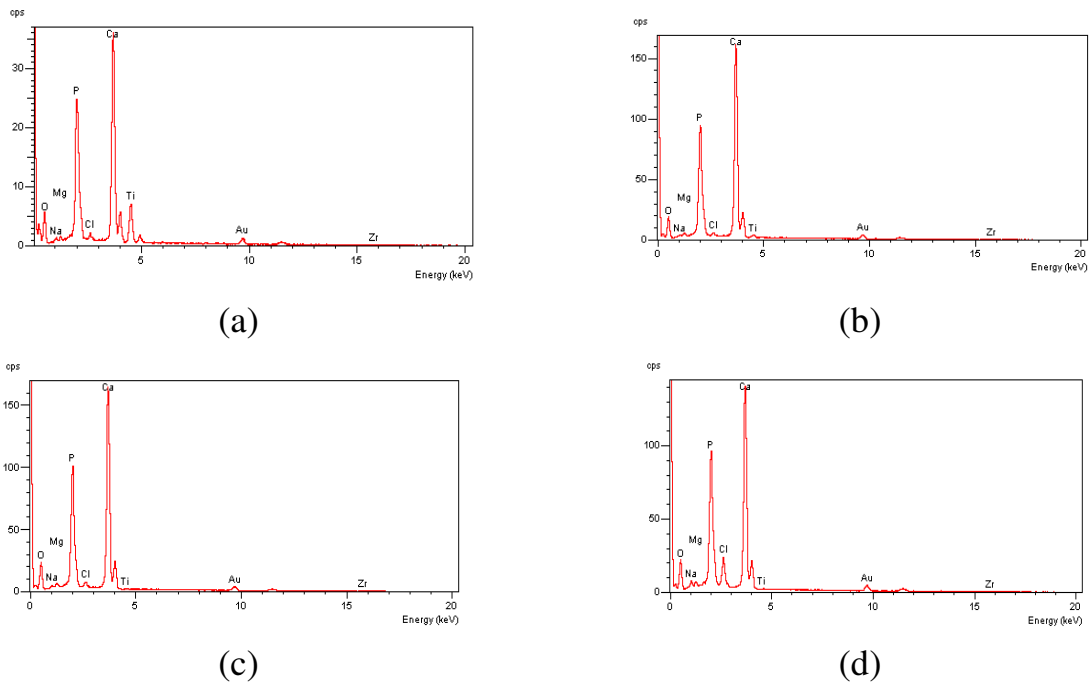


FIGURA 3.32: Espectros de EDS de HA formada biomimeticamente a diferentes tempos de imersão sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução de tampão fosfato: (a) 7, (b) 14, (c) 21 e (d) 28 dias.

Resultados e Discussão

TABELA 3.5: Porcentagem de elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre os óxidos crescidos por MAO a distintos potenciais.

		7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
240 V	O / %	45,9	46,5	47,5	50,8
	P / %	13,1	14,4	14,9	14,5
	Ca / %	29,9	32,7	30,6	30,5
	Ti / %	0,95	0,13	--	--
	Ca / P	2,28	2,28	2,06	2,10
270 V	O / %	94,0	46,3	52,7	54,7
	P / %	1,39	14,1	12,4	13,8
	Ca / %	3,33	33,05	29,6	29,6
	Ti / %	0,16	--	--	--
	Ca / P	2,40	2,34	2,42	2,14
300 V	O / %	93,9	74,9	84,7	56,3
	P / %	1,37	5,95	3,41	12,0
	Ca / %	3,26	15,4	8,40	28,3
	Ti / %	0,32	--	--	--
	Ca / P	2,38	2,59	2,46	2,35
8 V	O / %	50,9	47,1	49,7	48,4
	P / %	11,6	13,4	13,2	12,2
	Ca / %	26,2	34,4	32,0	29,1
	Ti / %	7,14	0,65	---	---
	Ca / P	2,25	2,56	2,42	2,38

Nas Figs. 3. 33 a 3.36 são mostrados os difratogramas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão em solução 1,5 SBF sobre os óxidos crescidos a 240, 270, 300 e 8 V. Para todos os recobrimentos cerâmicos obtidos, observa-se um pico largo e intenso em valor de $2\theta \sim 32^\circ$, característico da hidroxiapatita. Entretanto, também são observados picos referentes a outro fosfato, o tetrafosfato de cálcio. A presença de duas ou mais fases cerâmicas já era esperada (conforme resultados de EDS), porém o mais importante é que se pode identificar a presença da hidroxiapatita nos recobrimentos obtidos, mesmo que junto a outra fase. Por esses resultados de DRX, nota-se novamente o efeito de aumento de espessura da camada de fosfatos com o aumento do tempo de imersão em 1,5 SBF, dado que para menores tempos de imersão mais intensos são os picos referentes ao substrato (titânio), e que após 28 dias esses picos são pouco perceptíveis. Finalmente, não foram observadas diferenças significativas entre os difratogramas das apatitas obtidas sobre os óxidos espessos (obtidos por MAO) e os finos obtidos potenciodinamicamente.

Resultados e Discussão

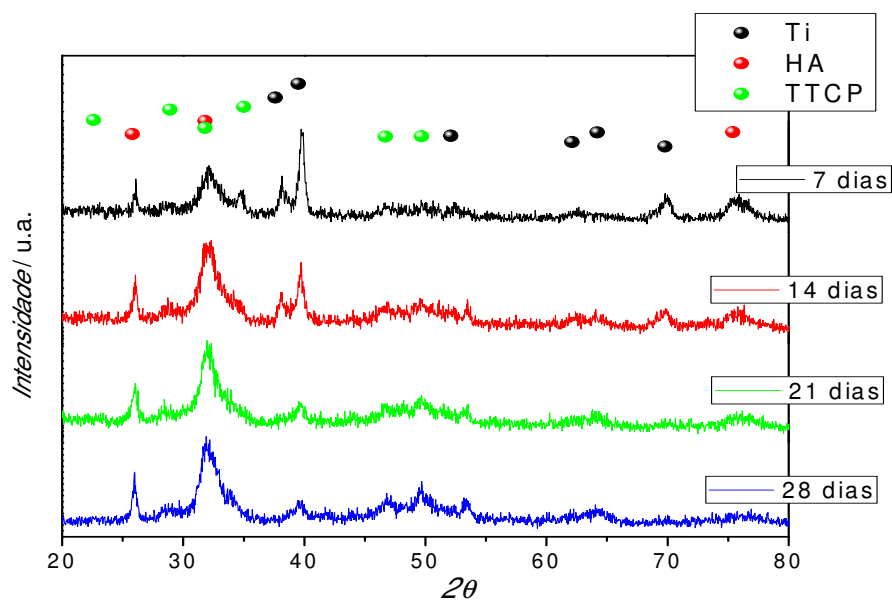


FIGURA 3.33: Difratomogramas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 240 V.

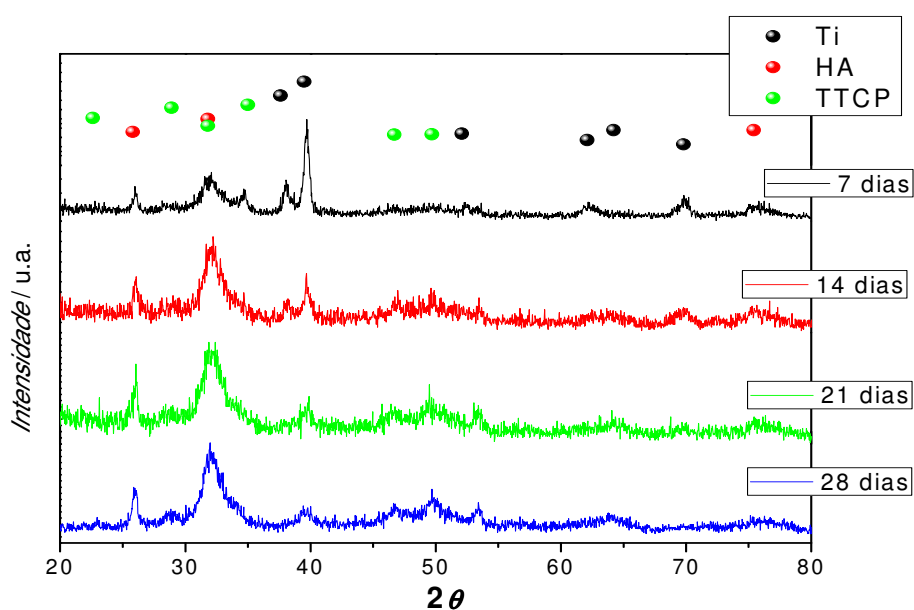


FIGURA 3.34: Difratomogramas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 270 V.

Resultados e Discussão

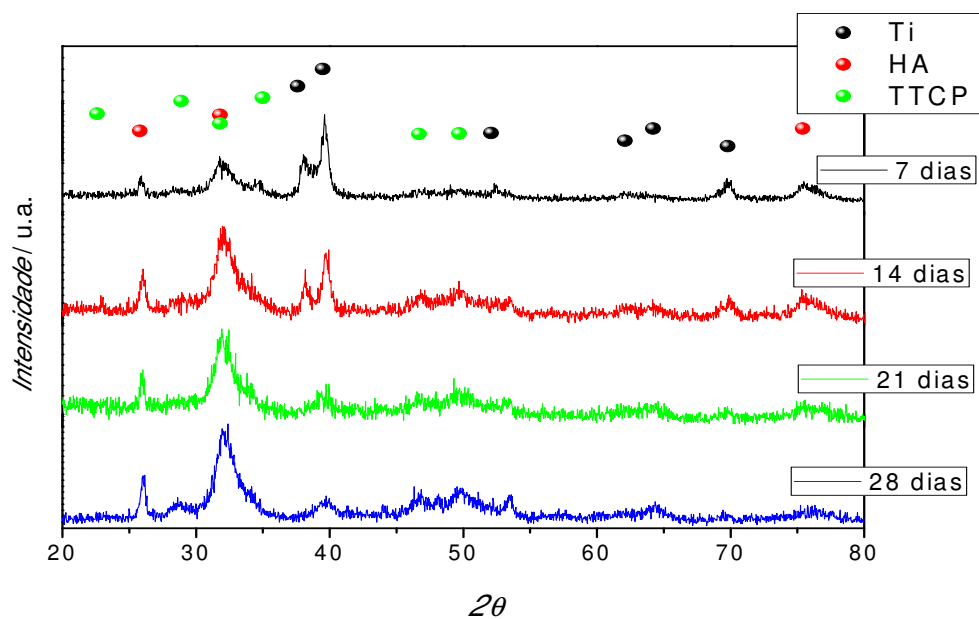


FIGURA 3.35: Difratoogramas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido por micro-arco a 300 V.

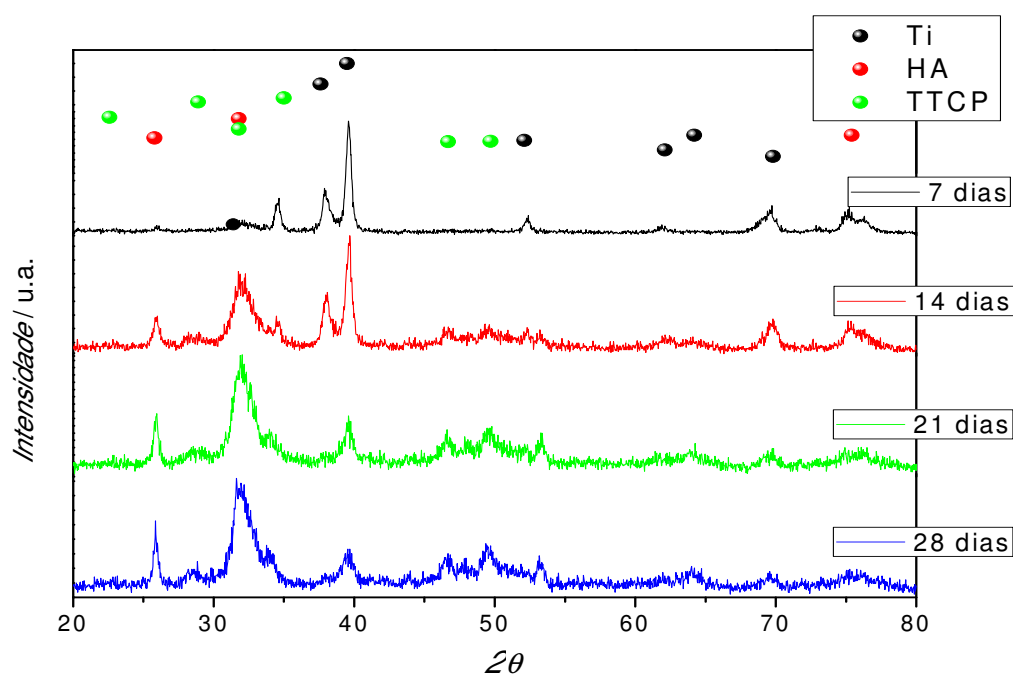


FIGURA 3.36: Difratoogramas de raios X das apatitas obtidas pelo método biomimético a diferentes tempos de imersão, sobre o óxido crescido potenciodinamicamente até 8 V.

3.3.2 - Óxido/Apatita eletrodepositada

Nas Figs. 3.37 a 3.42 são mostradas as micrografias de MEV das apatitas eletrodepositadas durante 60 minutos, utilizando diferentes temperaturas e diferentes densidades de corrente, sobre os óxidos formados por micro-arco a 240 V, 270 V e 300 V, respectivamente, e nas Figs. 3.43 e 3.44 são mostradas as micrografias de MEV das apatitas eletrodepositadas nas mesmas condições sobre os óxidos crescidos potenciodynamicamente até 8 V. Como pode ser observado, nestes casos a eletrodeposição sobre os óxidos espessos produziu apatitas com morfologias diferentes das obtidas diretamente sobre a superfície da liga sem a camada de óxido anódico (ver Fig. 3.2). A camada de apatita eletrodepositada a temperatura ambiente não recobriu toda a superfície do óxido, sendo possível ver, em alguns casos, a camada porosa de óxido abaixo da camada de apatita (Figs. 37a, 40a, 41a e 42a). A apatita depositada a 15 mA cm^{-2} , a temperatura ambiente, sobre o óxido obtido por MAO a 240 V (Fig. 38a) apresentou morfologia compacta, diferente de todas as demais. Neste caso, a camada de apatita parece ter penetrado nos poros do óxido, preenchendo-os, sem, entretanto, formar núcleos, o que impediu o crescimento lateral da camada de recobrimento cerâmico.

Já para o óxido crescido potenciodynamicamente até 8 V e coberto com HA eletrodepositada a -15 mA cm^{-2} (a temperatura ambiente), a micrografia da Fig. 44a revela uma parte rugosa e uma parte compacta do filme superficial, indicando que nessas condições não foram obtidas camadas uniformes de HA, com o recobrimento provavelmente prejudicado pela intensa liberação de hidrogênio que ocorre nessa densidade de corrente. Observa-se ainda que a deposição a -13 mA cm^{-2} a temperatura ambiente produz recobrimentos mais espessos,

Resultados e Discussão

corroborando os resultados anteriores de massa de apatita eletrodepositada em função da densidade de corrente e da temperatura utilizada (Fig. 3.1).

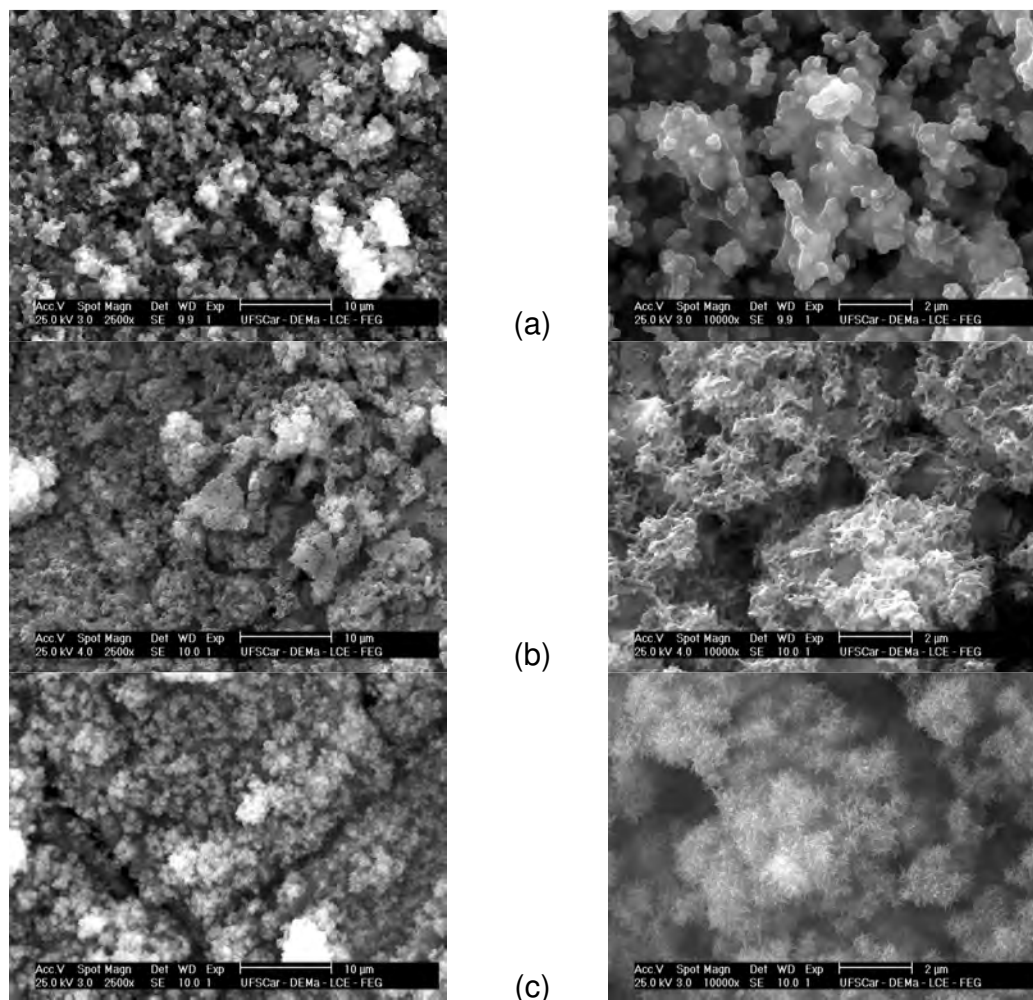


FIGURA 3.37: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inicialmente, quando se realizou a eletrodeposição de HA diretamente sobre a superfície da liga, obtiveram-se morfologias globulares ou com aspecto de agulhas (Fig. 3.2). Essas morfologias não são comumente observadas nos recobrimentos sobre os óxidos. Neste caso, a morfologia mais evidente é aquela

Resultados e Discussão

com aspecto de couve-flor. Mesmo nos casos em que são observados depósitos com morfologias globulares, estes não se encontram uniformemente distribuídos e nem com tamanhos e formas bem definidos.

Adicionalmente, observa-se ainda que, embora as eletrodeposições das apatitas ocorram nas mesmas condições, as morfologias obtidas são diferentes dependendo do potencial em que o óxido é formado.

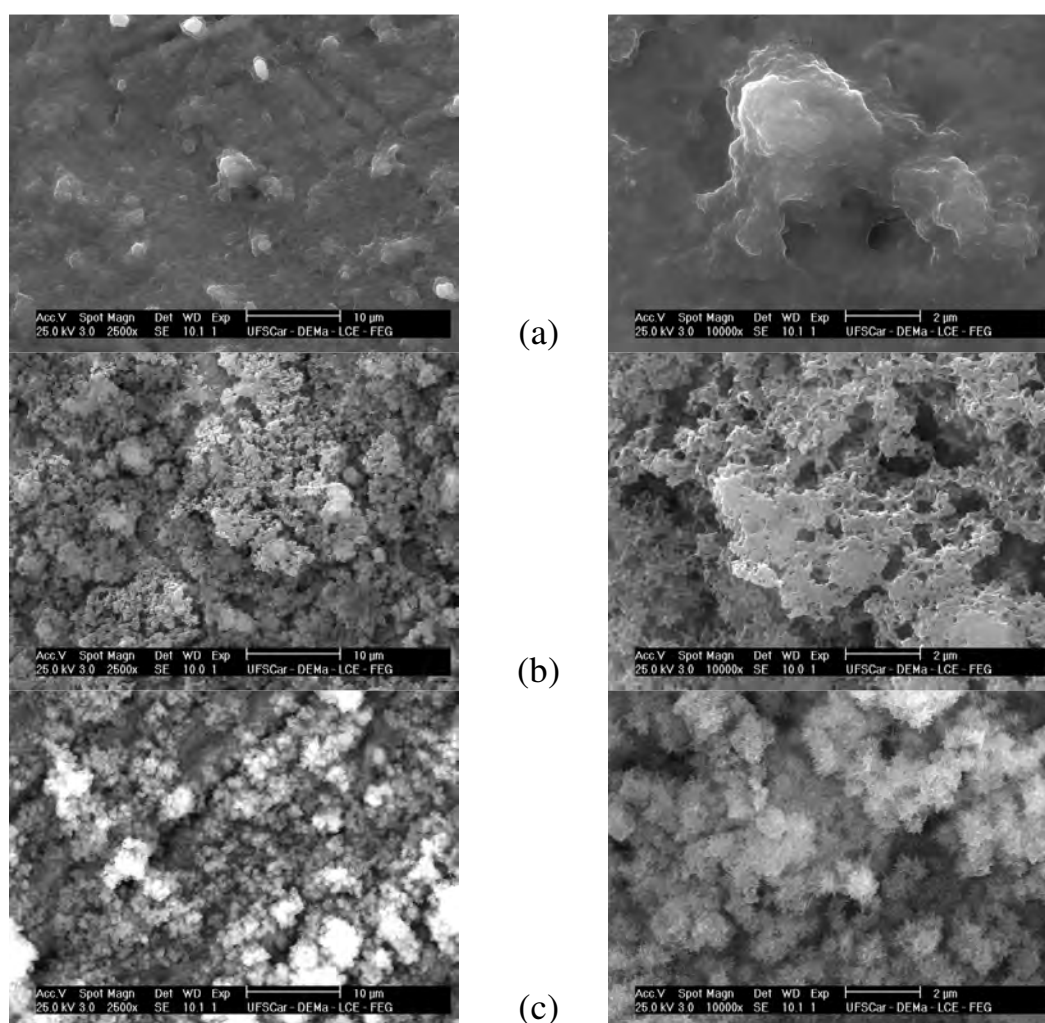


FIGURA 3.38: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

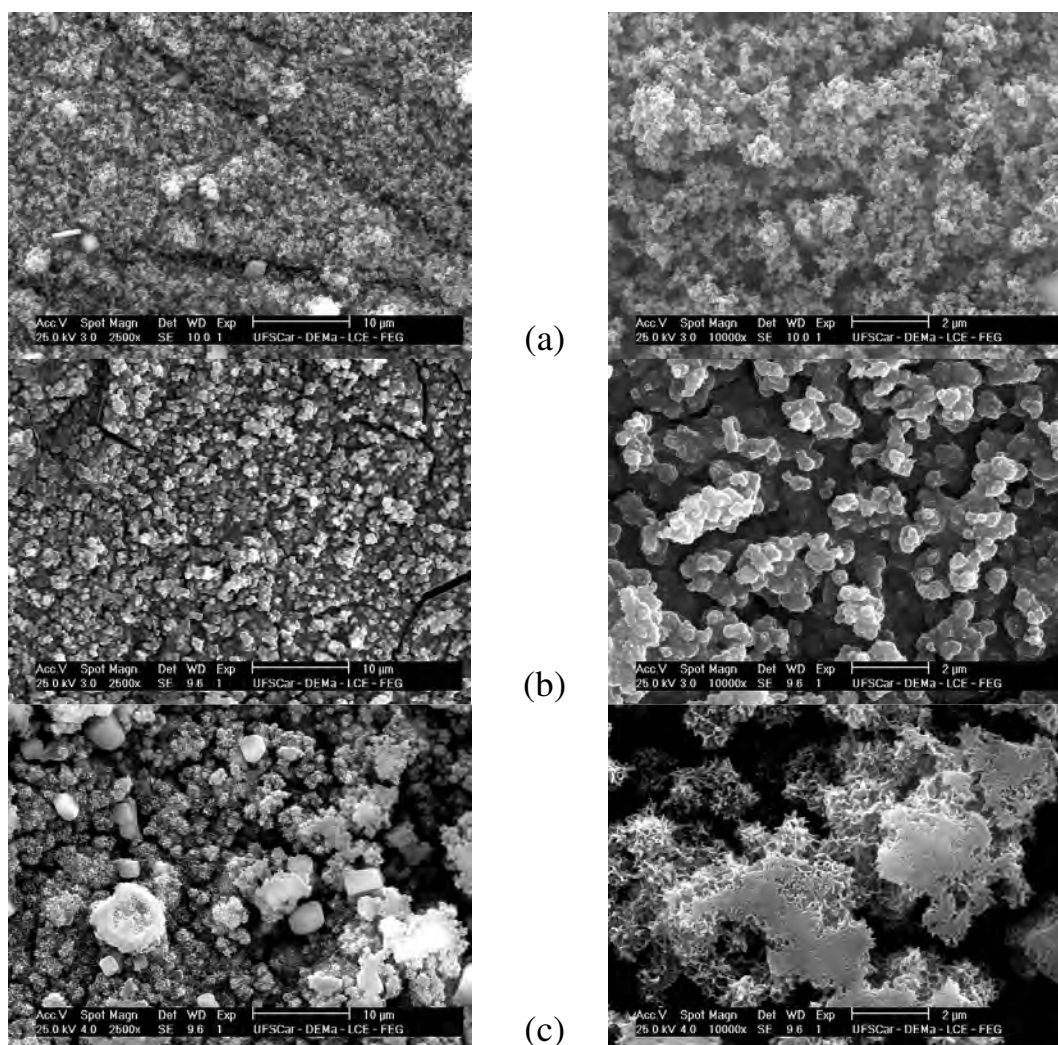


FIGURA 3.39: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.

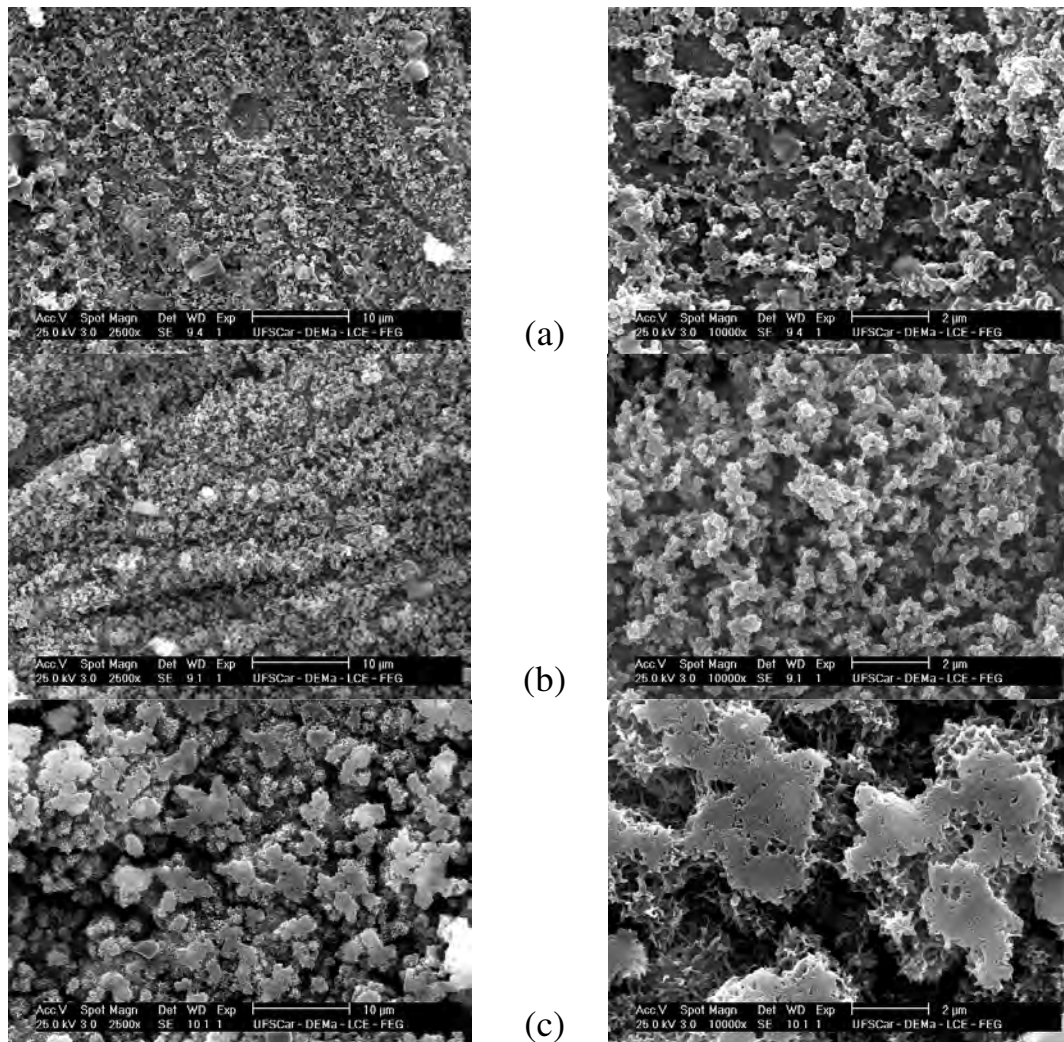


FIGURA 3.40: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.

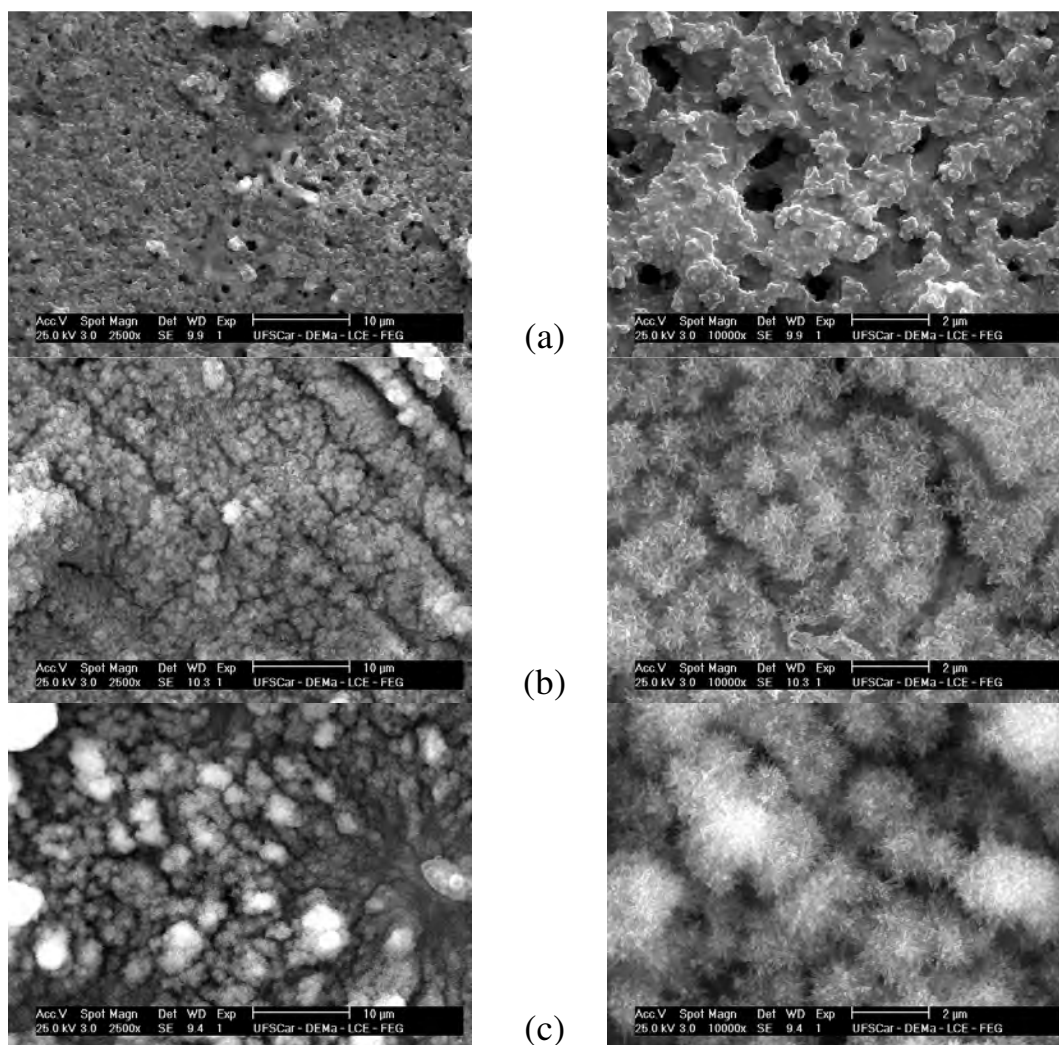


FIGURA 3.41: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

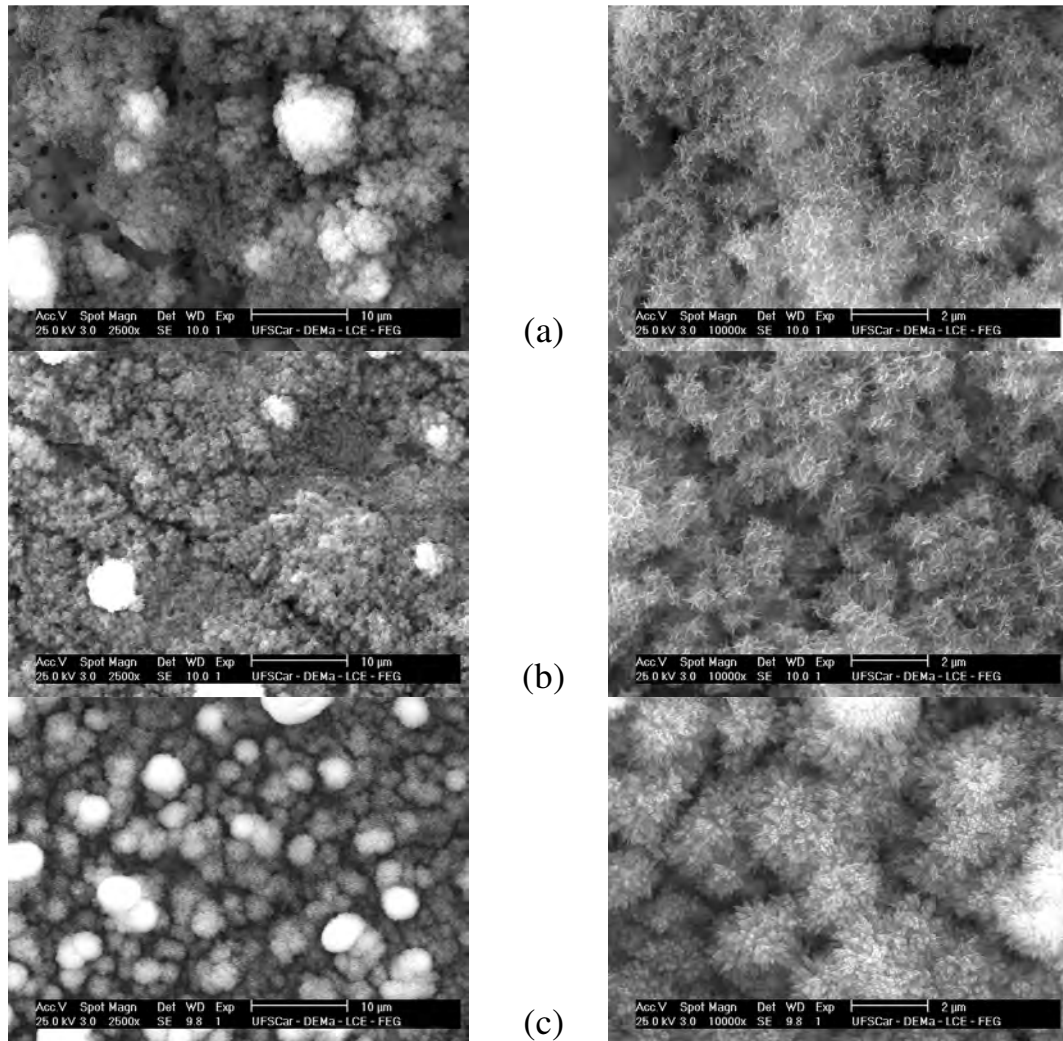


FIGURA 3.42: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.

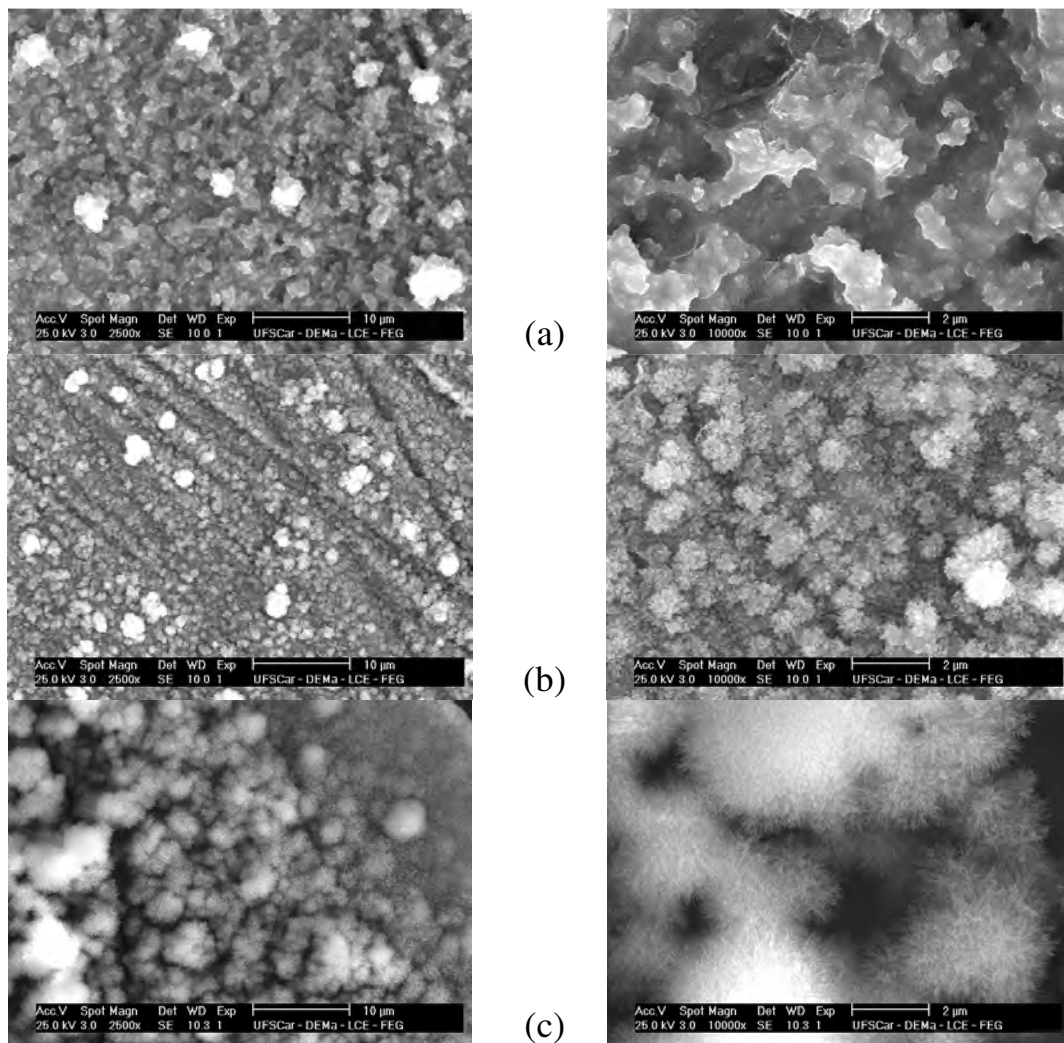


FIGURA 3.43: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

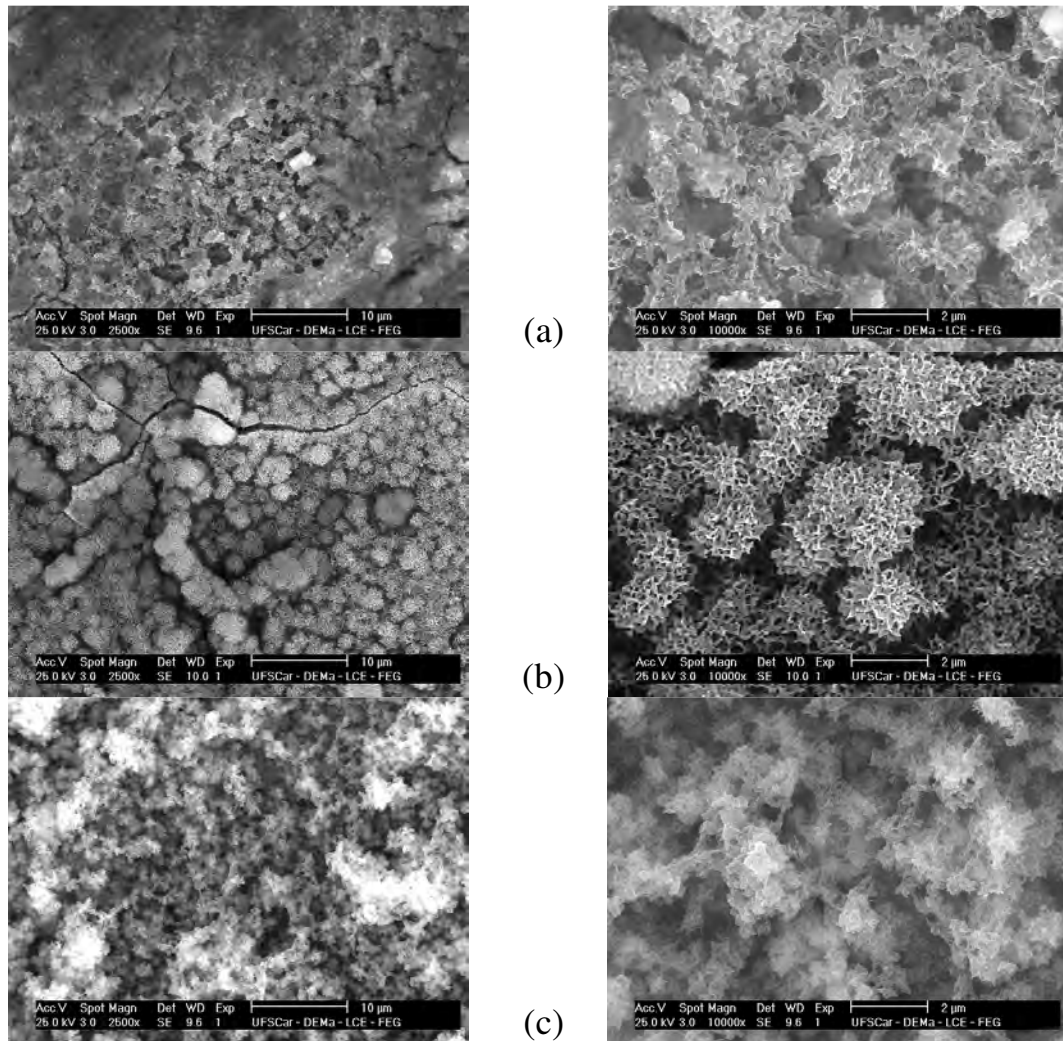


FIGURA 3.44: Micrografias de MEV dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodynamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nas Figs. 3.45 a 3.50 são mostrados os espectros de EDS dos recobrimentos de apatita obtidos por eletrodeposição sobre os óxidos crescidos por MAO a diferentes potenciais, e nas Figs. 3.51 e 3.52 são mostrados os espectros de EDS das apatitas eletrodepositadas sobre os óxidos crescidos potenciodinamicamente. Na Tabela 3.6 são mostradas as porcentagens de elementos presentes no recobrimento e a razão Ca/P obtidos por esses espectros.

Nos depósitos de HA obtidos a -15 mA cm^{-2} à temperatura ambiente sobre os óxidos, não são detectadas quantidades significativas de P, e as quantidades de Ca são relativamente baixas (inferior a 1 %). Por outro lado, o teor de Ti é relativamente alto. Isso indica que, nestas condições de eletrodeposição, a quantidade de óxido de titânio é muito superior à dos depósitos de apatitas obtidos. Entretanto, nos difratogramas de raios X obtidos desses depósitos (Figs. 3.53b, 3.54b e 3.55b) são detectados picos de baixa intensidade referentes à hidroxiapatita, o que significa que esta foi produzida durante a eletrodeposição, mesmo que em pequenas quantidades. Como já havia sido demonstrado anteriormente (Fig. 3.2 e micrografias de MEV), essas condições são as que produzem menores quantidades de HA.

Dentre as densidades de corrente estudadas, a de -15 mA cm^{-2} é a que produz recobrimentos com menores razões Ca/P. Isto pode indicar que a condição a -13 mA cm^{-2} está produzindo recobrimentos de apatitas com dois ou mais tipos de fosfatos ou que o recobrimento obtido está enriquecido em Ca (esses fatos serão melhores discutidos a seguir com os difratogramas de DRX).

De uma forma geral, os resultados da Tabela 3.6 indicam que há uma diminuição no teor de titânio com o aumento da temperatura, indicando um espessamento da camada cerâmica que recobre o substrato.

Resultados e Discussão

Analogamente aos resultados dos recobrimentos obtidos pelo método biomimético, os filmes de apatitas sobre óxidos finos (8 V) seguem as mesmas tendências que os obtidos sobre óxidos porosos, indicando que os recobrimentos obtidos por esse método também independem da morfologia do substrato.

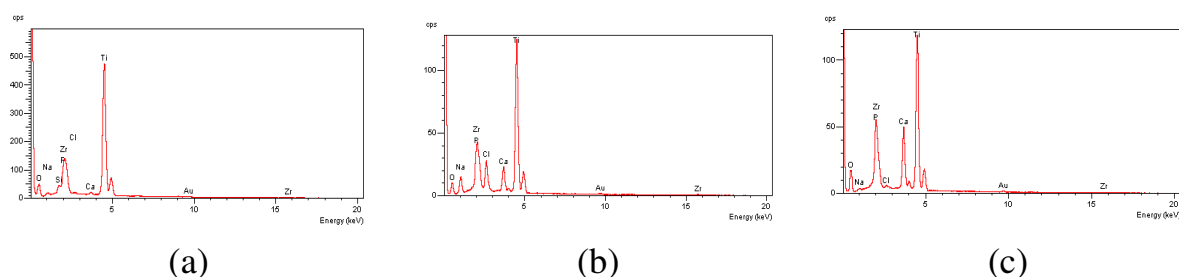


FIGURA 3.45: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

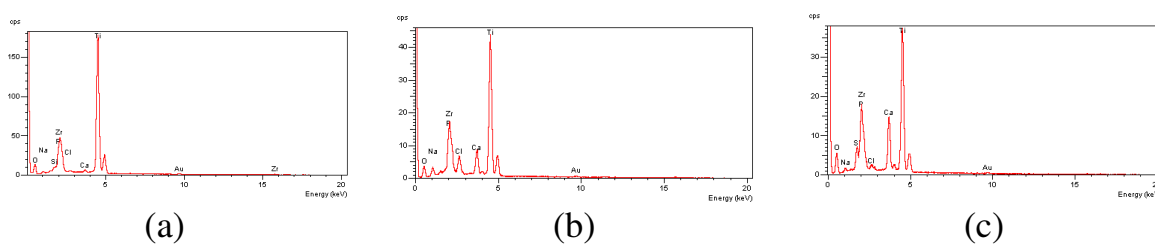


FIGURA 3.46: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 240 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

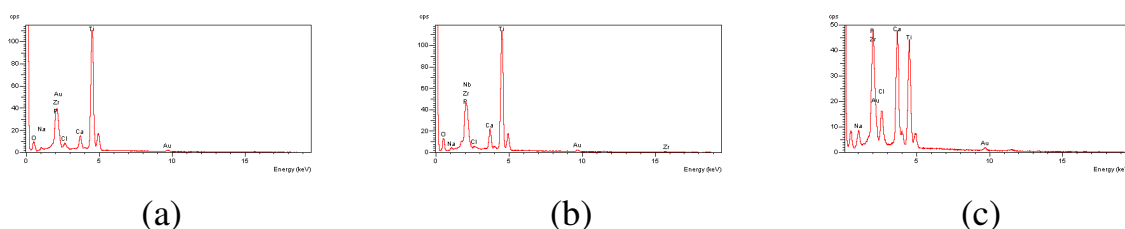


FIGURA 3.47: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

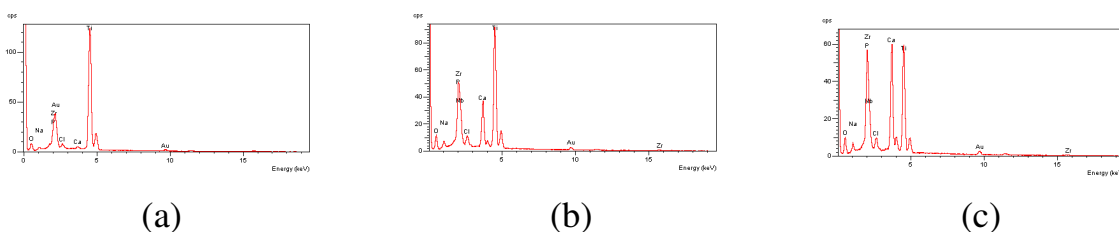


FIGURA 3.48 Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 270 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

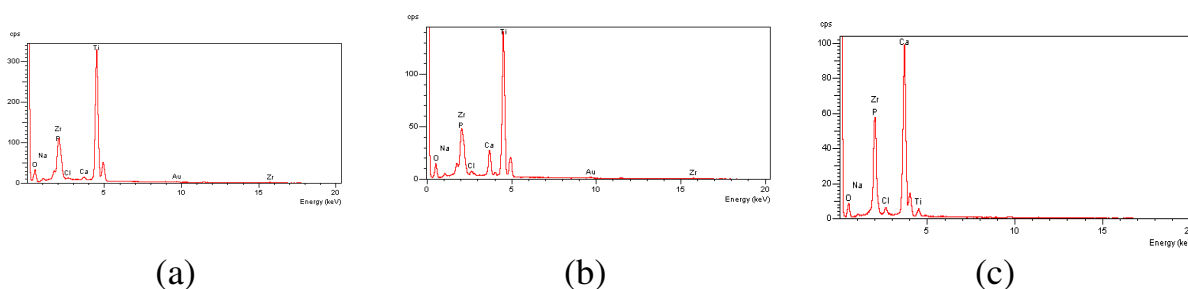


FIGURA 3.49: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

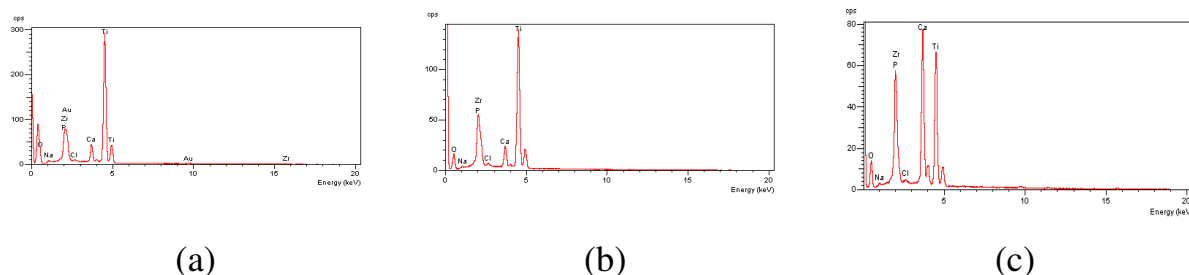


FIGURA 3.50: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos por micro-arco a 300 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

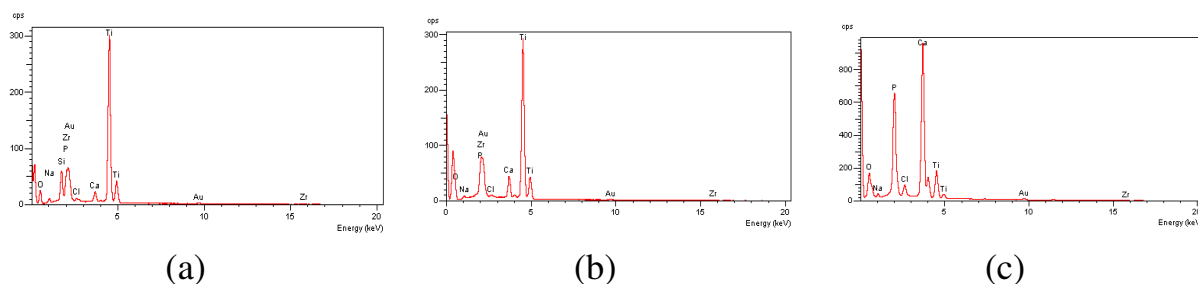


FIGURA 3.51: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -13 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

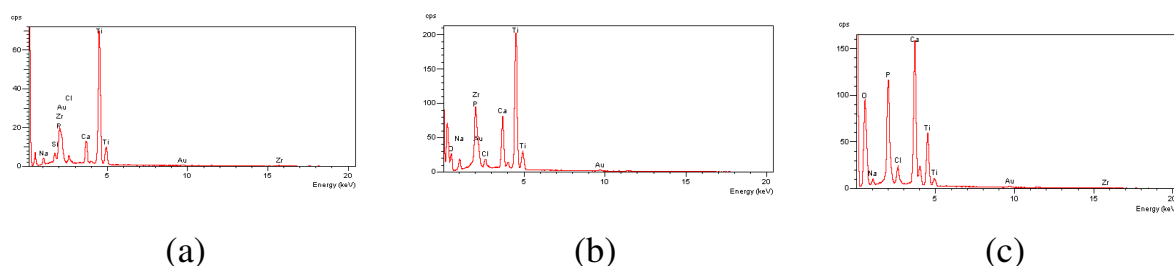


FIGURA 3.52: Espectros de EDS dos filmes de HA eletrodepositadas a -15 mA cm^{-2} a várias temperaturas sobre óxidos crescidos potenciodinamicamente até 8 V sobre a liga Ti-13Nb-13Zr em solução tampão fosfato: (a) temperatura ambiente, (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

TABELA 3.6: Porcentagem de elementos e razão Ca/P dos recobrimentos de apatitas obtidos por eletrodeposição (a -13 e -15 mA cm^{-2}), sobre os óxidos crescidos por MAO a 240, 270 e 300 V e potenciodinamicamente até 8 V.

		-13 mA cm^{-2}			-15 mA cm^{-2}		
		Ambiente	40 °C	60 °C	Ambiente	40 °C	60 °C
240 V	O / %	49,9	40,8	50,8	43,8	40,7	56,1
	P / %	5,27	1,53	3,51	--	2,35	3,68
	Ca / %	6,67	4,40	8,29	0,49	4,79	6,79
	Ti / %	27,9	37,3	30,0	45,1	38,45	25,7
	Ca / P	1,27	2,88	2,36	--	2,04	1,84
270 V	O / %	42,0	44,4	42,9	39,0	41,9	40,7
	P / %	2,58	3,00	9,27	--	5,29	9,17
	Ca / %	2,91	4,00	13,8	0,51	7,73	15,1
	Ti / %	36,1	32,7	18,4	40,8	28,3	21,2
	Ca / P	1,13	1,34	1,50	--	1,46	1,65
300 V	O / %	48,6	46,8	51,5	49,3	49,5	49,0
	P / %	0,24	2,33	6,36	---	3,21	7,63
	Ca / %	0,62	4,49	12,1	0,38	3,73	16,9
	Ti / %	37,9	36,4	23,9	19,1	35,3	21,7
	Ca / P	2,58	1,93	1,96	---	1,05	1,28
8 V	O / %	43,2	27,3	47,9	39,2	29,8	44,0
	P / %	1,58	1,82	14,1	--	6,03	8,73
	Ca / %	4,41	4,92	27,3	1,90	10,7	15,6
	Ti / %	38,2	53,3	7,17	44,1	40,3	28,0
	Ca / P	2,79	2,70	1,94	--	1,77	1,79

Resultados e Discussão

Nas Figs de 3.53 a 3.56 são mostrados os difratogramas de raios X das apatitas obtidas eletroquimicamente sobre os óxidos de 240, 270, 300 e 8 V, a diferentes densidades de corrente e temperaturas. Neste caso, o pico largo característico de HA em valores de $2\theta \sim 35^\circ$ não é tão intenso como o correspondente das apatitas obtidas pelo método biomimético, porém é mais intenso quando HA é formada a maiores temperaturas. Entretanto, com o aumento da temperatura tem-se também o aparecimento e aumento da intensidade de picos referentes a outros fosfatos diferentes da HA, como o tetrafosfato de cálcio. Como visto anteriormente pelos resultados de EDS, esta mistura de fases de fosfatos de cálcio já era esperada.

Os picos referentes ao titânio (valores de $2\theta \sim 40^\circ$) são mais intensos nos óxidos mais espessos, podendo ser um indicativo que o recobrimento de fosfato de cálcio não é tão eficaz sobre óxidos espessos e altamente porosos.

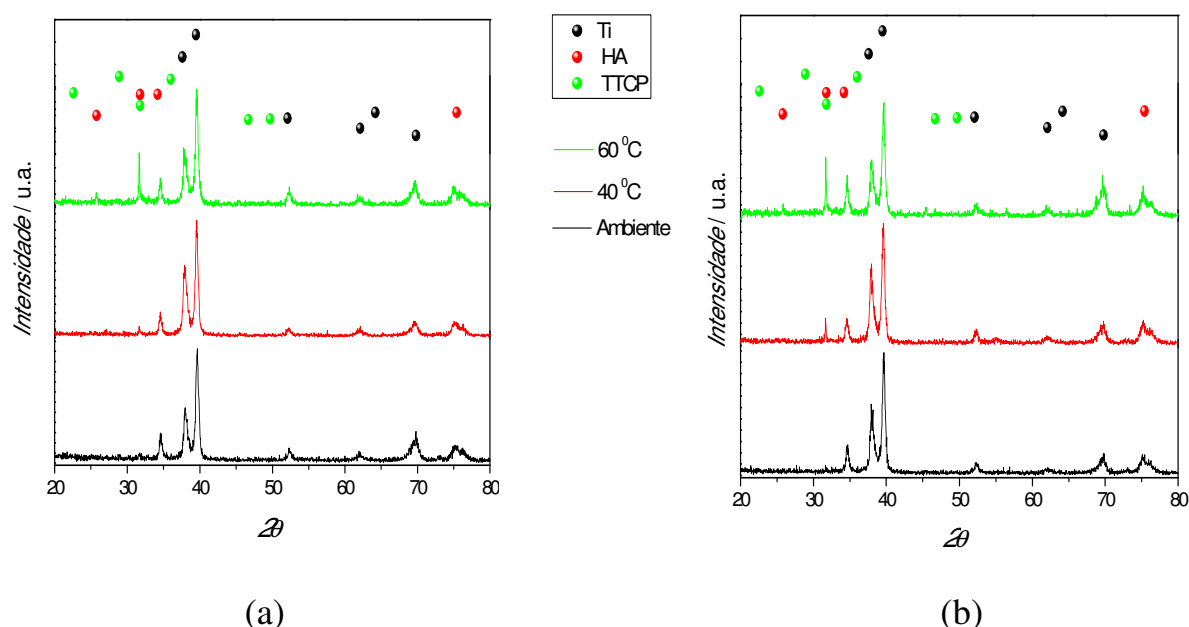


FIGURA 3.53: Difratogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2} sobre o óxido crescido por MAO a 240 V.

Resultados e Discussão

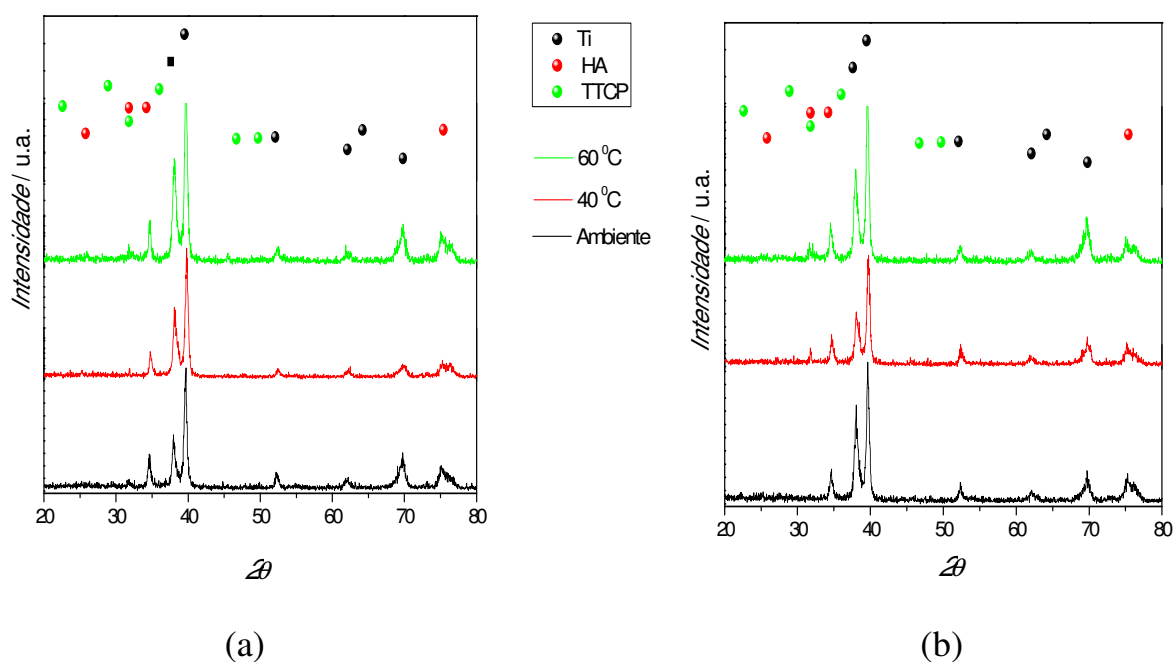


FIGURA 3.54: Difratoigramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2} sobre o óxido crescido por MAO a 270 V.

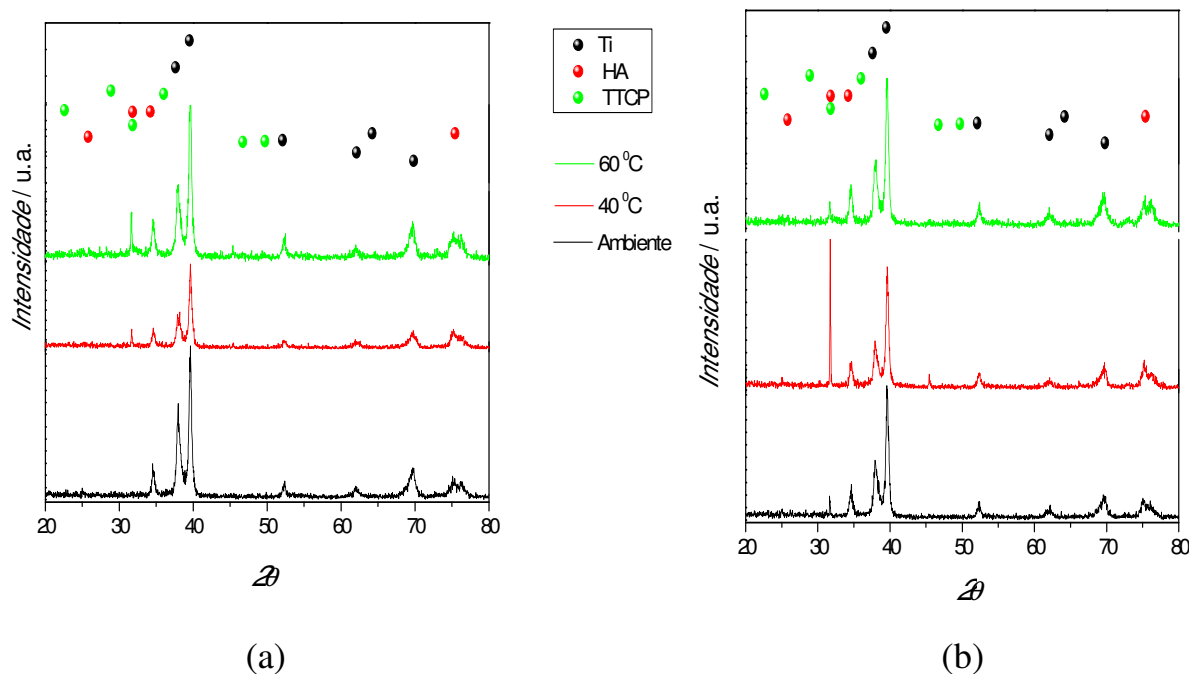


FIGURA 3.55: Difratoigramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2} sobre o óxido crescido por MAO a 300 V.

Resultados e Discussão

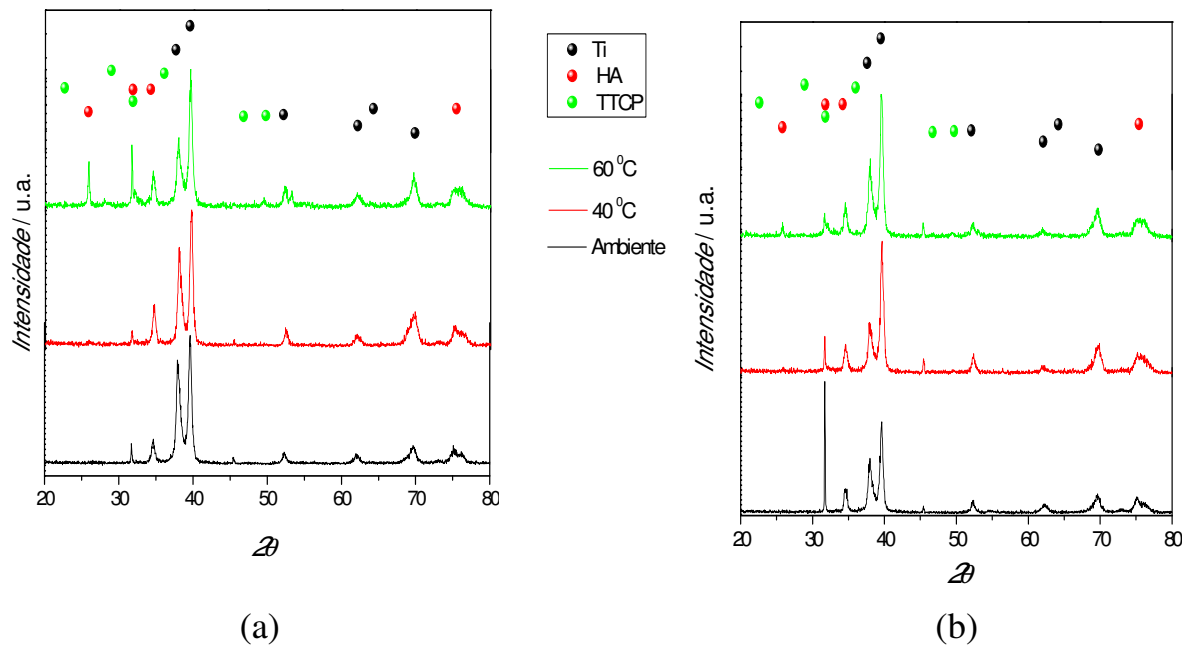


FIGURA 3.56: Difratoogramas de raios X das apatitas obtidas por eletrodeposição a (a) -13 mA cm^{-2} e (b) -15 mA cm^{-2} sobre o óxido crescido potenciodinamicamente até 8 V.

3.4 – ESTABILIDADE EM MEIO FISIOLÓGICO

Nesta seção serão discutidos os resultados de estabilidade dos sistemas liga Ti-13Nb-13Zr/óxido (crescido sob diferentes técnicas) recobertos ou não por fosfatos de cálcio (preparados eletroquímica ou biomimeticamente) em função do tempo de imersão em solução fisiológica, avaliando-se assim o processo de corrosão sofrido pelas diferentes amostras nessa solução. A estabilidade desses sistemas foi avaliada por parâmetros eletroquímicos (potencial de circuito aberto - E_{CA}) e elétricos (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE).

A partir dos resultados discutidos nas seções anteriores, decidiu-se investigar a estabilidade dos seguintes sistemas: óxido natural, óxido crescido potenciodinamicamente até 8 V e óxido crescido por MAO a 300 V, recobertos por fosfato de cálcio biomimético ou eletrodepositado.

O estudo com o óxido natural (crescido espontaneamente sobre o metal) foi feito para verificar se o recobrimento de fosfato de cálcio traria algum acréscimo na resistência do óxido fino e compacto, e como esse recobrimento se comportaria em solução que simula o meio fisiológico. O potencial de 300 V foi escolhido porque os óxidos ali formados foram os que apresentaram maior porosidade e melhor distribuição de poros, além de ser o mais espesso. Já com o óxido crescido até 8 V foi possível comparar o comportamento dos recobrimentos de fosfato de cálcio tanto sobre óxidos compactos quanto porosos em meio que simula o meio fisiológico, e ainda verificar a resistência ao processo de corrosão de óxidos finos ou espessos em meios contendo cloreto.

Os fosfatos de cálcio foram eletrodepositados sempre a -13 mA cm^{-2} durante 60 minutos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, pois nessas condições obteve-se as melhores massas e melhores recobrimentos. Trabalhou-se, ainda, com os fosfatos de cálcio obtidos

pelo método biomimético com 28 dias de imersão, que foram os que apresentaram maior espessura e melhor recobrimento.

As medidas de estabilidade e dos parâmetros eletroquímicos e elétricos em função do tempo de imersão da liga recoberta pelos diferentes filmes foram realizadas em uma solução “teste”, isto é, em um eletrólito que simula o meio fisiológico: solução PBS ("phosphate buffered saline"), ver Tabela 2.1. As soluções foram deixadas à temperatura ambiente, pois ensaios prévios feitos a 37 °C mostraram que as propriedades passivantes de algumas ligas biocompatíveis não sofrem variações significativas na temperatura do corpo humano (MARINO, 2001; OLIVEIRA, 2000). As soluções foram trocadas periodicamente para evitar o crescimento de colônias de fungos.

3.4.1 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido natural

Na Fig. 3.57 estão representadas as medidas do potencial de circuito aberto da liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS, recoberta por seu óxido natural e por filmes de fosfato de cálcio. Esperou-se 2 h para iniciar os registros dos potenciais, evitando assim a região de transiente mais rápido devido a diferença de potencial entre as soluções tampão fosfato (onde os óxidos foram crescidos) e a solução PBS. Por esse gráfico são observados dois comportamentos distintos entre o óxido recoberto e o não recoberto por fosfato de cálcio. O potencial de circuito aberto, ou potencial de repouso, também conhecido como potencial livre de corrosão (CROW, 1994), do óxido não recoberto por fosfato de cálcio, variou para valores mais positivos até o 15^o dia, o que indica que a superfície metálica foi modificada por um filme de óxido do metal e também que a liga sofreu passivação espontânea na solução teste. Depois do 15^o dia, o potencial de circuito aberto permaneceu

Resultados e Discussão

aproximadamente estável até o 30^o dia e depois variou lentamente para valores mais negativos. Essa diminuição do potencial pode ser entendida como a dissolução parcial do filme de óxido formado.

Por outro lado, para o óxido recoberto pelos filmes de fosfato de cálcio, o potencial de repouso variou desde o início do tempo de imersão para valores mais negativos (dissolução da camada de fosfato de cálcio ou apatita) até aproximadamente 20 dias e depois manteve um valor aproximadamente estável. Observa-se ainda que, quando os óxidos estavam recobertos por fosfato de cálcio, os valores dos potenciais de circuito aberto alcançados eram ligeiramente mais positivos do que para os não recobertos, o que indica que o revestimento cerâmico protege mais contra a corrosão do que só os óxidos. Isso ocorre porque o filme de fosfato de cálcio proporciona uma maior resistência ao transporte de carga do que o óxido sozinho, dificultando a corrosão.

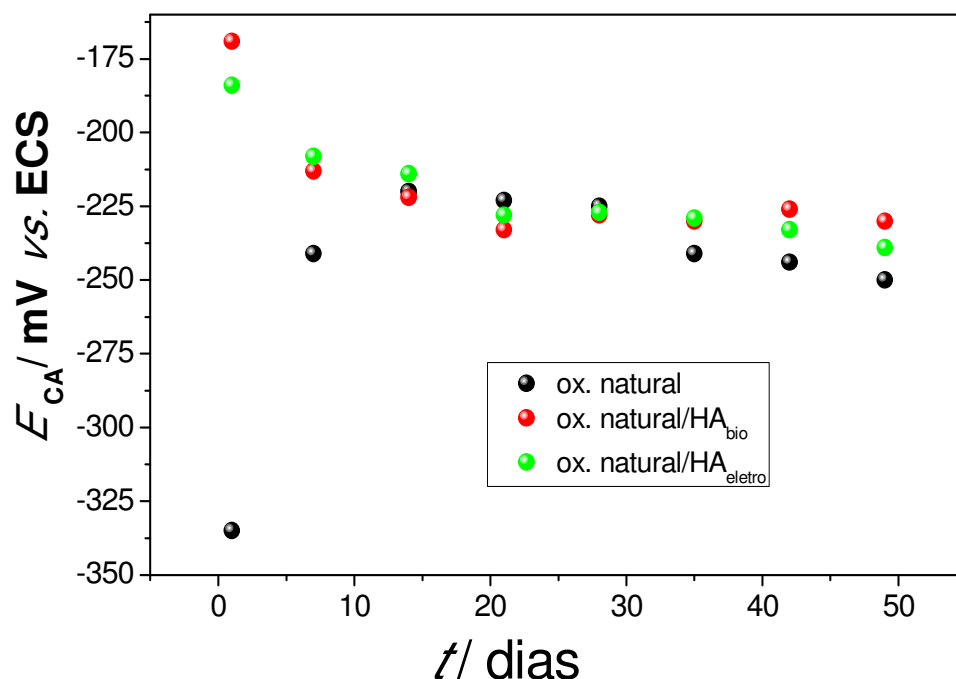


FIGURA 3.57: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.

Uma maneira de se estudar a resistência à corrosão de sistemas eletroquímicos é através da espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta técnica nos permite obter informações sobre diferentes processos de eletrodo. Com isso, através da análise de parâmetros tais como resistências e capacitâncias, pode-se estudar as mudanças ocorridas no filme sobre a liga, e no eletrólito, com o tempo de imersão.

A Fig. 3.58 mostra os espectros de impedância, nas formas de diagramas de Nyquist e Bode, da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido espontâneo. Nesta figura é mostrado o espectro obtido após 42 dias de imersão, como exemplo; os demais espectros obtidos para esse sistema apresentaram o mesmo perfil durante os 49 dias de imersão, com variação apenas nos valores de resistências e capacitâncias.

Para cada espectro obtido foram analisadas e ajustadas as respostas de diferentes circuitos elétricos equivalentes usando o método dos mínimos quadrados não-lineares por meio de um programa computacional desenvolvido por BOUKAMP (1986). Esses ajustes foram comparados entre si através da qualidade do ajuste, do erro relativo para cada parâmetro obtido e do significado físico atribuído a cada elemento do circuito. O circuito equivalente mostrado na Fig. 3.59 foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados de impedância obtidos para o sistema metal/óxido natural (para todos os tempos de imersão), ou seja, observou-se um comportamento típico de um filme formado por uma camada de óxido (MARINO *et al.*, 2001), do tipo $R_{\Omega}(R_cQ_c)$, onde R_{Ω} é a resistência ôhmica que relaxa a altas frequências, R_c é a resistência da camada compacta ou camada passiva (ou resistência ao processo de transferência de carga) e Q_c é o elemento capacitivo da interface óxido/solução, ou elemento capacitivo associado principalmente à camada compacta. Devido aos fatores de heterogeneidade comumente observados nos

Resultados e Discussão

óxidos do metal base Ti (como rugosidade superficial, fases, desidratação, rearranjos etc.) foi necessária a inserção de um elemento de fase constante (CPE) para o ajuste dos dados, ao invés de capacitores puros (MACDONALD, 1987). Assim Q está relacionado à capacitância C da interface por:

$Q = C.w^{n-1}$, sendo w a frequência angular e n um número inteiro que pode variar de 0 a 1 (para $n = 1$ o elemento capacitivo pode ser tratado como um capacitor ideal).

A Fig. 3.59 mostra também uma representação esquemática das interfaces metal/óxido/solução analisada.

No diagrama de Bode – ângulo de fase (Fig.3.58(a)), à medida que a frequência diminui ocorre o aumento do valor em módulo do ângulo de fase, associado à presença de respostas de elementos capacitivos, sendo que em um extenso intervalo de frequências intermediárias, o ângulo de fase permanece próximo a -90° , indicando a predominância de resposta capacitiva. Nas frequências mais baixas o ângulo de fase tende a zero, indicando, assim, o surgimento de uma contribuição da resposta de elementos resistivos.

No diagrama de Nyquist (Fig. 3.58 (b)), na região de altas frequências tem-se o predomínio da resposta da resistência ôhmica (R_Ω), e no limite de baixas frequências o predomínio da resistência da camada compacta ($R_\Omega + R_c$). Nas regiões de frequências intermediárias observa-se a predominância da resposta capacitiva. O mesmo comportamento é observado no diagrama de Bode desta vez representado por $\log |Z| \times \log f$, onde as retas dos gráficos em altas e baixas frequências estão associadas à respostas resistivas e a curva em frequências intermediárias está associada à resposta capacitiva.

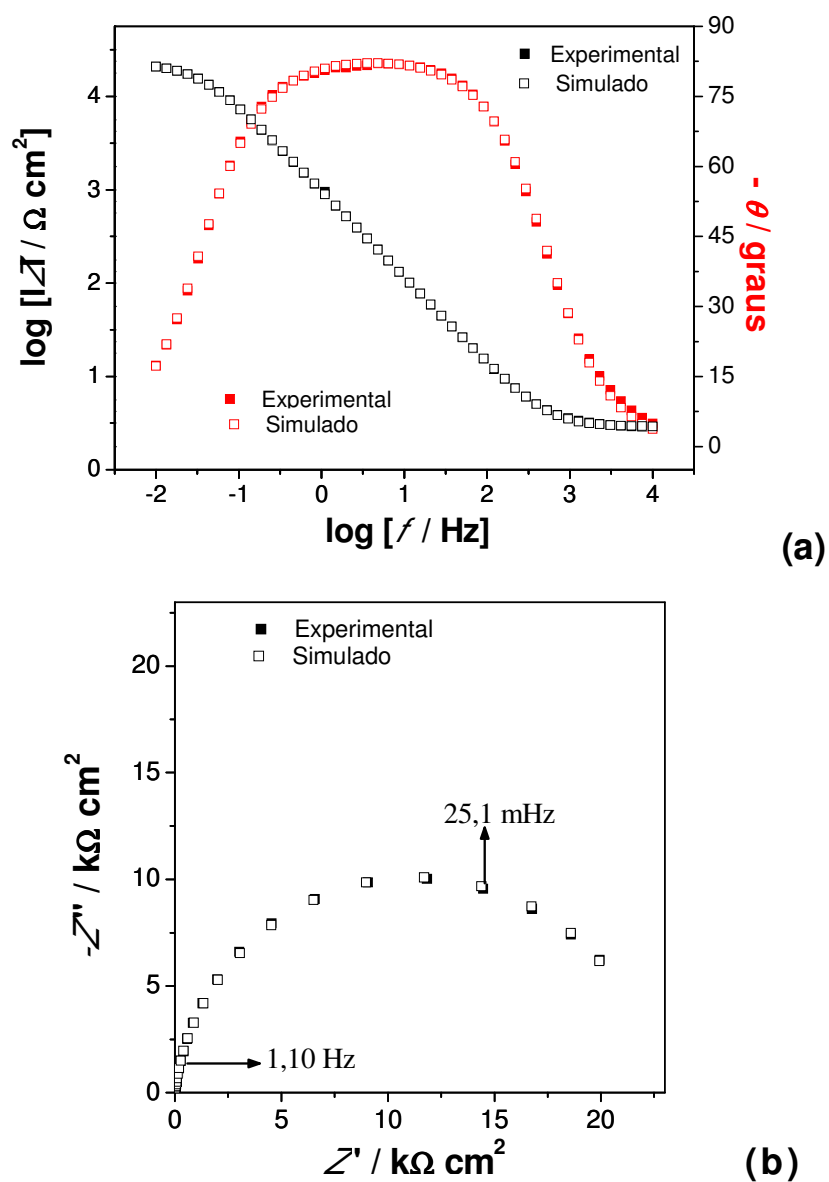


FIGURA 3.58: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural, após 42 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

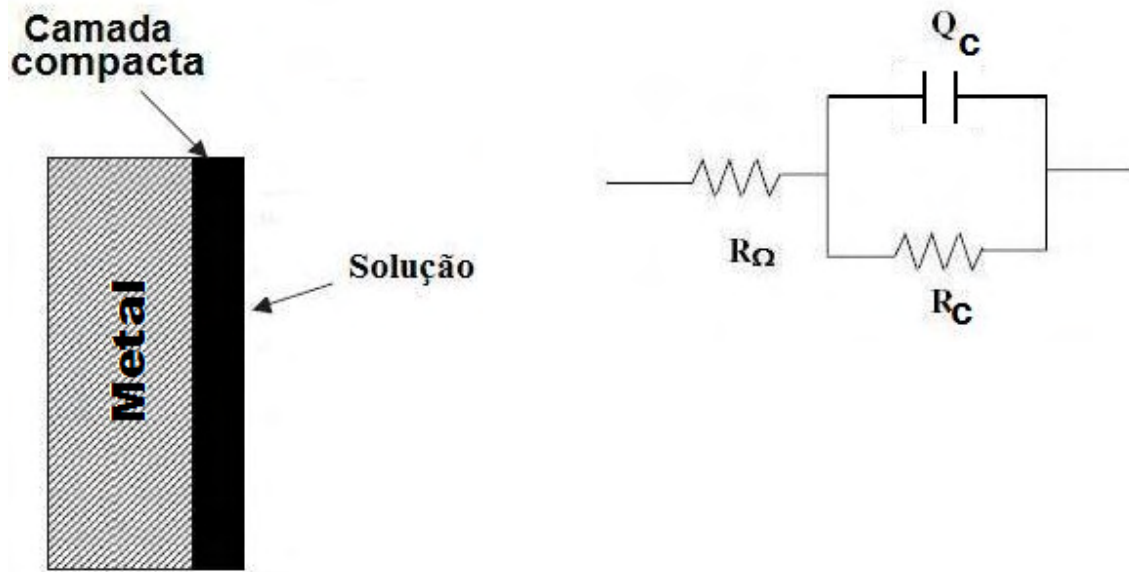


FIGURA 3.59: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/óxido natural/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.

Em seguida comparou-se o comportamento do mesmo sistema acima, porém agora recoberto por fosfato de cálcio (predominantemente HA como visto nas seções anteriores) obtido pelo método biomimético e por eletrodeposição. Os espectros de impedância para esses sistemas são apresentados nas Figs. 3.60 e 3.61, respectivamente, onde observa-se que o comportamento muda significativamente quando uma camada de filme de HA é adicionada ao sistema, visto que nesses espectros já são observadas duas constantes de tempo. Essa segunda constante de tempo tem sido interpretada como decorrente da camada de fosfato de cálcio externa ao filme de óxido natural da liga (SHUKLA & BALASUBRAMANIAM, 2006; WANG *et al.*, 2003; NAGARAJAN & RAJENDRAN, 2009). A segunda constante de tempo para o sistema recoberto com HA obtido pelo método biomimético é mais evidente do que para o sistema com HA eletrodepositada; neste último caso os tempos de relaxação são bastante próximos e podem ser melhor visualizados através do diagrama de Nyquist.

Para o sistema metal/óxido natural/HA os dados de impedância obtidos para todos os tempos de imersão foram representados pelo circuito equivalente mostrado na Fig. 3.62, ou seja, observa-se um comportamento típico de um filme do tipo bi-camada, do tipo $R_{\Omega}(R_cQ_c)(R_aQ_a)$, onde R_{Ω} , R_c e Q_c já foram definidos anteriormente, R_a é a resistência da camada de apatita e Q_a é o elemento capacitivo associado à camada de apatita. A Fig. 3.62 mostra também uma representação esquemática ilustrativa das interfaces metal/óxido/HA/solução analisadas. Os filmes apresentam comportamento em série, ou seja, as respostas aos estímulos em frequência parecem ocorrer sucessivamente nas camadas de óxido e de HA, e não simultaneamente. Outros pesquisadores usaram esse mesmo circuito para ajustar os espectros de EIE obtidos para filmes de óxidos recobertos por camadas de apatitas, entre eles pode-se citar SHUKLA & BALASUBRAMANIAM, 2006; NAGARAJAN & RAJENDRAN, 2009; RAMAN *et al.*, 2007; TAMILSELVI *et al.*, 2006.

Para os circuitos estudados, χ^2 apresentou valores na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} , indicando, assim, que as curvas simuladas, baseadas nas equações dos circuitos equivalentes propostos, ajustaram-se bem às curvas experimentais, como mostram as Figs. 3.58, 3.60 e 3.61.

Resultados e Discussão

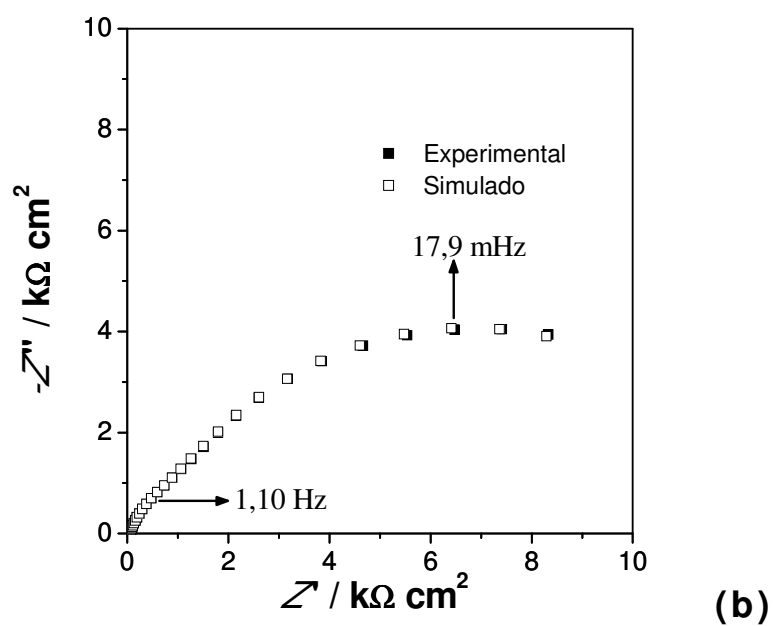
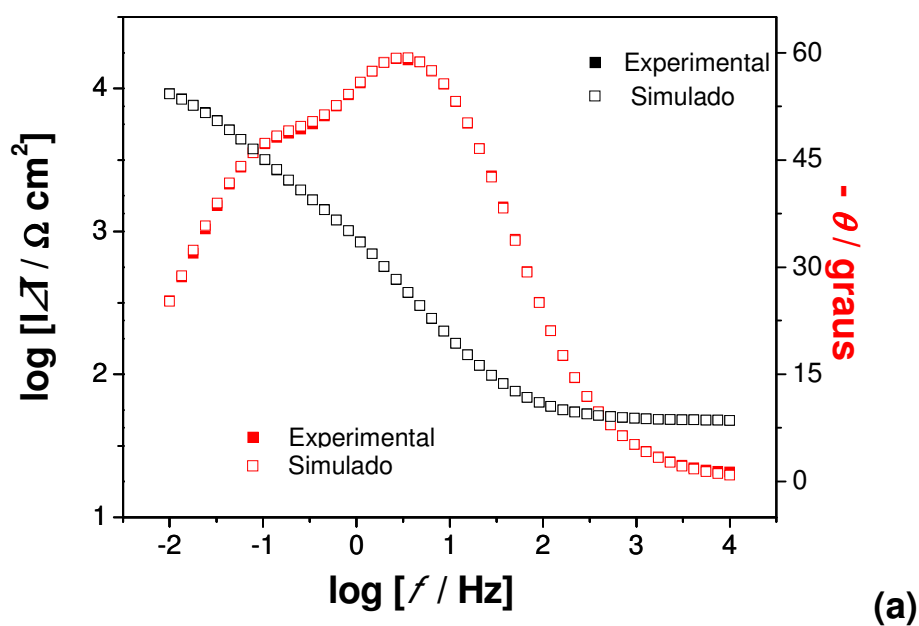


FIGURA 3.60: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural e HA obtida pelo método biomimético, após 42 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

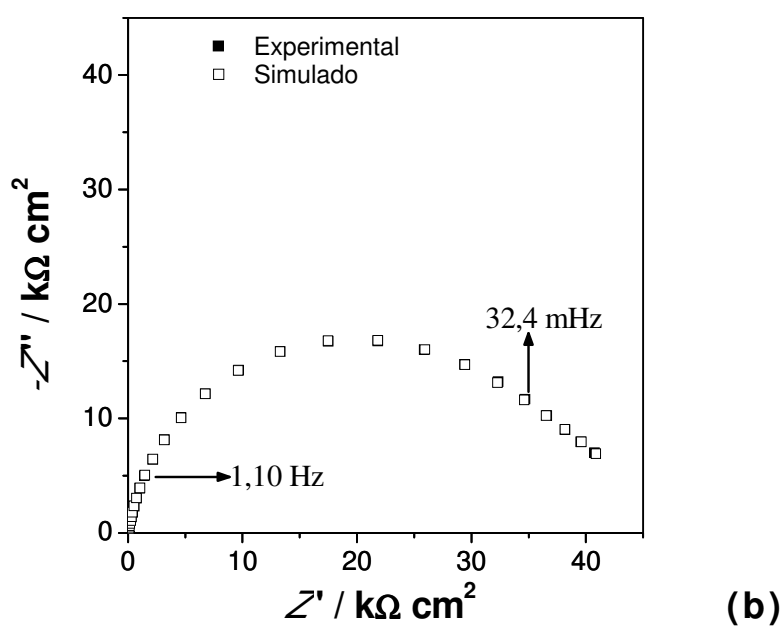
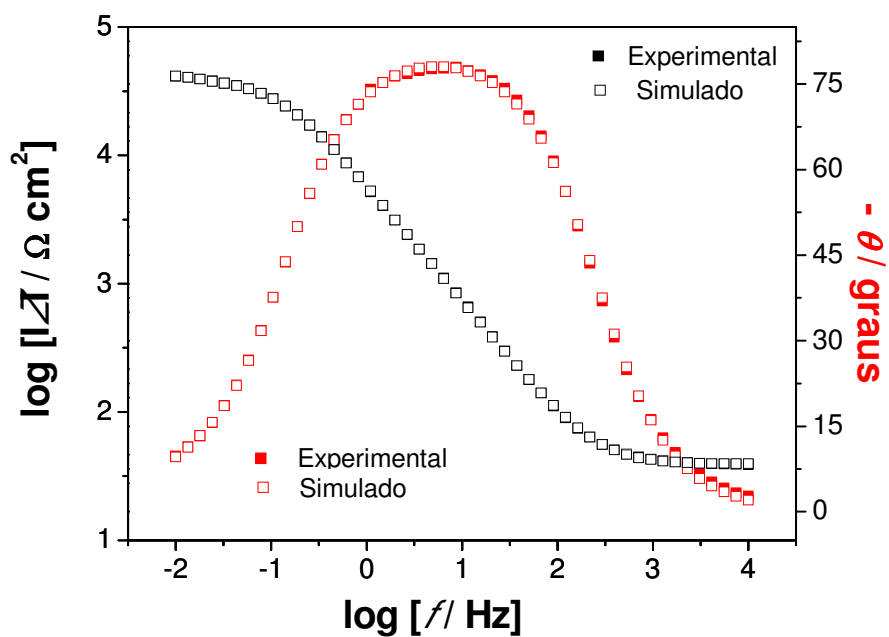


FIGURA 3.61: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido natural e HA obtida por eletrodeposição, após 49 dias a circuito aberto em solução PBS.

Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

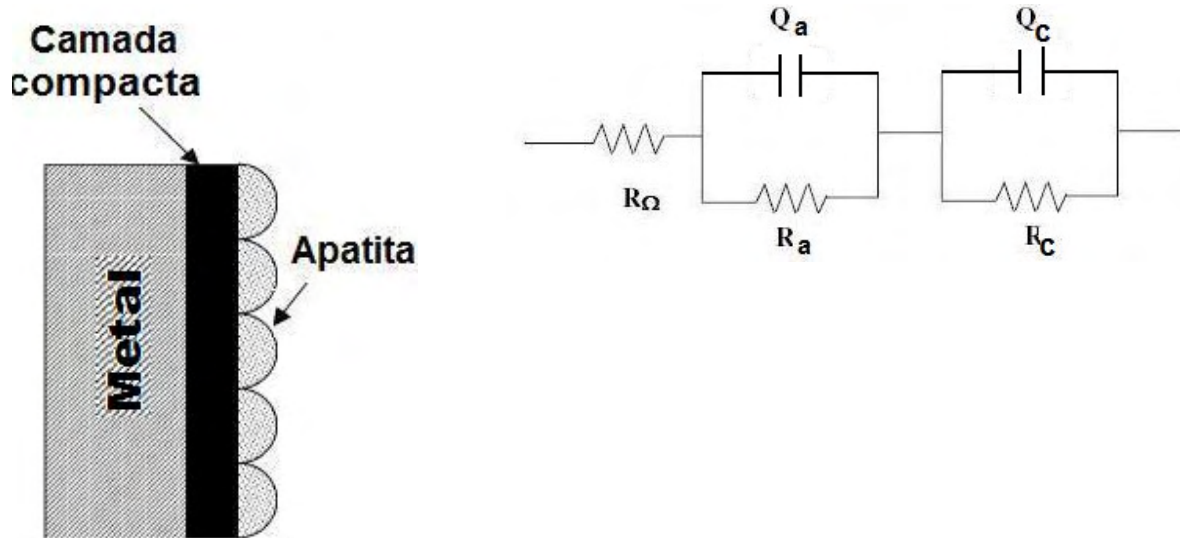
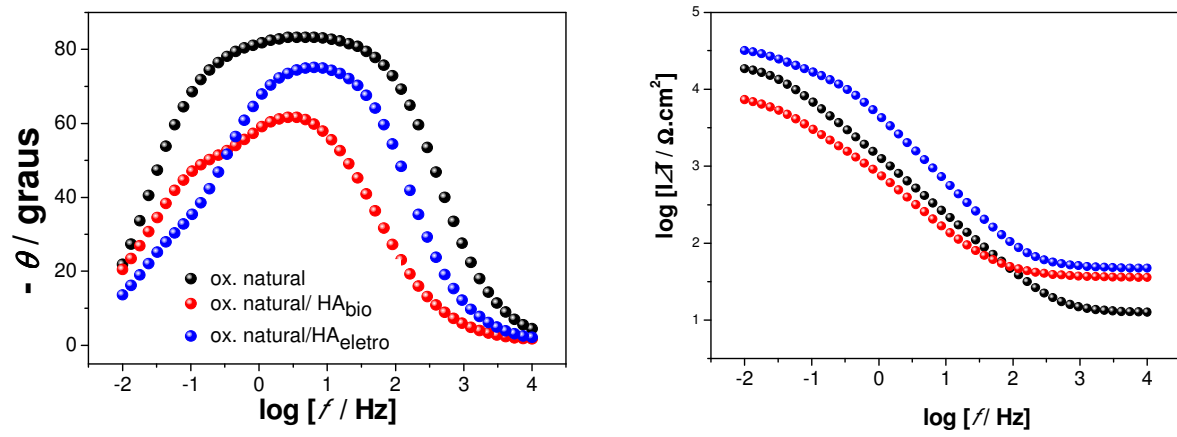


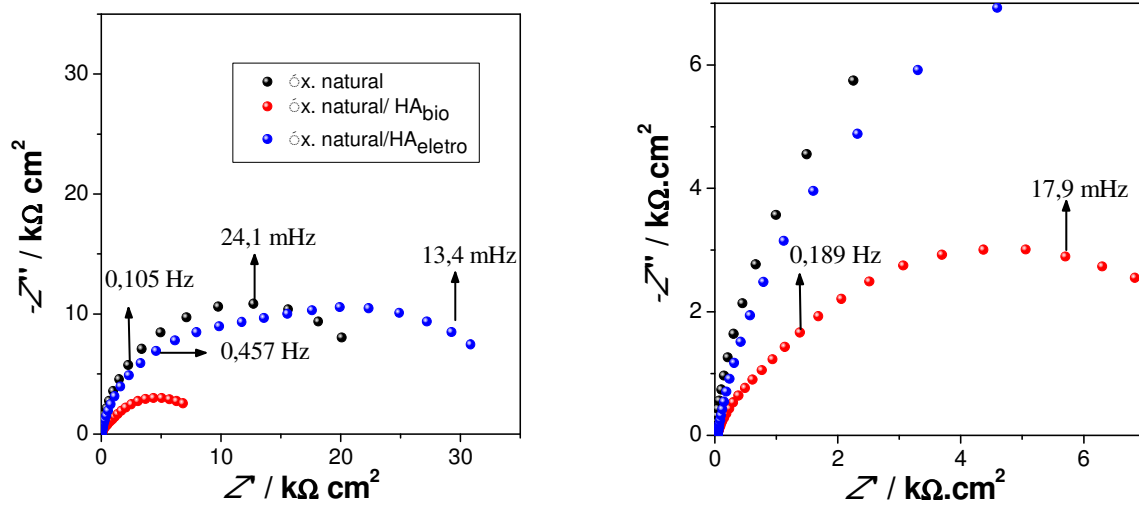
FIGURA 3.62: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/óxido natural/HA/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.

Na Fig. 3.63 são mostrados os diagramas de ângulo de fases e de Nyquist dos sistemas com diferentes recobrimentos, a fim de se comparar o efeito desses recobrimentos. Fica evidente que o recobrimento de HA modifica consideravelmente a resposta elétrica do sistema liga/óxido, com a presença de uma segunda constante de tempo nos diagramas de ângulo de fase ou com a presença de um segundo semi-círculo nos diagramas de Nyquist.

Resultados e Discussão



(a)



(b)

FIGURA 3.63: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido compacto com e sem recobrimento de HA após 7 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

Resultados e Discussão

A seguir será discutida a variação dos valores de resistências e capacitâncias calculados através dos ajustes, com o tempo de imersão das amostras em solução PBS.

Os valores de R_{Ω} permaneceram praticamente constantes durante todo o tempo de imersão (entre 25 e 30 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Como R_{Ω} é normalmente associada à resistência da solução, o comportamento observado está dentro do previsto, ou seja, não deve variar com o passar do tempo.

Na Fig. 3.64 estão representados os gráficos da variação dos valores de R_c com o tempo de imersão para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural, e na ausência e presença da camada de apatita. Quando a camada de óxido natural não está recoberta pela camada de apatita, observa-se que a resistência da camada compacta aumenta nos primeiros tempos de imersão (até o 14^o dia). Esse aumento da resistência da camada compacta reforça as análises da Fig. 3.57, cujo aumento do potencial de circuito aberto para os tempos iniciais de imersão sugeria que a superfície do metal estava sendo modificada pela formação de uma camada de óxido. Após o 14^o dia a resistência diminui, o que pode ser um indicativo que com o passar do tempo está ocorrendo um favorecimento do processo de dissolução do óxido formado nos primeiros tempos de imersão, ou seja, um favorecimento no processo de corrosão.

Quando os óxidos naturais são recobertos pela camada de apatita, observa-se um decaimento nos valores iniciais da resistência atribuída à camada compacta, e após essa queda inicial, os valores permanecem praticamente constantes. A estabilidade dos valores de R_c após os primeiros dias de imersão pode aqui ser atribuída à camada de apatita que agiu como uma proteção adicional ao processo corrosivo, e ainda, que essa camada não permitiu também o aumento da camada de óxido nos primeiros dias de imersão.

Por fim, verifica-se que os valores iniciais de resistência são maiores quando o óxido foi recoberto com apatita. Isto ocorre porque para fazer esses depósitos a superfície da liga é exposta a condições que podem ocasionar o espessamento desse óxido. No caso da obtenção de óxido pelo método biomimético, como foi visto no item 5.3.2, a liga é tratada com solução NaOH 5 mol L⁻¹ por 24 horas a 60 °C, e esse pré-tratamento ocasiona a formação de hidrogel de titanato (Fig. 3.8(b)), e sobre esse é formada então a camada de hidroxiapatita. Os valores iniciais de resistência representados na Fig. 3.64(b) podem ser resultantes dessa camada de hidrogel de titanato que não tenha sido completamente transformada em apatita.

A resistência inicial observada na Fig. 3.64(c) é o resultado de uma camada de óxido com estrutura e/ou morfologia diferente da naturalmente formada sobre metais-válvula, devido à perturbação ocasionada pelas condições impostas para a eletrodeposição da HA. Essa camada de óxido é mais resistiva do que a formada com o tratamento da liga com NaOH, visto que os valores de R_c são maiores durante todo o tempo de imersão.

Resultados e Discussão

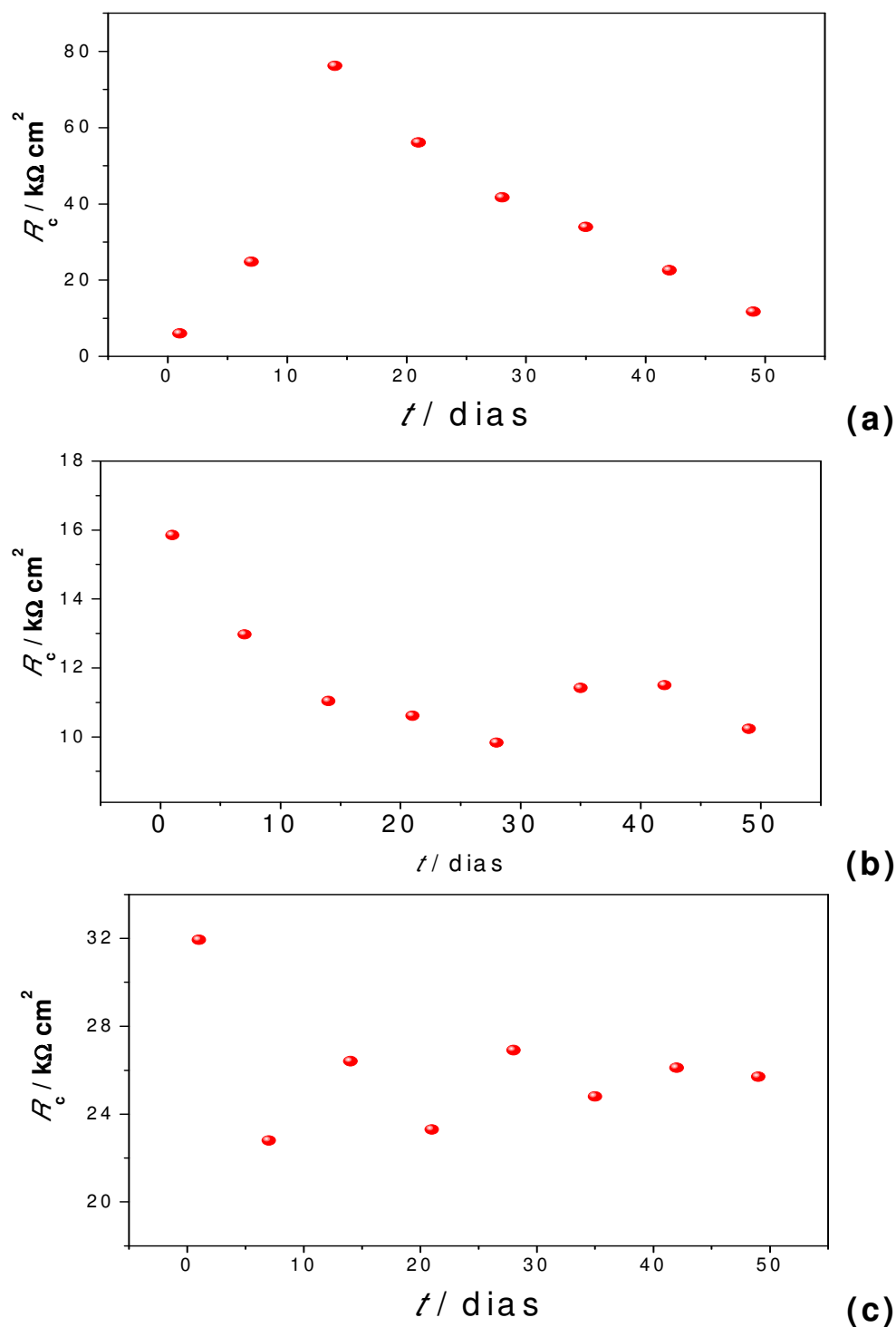


FIGURA 3.64: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural na ausência ou presença da camada de HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA_{bio} e (c) liga/ox. natural/HA_{eletro}.

Na Fig. 3.65 é mostrada a variação dos valores de Q_c (associados à capacitância da camada compacta) para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural, na ausência e na presença de apatita, em função do tempo de imersão em solução PBS. Esses valores são relativamente baixos para os três casos (da ordem de $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$), o que é típico de filmes de óxido fino e compacto. De um modo geral, os valores do elemento de fase constante – CPE – diminuem com o tempo de imersão, indicando uma modificação superficial provavelmente devida ao processo de dissolução do óxido, deixando o mesmo mais compacto.

Os valores de Q_c para o sistema liga/óxido são os menores, indicando serem esses óxidos os mais compactos. Já os recobertos com apatita pelo método biomimético são os maiores. Como estes são também os menos resistivos, e portanto, menos espessos, essa maior capacidade reforça os resultados da superfície rugosa mostrada na Fig. 3.8(b), proveniente do tratamento com NaOH.

Resultados e Discussão

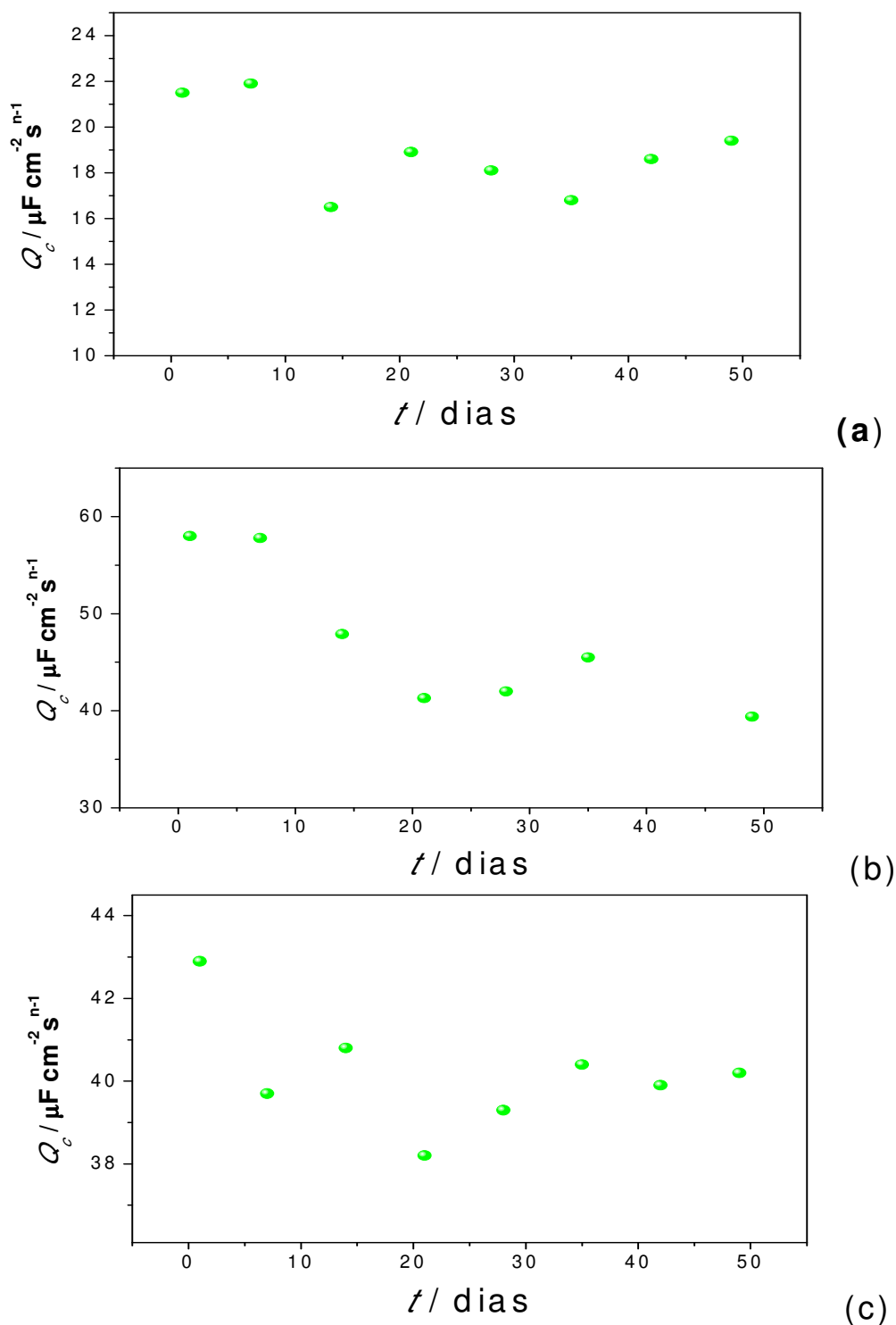


FIGURA 3.65: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural na ausência ou presença da camada de HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA_{bio} e (c) liga/ox. natural/HA_{eletro}.

Na Fig. 3.66 são mostradas as variações nos valores de R_a (resistência atribuída à camada de apatita) com o tempo de imersão em solução de PBS. A resistência da camada de apatita obtida pelo método biomimético aumenta com o tempo de imersão, o que é condizente com a análise feita para a variação do potencial de circuito aberto da liga recoberta por seu óxido natural e HA biomimética, que a camada de apatita tem tendência de crescer com o tempo em solução fisiológica. Entretanto, embora a resistência da camada de apatita obtida por eletrodeposição diminua com o tempo de imersão, observa-se que as resistências do segundo caso são sempre maiores do que as do primeiro, indicando duas possibilidades: ou a camada de apatita eletrodepositada é mais espessa ou é mais compacta. Como a camada de HA obtida pelo método biomimético cresce com o tempo em imersão e como veremos mais adiante com os difratogramas de DRX que a camada por esse método é mais espessa, a segunda possibilidade parece ser a mais plausível.

Além disso, embora a resistência da camada obtida pelo método biomimético aumente, a camada eletrodepositada apresenta boa estabilidade em solução que simula o meio fisiológico, com pouca variação no tempo analisado.

Resultados e Discussão

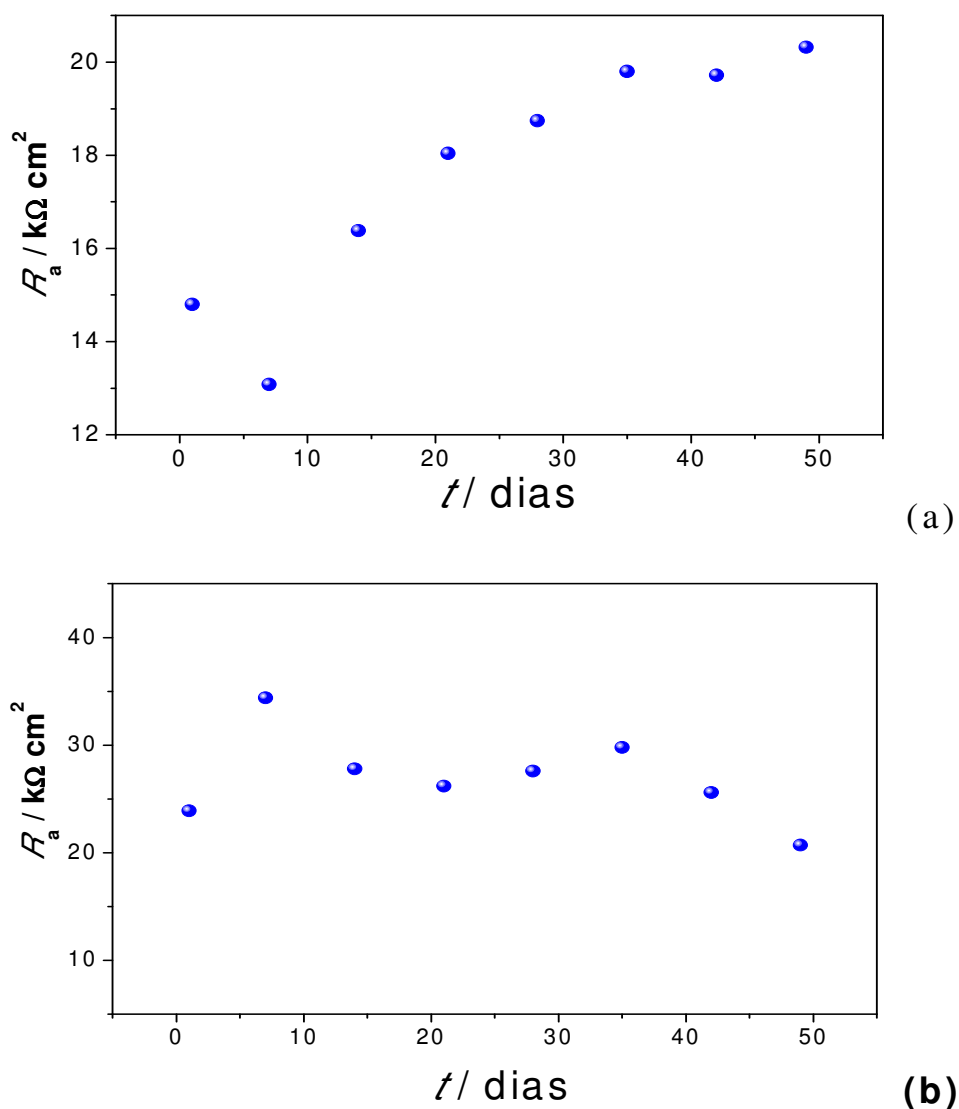
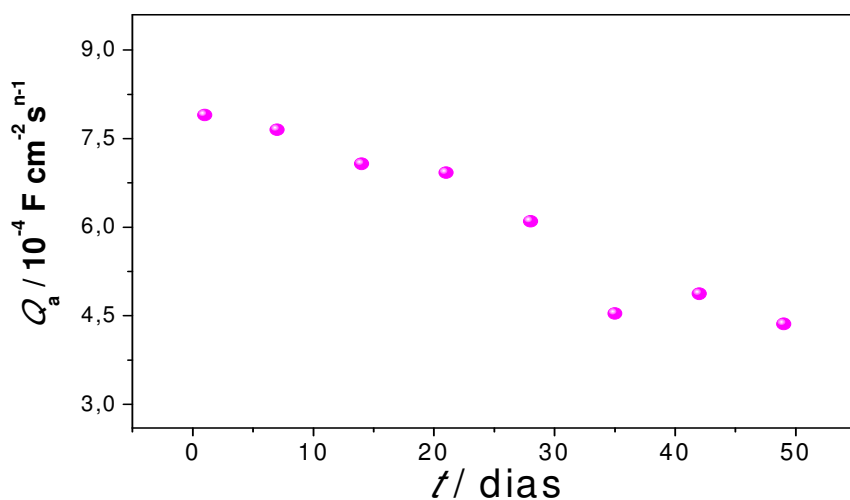


FIGURA 3.66: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural/ HA_{bio} e (b) liga/ox. natural/ HA_{eletro} .

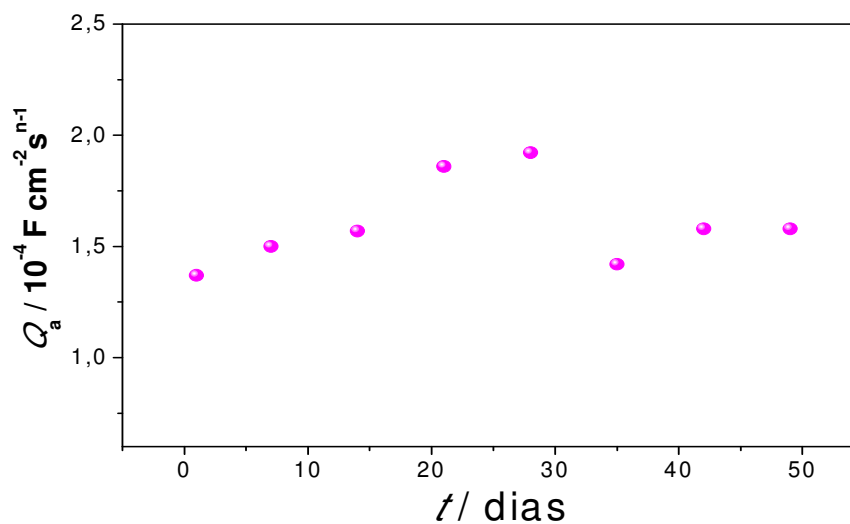
Os valores das capacitâncias atribuídas à camada de apatita (Q_a) são mostrados na Fig. 3.67, sendo superiores (da ordem de $10^{-4} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$) àqueles da camada de óxido, indicando que uma maior área superficial está em contato com o eletrólito. Isto é corroborado pelos respectivos resultados de MEV, cujas imagens

Resultados e Discussão

mostraram que essas camadas de HA são bastante porosas e rugosas. A capacitância da camada de apatita obtida pelo método biomimético (Fig. 3.67 (a)) diminui com o tempo. Isso deve ocorrer porque, com o crescimento da camada de apatita, os glóbulos crescem e tendem a colapsar diminuindo a rugosidade da mesma. Entretanto, a camada de apatita eletrodepositada apresenta menores capacitâncias, que são mais estáveis com o tempo.



(a)



(b)

FIGURA 3.67: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural/ HA_{bio} e (b) liga/ox. natural/ $\text{HA}_{\text{eletro}}$.

Na Fig. 3.68 são mostradas as micrografias de MEV dos sistemas após o tempo de imersão em solução PBS. Na Fig.3.68(a) pode-se observar que houve um espessamento do filme de óxido (comparando com a superfície mostrada na Fig. 3.8(a)), o que já foi previsto pelos resultados de circuito aberto e de EIE, e ainda são observados pontos de corrosão por pites, sendo esses, entretanto, bastante esparsos.

O recobrimento de apatitas obtido pelo método biomimético, após o tempo de imersão, passou a apresentar uma morfologia mais dispersa (quando comparada com a morfologia globular apresentada na Fig. 3.9), e ao invés de glóbulos observam-se placas. Por outro lado, o recobrimento obtido por eletrodeposição não apresentou variação significativa em sua morfologia. Entretanto, o mais importante a notar é que, independentemente da morfologia ter sofrido modificação ou não, as camadas cerâmicas continuam a recobrir toda a superfície da amostra, não tendo sido removidas pela solução de PBS (rica em íons cloreto), não sendo possível ver o óxido e principalmente não apresentando corrosão por pites como no caso do sistema não recoberto por apatita.

Os valores das razões Ca/P (Tabela 3.7) obtidos pelos espectros de EDS (Fig. 3.69) indicam que não houve variação na composição do recobrimento obtido pelo método biomimético (quando comparado com os valores apresentados na Tabela 3.3) após o tempo de imersão, e que, portanto não houve mudança nas fases presentes no recobrimento. Por outro lado, os recobrimentos obtidos por eletrodeposição sofreram uma perda considerável de Ca e de P, visto que as quantidades desses elementos no recobrimento após o tempo de imersão (quando comparados com os valores apresentados na Tabela 3.1) diminuem significativamente. A razão Ca/P para esse recobrimento também sofreu mudança significativa.

Resultados e Discussão

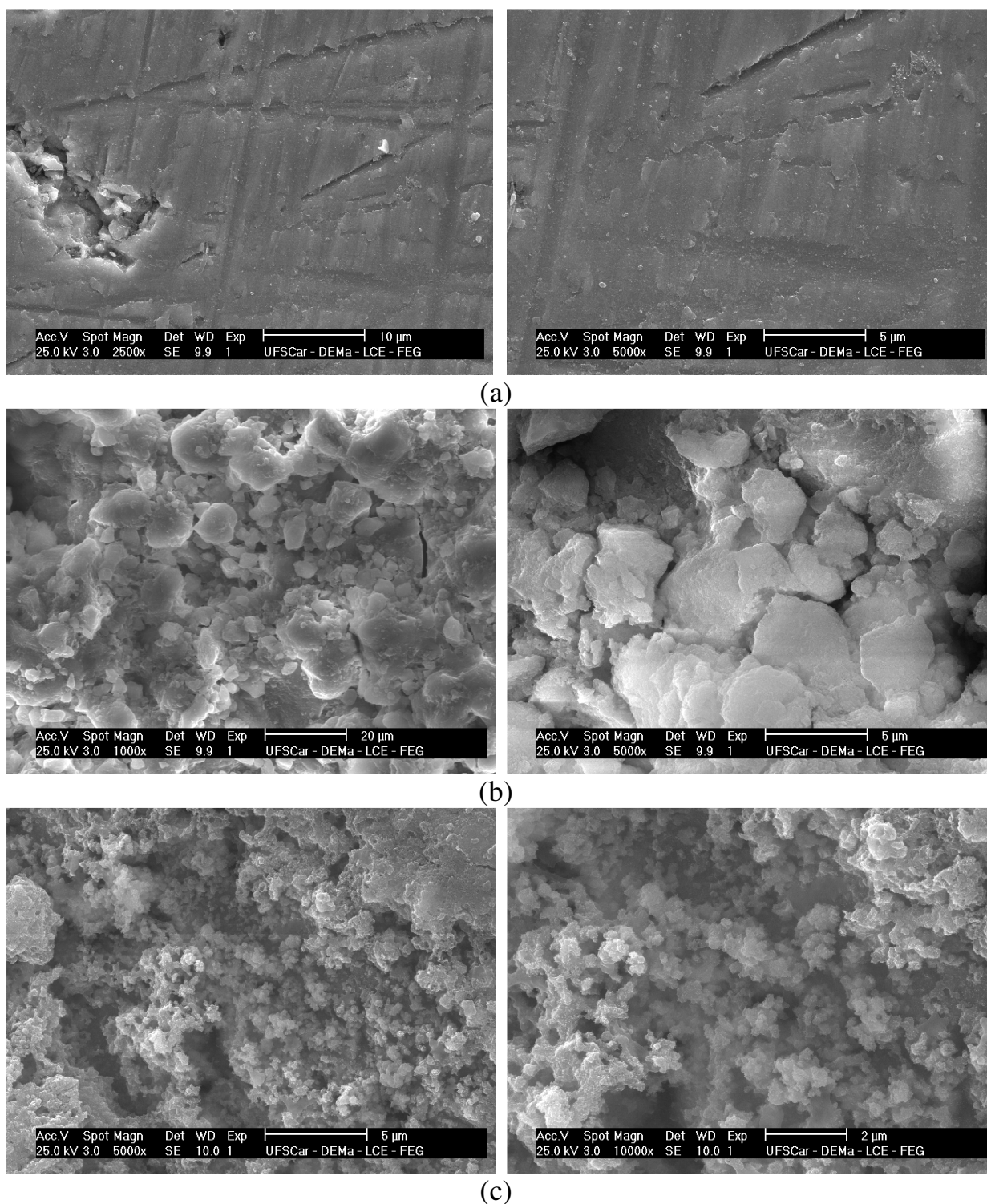


FIGURA 3.68: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA_{bio} e (c) liga/ox. natural/HA_{eletro}.

Resultados e Discussão

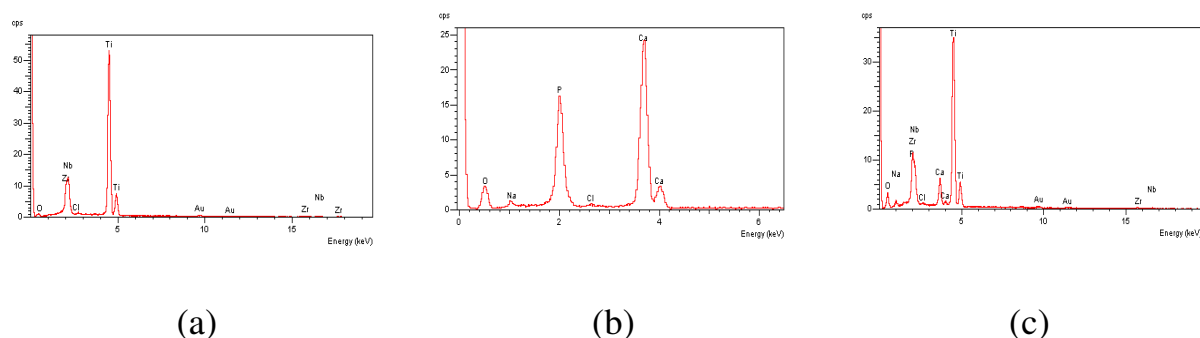


FIGURA 3.69: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. natural; (b) liga/ox. natural/HA_{bio} e (c) liga/ox. natural/HA_{eletro}.

TABELA 3.7: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por seu óxido natural e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.

	liga/ox. natural	liga/ox. natural/HA _{bio}	liga/ox. natural/HA _{eletro}
O / %	15,8	49,1	41,5
P / %	-----	15,8	3,36
Ca / %	-----	32,9	4,08
Ti / %	60,6	-----	36,4
Ca/P	-----	2,09	1,21

Os difratogramas de DRX mostrados na Fig. 3.70 indicam picos mais intensos de HA (método biomimético) para os recobrimentos após o tempo de imersão, do que os apresentados na Fig. 3.11. Esse resultado vem endossar os resultados apresentados até agora e as análises de que a camada de apatita aumenta com o tempo de imersão em solução PBS. Os difratogramas mostram ainda uma mistura de fases de fosfato de cálcio, assim como as apresentadas antes da imersão.

Resultados e Discussão

Já para os depósitos de HA obtidos por eletrodeposição, após o tempo de imersão ainda são observados os picos referentes à apatita. Esses picos, entretanto, são menos intensos do que os apresentados na Fig. 3.4, obtidos para os recobrimentos antes do tempo de imersão, indicando que esses filmes estão mais finos após a imersão e que são mais finos do que os obtidos pelo método biomimético após a imersão.

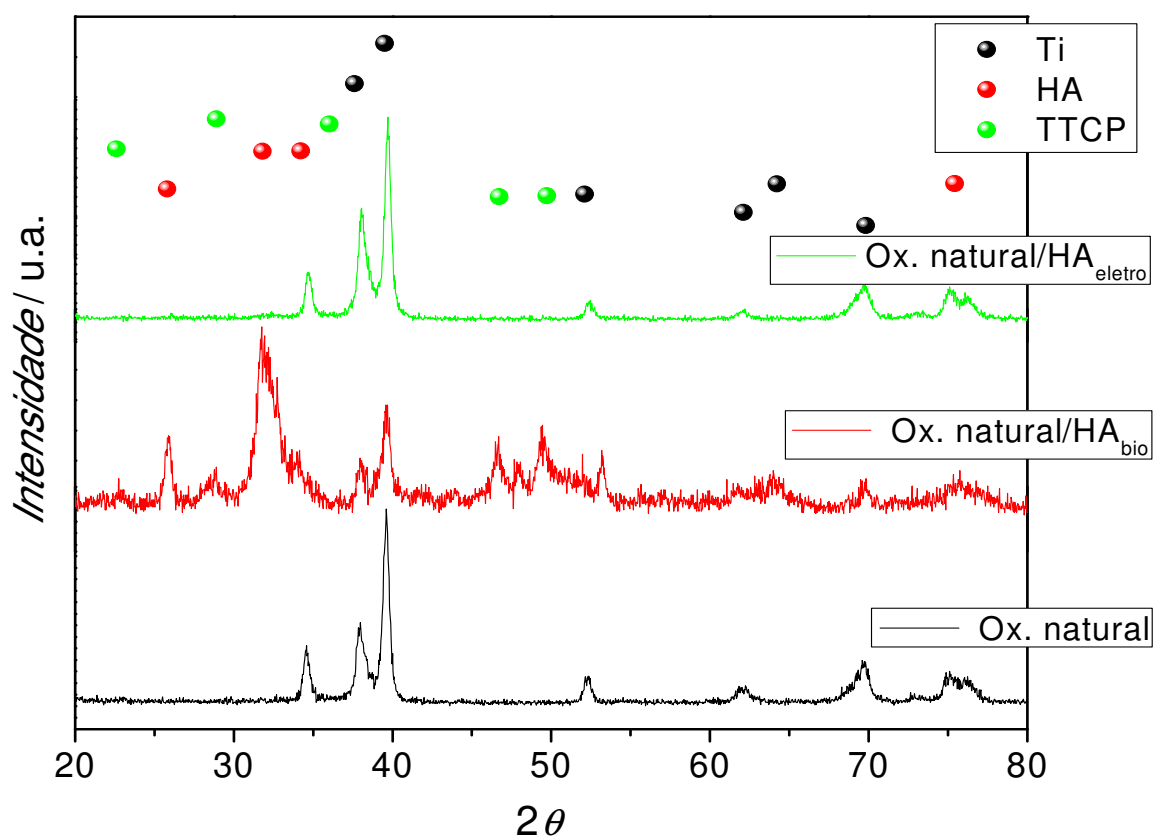


FIGURA 3.70: Difratoogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. natural; liga/ox. natural/HA_{bio} e liga/ox. natural/HA_{eleto}.

3.4.2 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido 8 V

Na Fig. 3.71 estão representadas as medidas dos potenciais de circuito aberto da liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS, recoberta por seu óxido crescido por voltametria, $E_F = 8,0$ V, e por filmes de fosfatos de cálcio. Como no caso anterior, os potenciais começaram a ser medidos após duas horas de imersão em PBS. Diferentemente do que foi observado no caso anterior, aqui os óxidos cobertos e o não recoberto apresentam comportamentos semelhantes para os primeiros tempos de imersão. Quando colocados em solução PBS, os sistemas apresentam queda nos potenciais de circuito aberto até aproximadamente o 28^o dia. Nesse tempo, a superfície foi provavelmente modificada pela dissolução da camada de óxido e/ou da camada de fosfato de cálcio. Depois desse tempo, com exceção do óxido recoberto com filme de fosfato de cálcio obtido pelo método biomimético, os potenciais de circuito aberto tendem a estabilizar até o final do tempo de imersão. Já para o óxido recoberto com fosfato de cálcio pelo método biomimético, o potencial de circuito aberto volta a aumentar após o 28^o dia, provavelmente porque após os primeiros dias de imersão o filme de fosfato de cálcio volta a crescer.

Os potenciais de circuito aberto dos sistemas com os filmes de fosfato de cálcio, após os tempos iniciais, são mais positivos do que o sistema sem esse filme, indicando novamente que o filme cerâmico atua protegendo melhor o sistema contra a corrosão do que só o óxido.

Por fim, comparando-se os gráficos das Fig. 3.57 e 3.71, observa-se que ao final do tempo de imersão os potenciais dos sistemas com óxidos crescidos por voltametria até 8 V são mais positivos do que os dos óxidos naturais. Isso já era esperado, pois como esse último óxido é mais espesso do que o natural, ele protege mais o sistema contra corrosão.

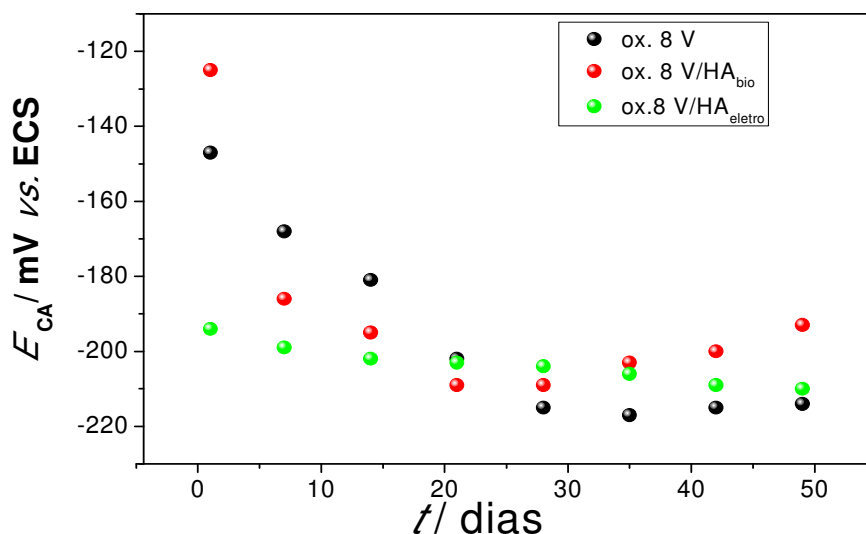


FIGURA 3.71: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.

Os espectros de impedância dos sistemas liga / óxido 8 V / HA (Figs. 3.72 a 3.74) apresentam os mesmos comportamentos observados para os sistemas com óxidos naturais.

O espectro obtido para o sistema sem cobertura de HA apresentou comportamento semelhante ao apresentado na Fig. 3.58, com comportamento típico de um filme formado por uma camada de óxido do tipo $R_{\Omega}(R_cQ_c)$ (ver Fig. 3.59 compacta), R_c e Q_c são atribuídos à camada de óxido compacto formado por voltametria.

Por outro lado, os óxidos recobertos por HA apresentaram comportamento característico de filmes com duas camadas, do tipo $R_{\Omega}(R_cQ_c)(R_aQ_a)$ semelhante aos apresentados na Fig. 3.62. Nesse caso, as duas constantes de tempo no diagrama de Bode são mais evidentes do que os apresentados no diagrama da Fig. 3.61, ficando mais evidente a existência de dois filmes distintos e independentes, com comportamento em série.

Resultados e Discussão

Para todos os tempos de imersão foram obtidos espectros de EIE com comportamentos semelhantes, com variação apenas nos valores de capacitância e resistências, e por isso, para simplificação, não serão apresentados.

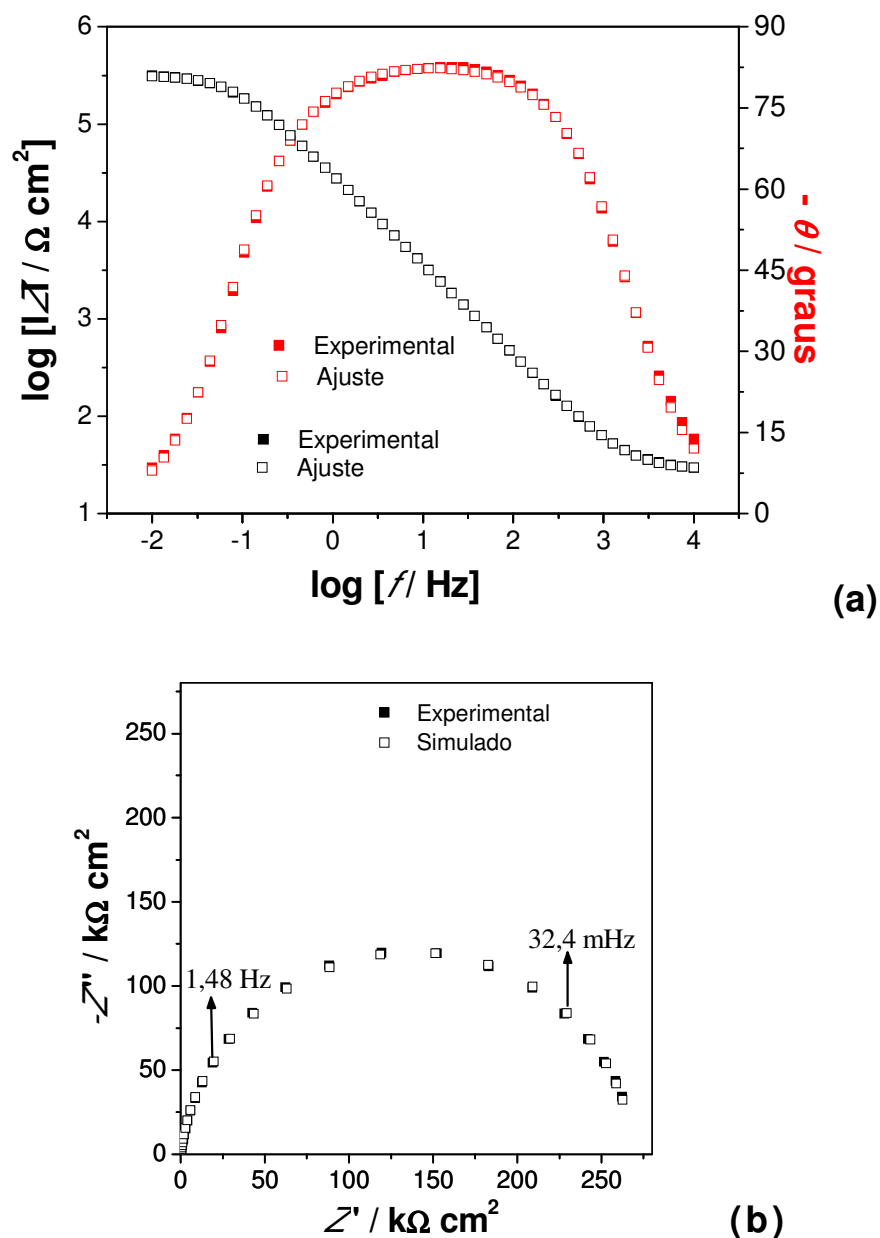


FIGURA 3.72: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V, após 21 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

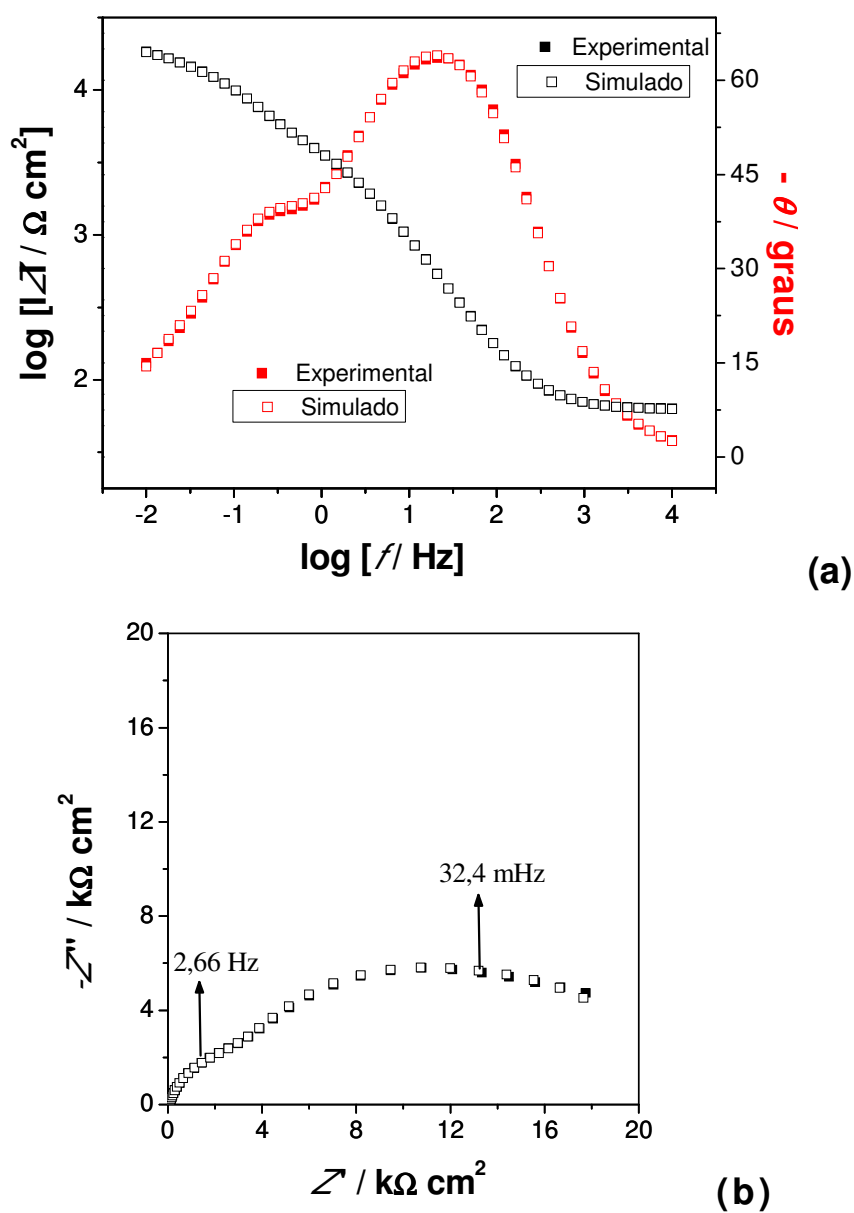


FIGURA 3.73: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V e HA obtida pelo método biomimético, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

Resultados e Discussão

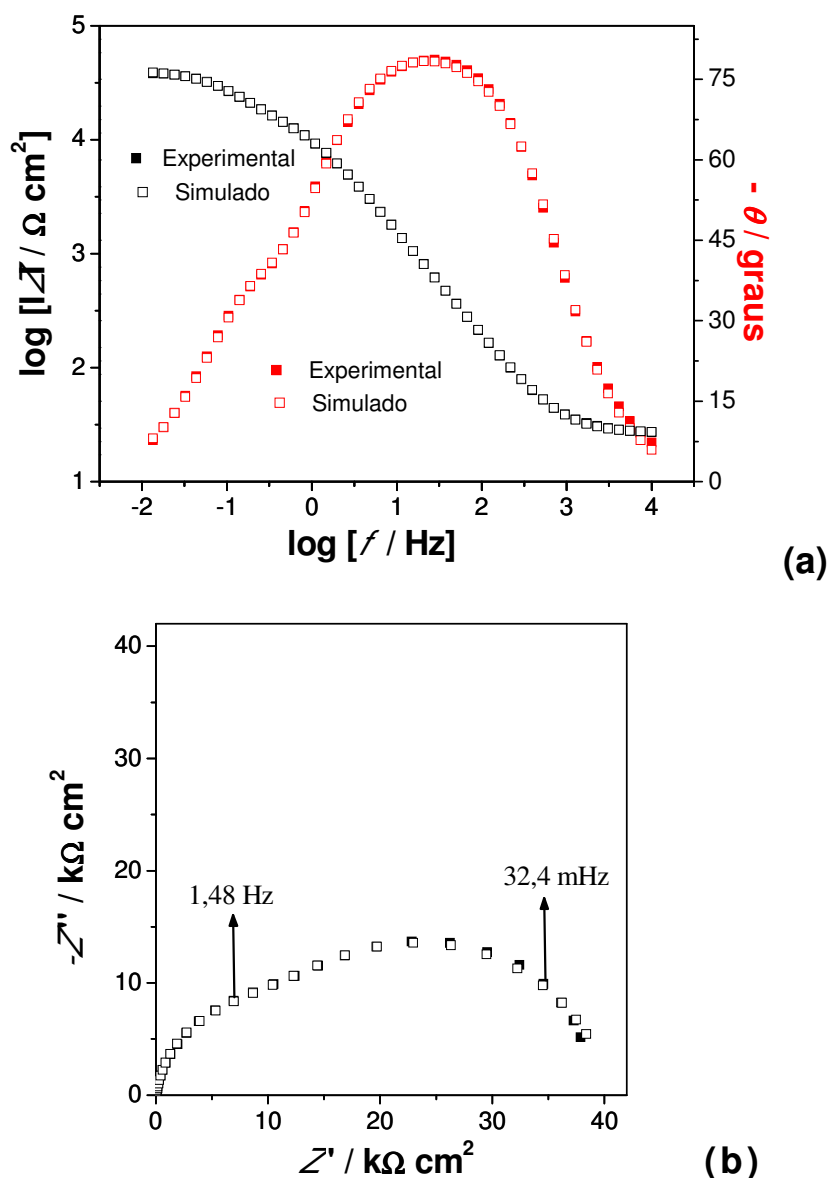
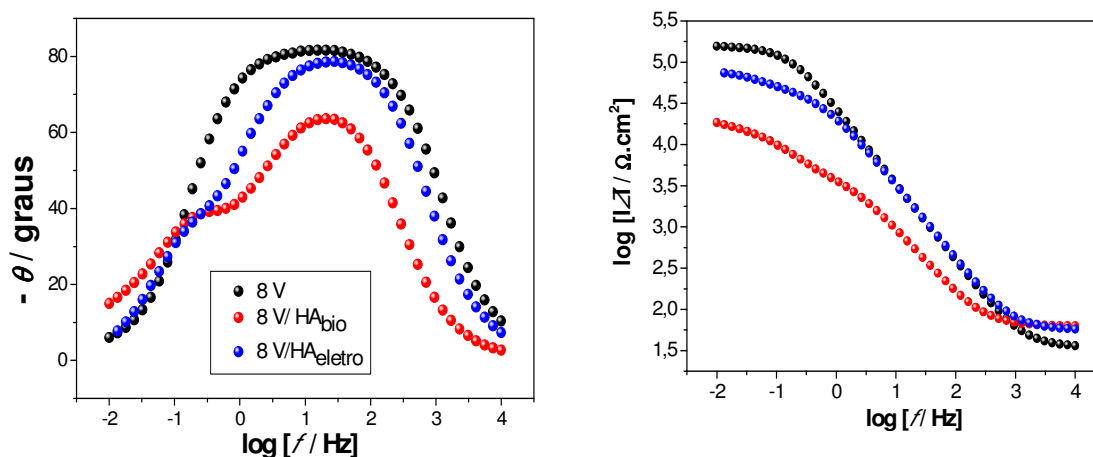


FIGURA 3.74: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido até 8 V e HA obtida por eletrodeposição, após 1 dia a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

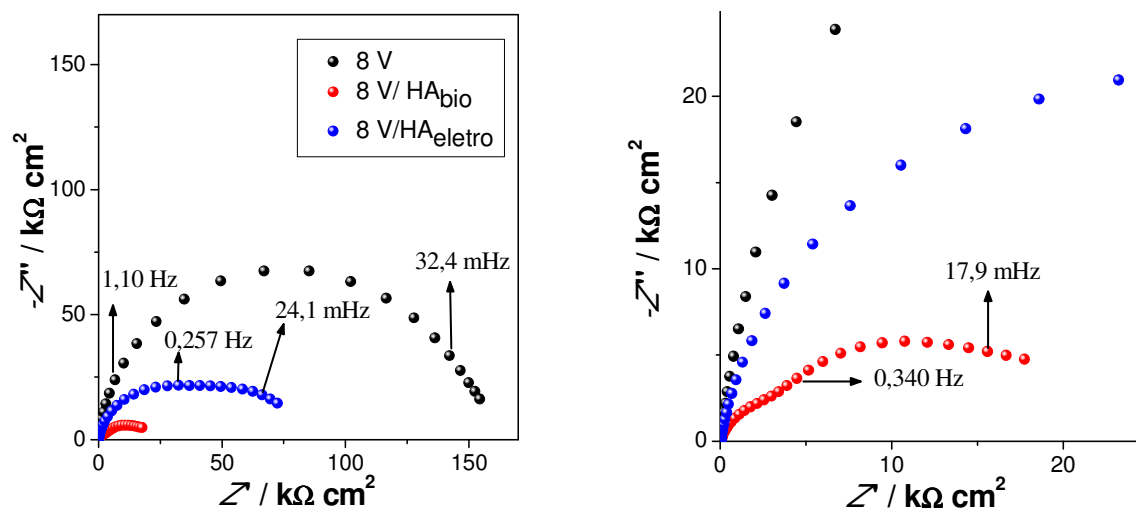
Na Fig. 3.75 são mostrados os diagramas de ângulo de fase e de Nyquist dos sistemas com diferentes recobrimentos (óxido crescido até 8 V com e sem recobrimento de HA). Assim como foi observado para o óxido natural, o recobrimento de HA modifica consideravelmente o comportamento desses sistemas

Resultados e Discussão

quando comparado com o sistema recoberto apenas pelo óxido, sendo evidente a presença de uma segunda constante de tempo nos diagramas de fase, ou a presença de um segundo semi-círculo no diagrama de Nyquist.



(a)



(b)

FIGURA 3.75: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V com e sem recobrimento de HA após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

Na Fig. 3.76 é mostrada a variação da resistência da camada compacta com o tempo de imersão em solução PBS dos óxidos crescidos por voltametria recobertos ou não por fosfato de cálcio. Para todos os casos R_c diminui, indicando, analogamente aos óxidos crescidos naturalmente sobre a liga, que a exposição desses óxidos à solução que simula o meio fisiológico provoca a dissolução do mesmo. Entretanto, o óxido não recoberto por HA é o que apresenta uma diminuição de R_c mais acentuada. Embora este sistema seja o que apresenta resistências mais elevadas no começo do tempo de imersão, após 40 dias o sistema apresenta resistências comparáveis às do sistema recoberto com HA eletrodepositada. Aliás, este sistema (óxido 8 V/HA_{eletro}) é o que apresenta resistências mais elevadas após o tempo de imersão em PBS, além de ser o sistema que apresenta menor variação da resistência ao longo do tempo.

As resistências da camada compacta do óxido não recoberto são consideravelmente maiores, no início da imersão, do que aquelas dos recobertos por HA. No caso do recobrimento pelo método biomimético, isto ocorre porque, como discutido anteriormente, para fazer esse tipo de recobrimento é feito um ataque prévio do substrato com NaOH, que pode modificar a estrutura do óxido mais superficial e diminuir sua espessura. Essa modificação parece provocar a diminuição da resistência inicial do filme compacto.

No caso da HA obtida por eletrodeposição, quando se aplica uma corrente catódica para promover a deposição de apatita, provavelmente ocorrem rearranjos estruturais na camada do filme de óxido, diminuindo sua resistência.

Comparando esses gráficos com os apresentados na Fig. 3.64 pode-se observar que os valores das resistências das camadas compactas dos sistemas com óxidos crescidos por voltametria cíclica são superiores aos valores das resistências dos sistemas com óxidos crescidos naturalmente.

Resultados e Discussão

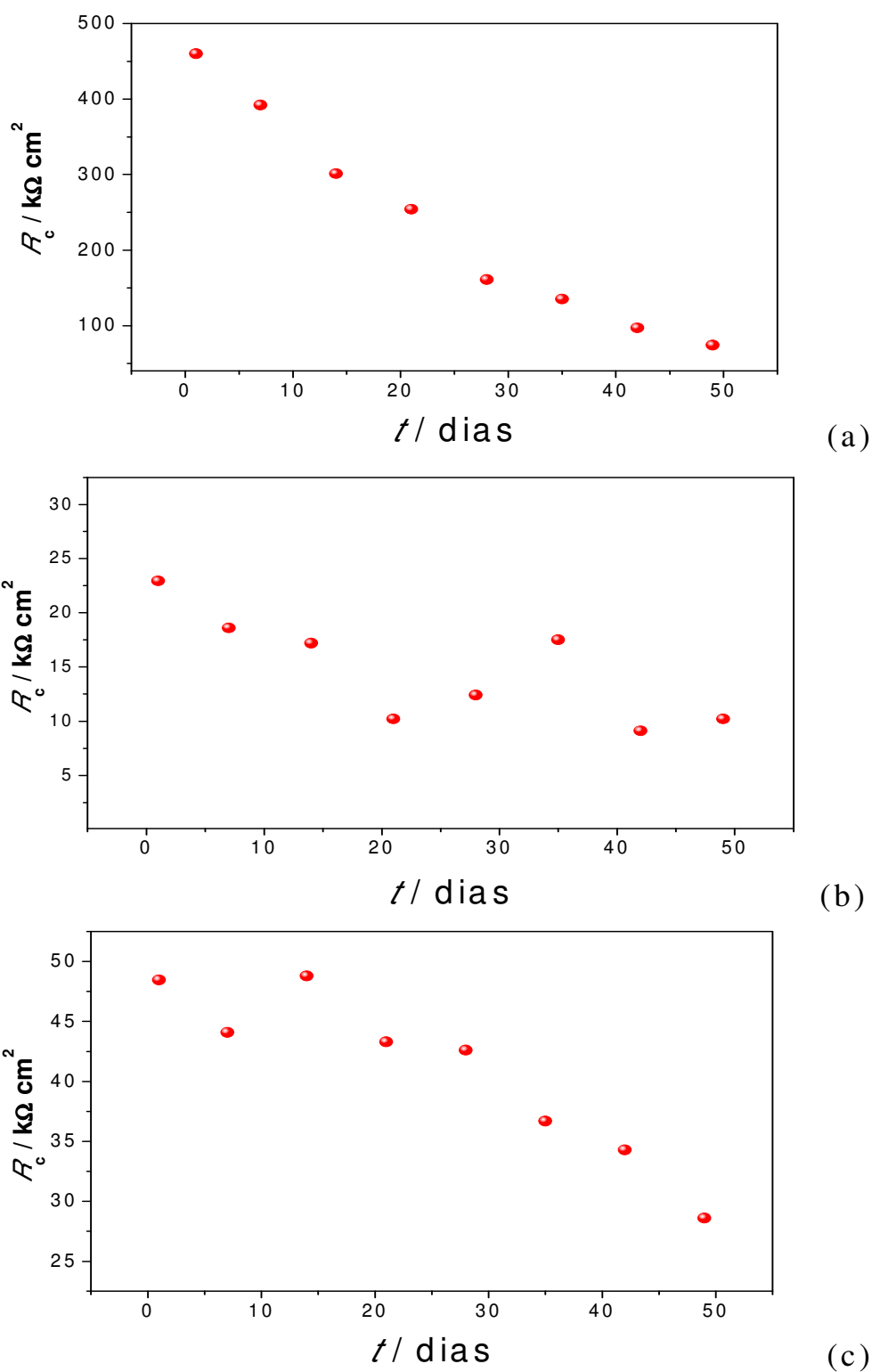


FIGURA 3.76: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

Por outro lado, as capacitâncias observadas para esses sistemas, assim como as observadas para o caso anterior, são da ordem de $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$, o que caracteriza filmes finos e compactos (vide Fig. 3.77). Porém, diferentemente do que foi observado anteriormente, as capacitâncias se mantêm constantes durante o tempo de imersão, com exceção das do óxido recoberto com $\text{HA}_{\text{eletro}}$ que aumenta com o tempo.

As capacitâncias dos óxidos não recobertos são as menores, indicando serem os mais compactos. Já os recobertos com apatita pelo método biomimético apresentam os maiores valores de Q_c e são também os menos resistivos, indicando que eles são mais porosos que os demais, o que pode ser explicado novamente pela modificação da superfície do óxido com o ataque básico (Fig. 3.8(b)), para promover o crescimento de HA.

Resultados e Discussão

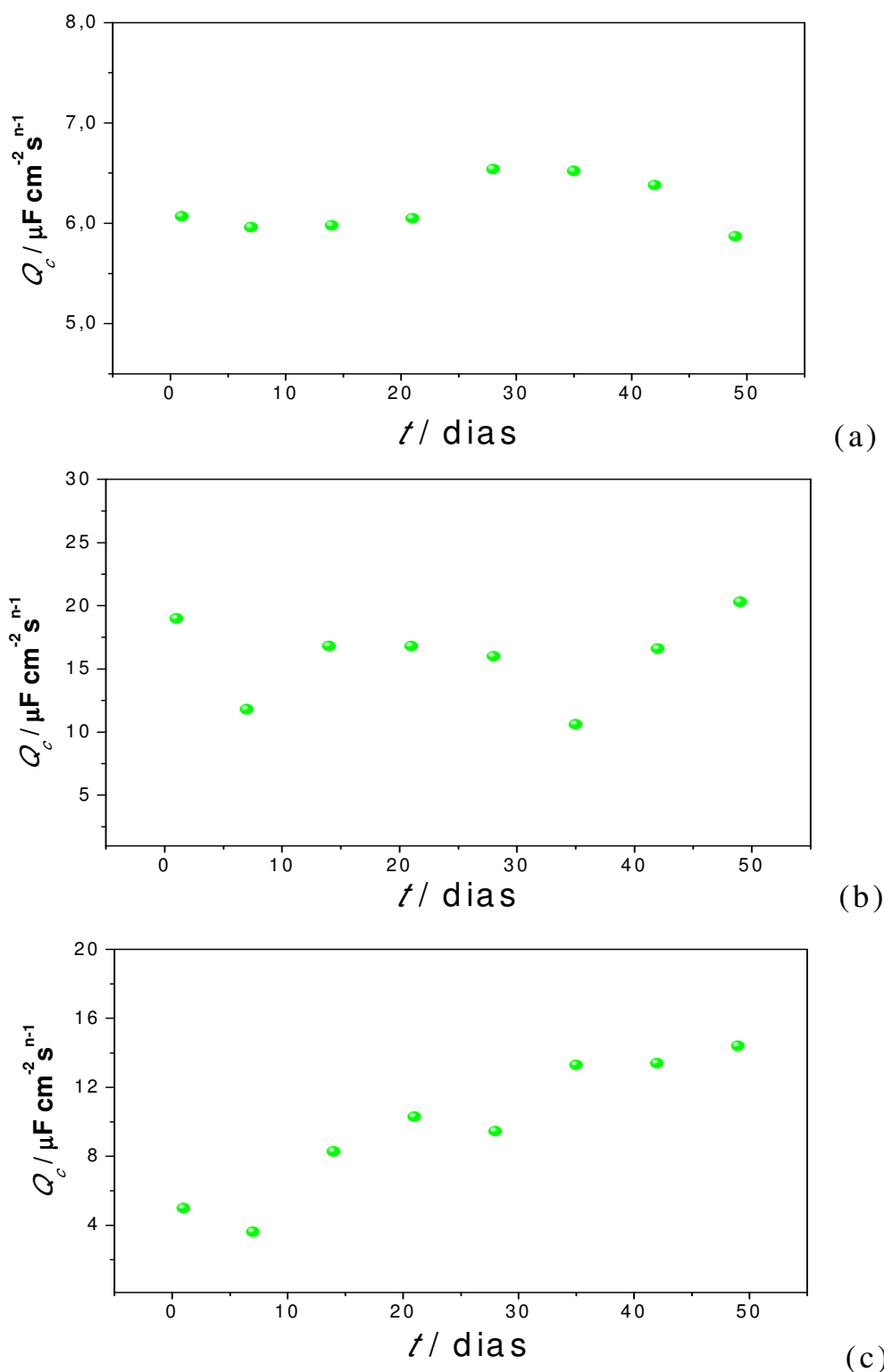


FIGURA 3.77: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

Na Fig. 3.78 são mostradas as variações dos valores de R_a (resistência atribuída à camada de apatita) desses sistemas com o tempo de imersão em solução de PBS. A resistência da camada de apatita obtida pelo método biomimético diminui nos primeiros tempos de imersão e depois volta a aumentar, o que significa que quando o sistema é colocado em meio fisiológico a camada de apatita sofre um desgaste e em seguida volta a se formar.

Para o sistema com HA eletrodepositada, os valores de resistência se mantêm praticamente constantes durante todo o tempo de imersão.

Embora a resistência da camada de apatita obtida pelo método biomimético aumente depois de um tempo, observa-se que é sempre menor do que a dos sistemas obtidos por eletrodeposição. Isso indica que a camada de apatita eletrodepositada apresenta maior resistência ao processo corrosivo, do que a apatita obtida pelo método biomimético, mesmo sendo a primeira aparentemente mais fina que a segunda (como será visto mais adiante com as micrografias de MEV e difratogramas de DRX).

Resultados e Discussão

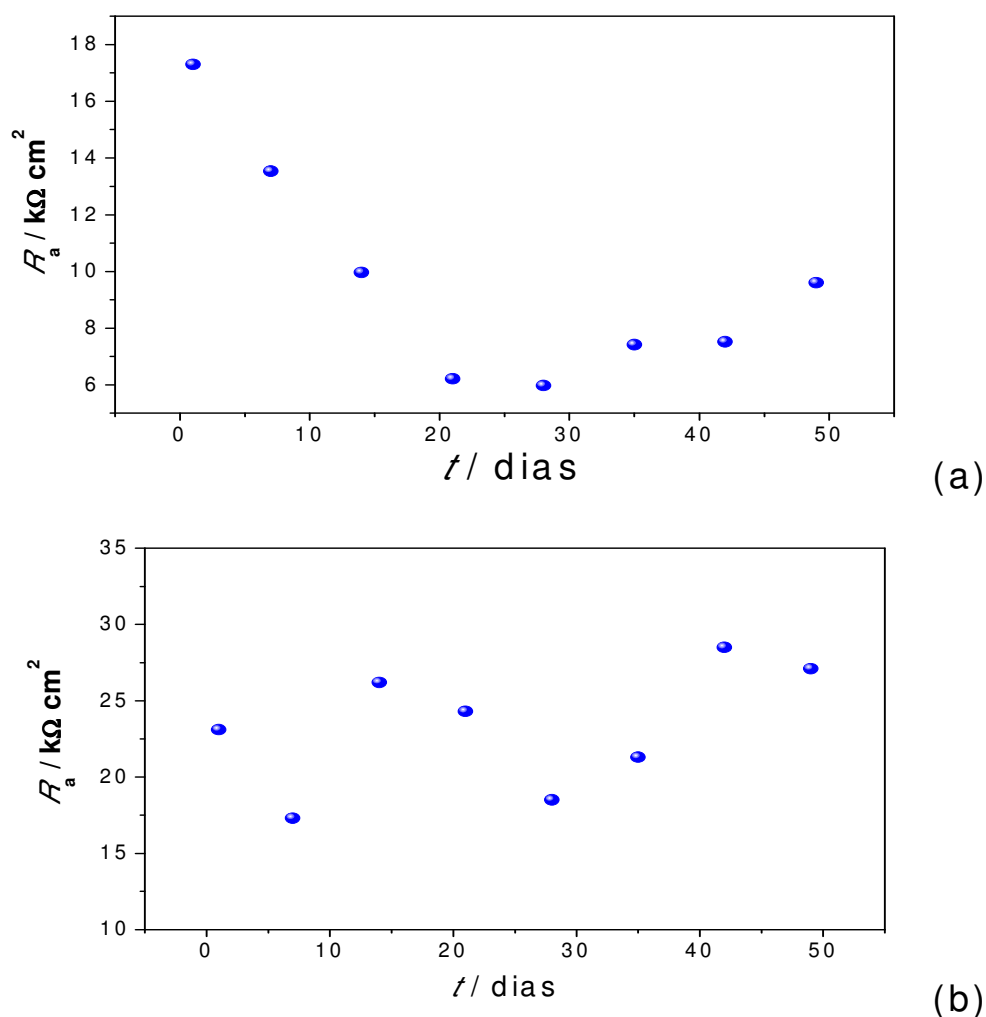


FIGURA 3.78: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (b) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

A seguir é apresentada a variação dos valores de Q_a para esses sistemas (Fig. 3.79). Os referentes à camada de apatita obtida pelo método biomimético (Fig. 3.79 (a)) diminuem com o tempo. Isso deve estar ocorrendo porque, com o passar do tempo, os glóbulos de apatita formados por esse método tendem a dissolver diminuindo a área superficial.

Resultados e Discussão

Por outro lado, para o sistema recoberto por HA eletrodepositada Q_a praticamente não apresenta variação nos primeiros tempos de imersão, e só depois de 30 dias começa a sofrer queda significativa.

Assim, pode-se dizer que os valores de capacitância do depósito obtido por eletrodeposição são maiores do que os valores dos depósitos obtidos pelo método biomimético, indicando que esse segundo possui menor área superficial.

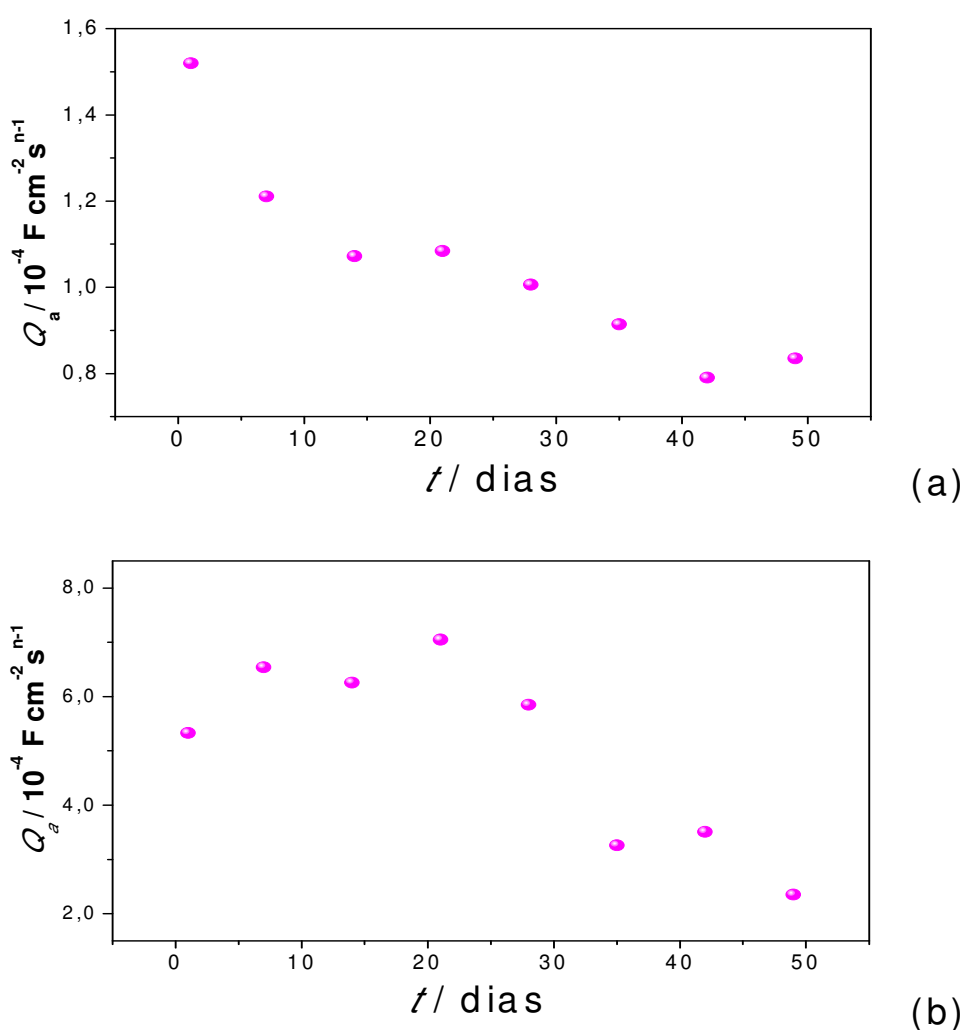


FIGURA 3.79: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (b) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

Resultados e Discussão

Na Fig. 3.80 são mostradas as micrografias de MEV dos sistemas após o tempo de imersão em solução PBS. Não é possível verificar modificações significativas na superfície do óxido não recoberto após o tempo de imersão (quando comparado com a Fig. 3.23). O importante a notar, entretanto, é que, nesse caso, após o tempo de imersão, não são observadas marcas de corrosão por pites, como para o óxido natural após imersão.

O recobrimento de apatitas obtido pelo método biomimético, após o tempo de imersão, passou a apresentar uma morfologia mais desorganizada, e os poros aparentemente se encontram mais abertos do que os observados antes do tempo de imersão, onde se via uma estrutura bastante fechada (Fig. 3.9). Por outro lado, o recobrimento obtido por eletrodeposição não apresentou variação significativa em sua morfologia.

O tempo de imersão em solução PBS, como é possível notar, produziu modificações apenas no sistema recoberto pela HA obtida pelo método biomimético, mas independente dessa modificação, a camada de fosfato de cálcio continuou a recobrir os sistemas não tendo sido removida pelo solução PBS. Além disso, o óxido não recoberto não foi danificado na solução rica em íons cloreto, indicando ser bastante estável nesse ambiente.

Pelos valores das razões Ca/P (Tabela 3.8) obtidos dos espectros de EDS (Fig. 3.81) pode-se verificar que não houve variação na composição do recobrimento obtido pelo método biomimético (quando comparado com os valores apresentados na Tabela 3.5) após o tempo de imersão, e que, portanto não houve mudança nas fases presentes no recobrimento. Por outro lado, os recobrimentos obtidos por eletrodeposição apresentaram uma razão Ca/P mais próxima da razão da HA para o recobrimento após o tempo de imersão, com diminuição de Ca e aumento de P (quando comparados com os valores apresentados na Tabela 3.6). A razão Ca/P para esse recobrimento também sofreu mudança significativa.

Resultados e Discussão

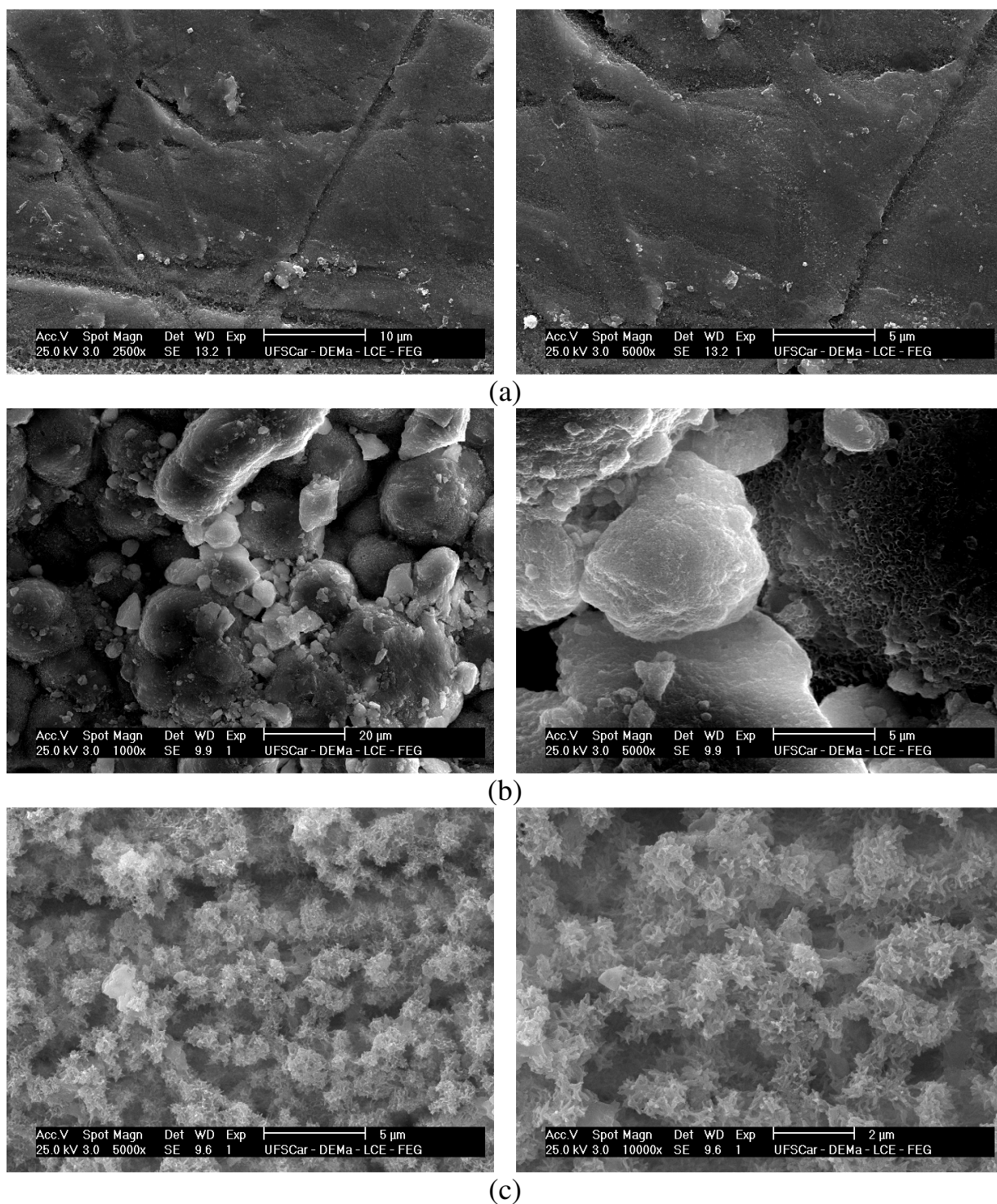
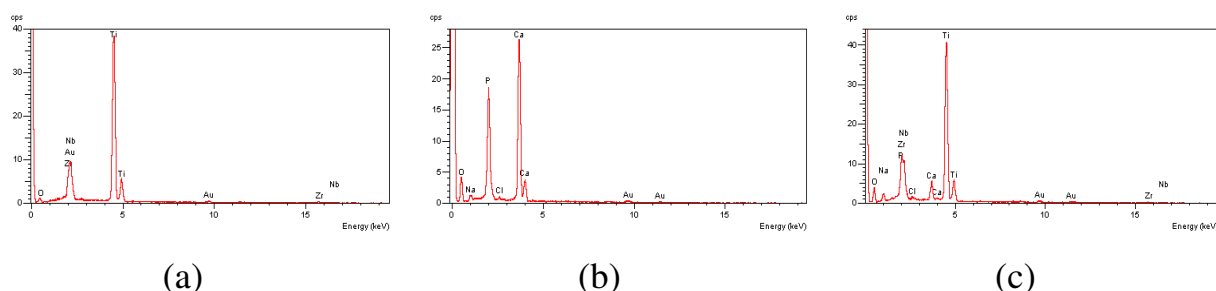


FIGURA 3.80: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

Resultados e Discussão



(a) (b) (c)

FIGURA 3.81: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 8 V; (b) liga/ox. 8 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 8 V/HA_{eletro}.

TABELA 3.8: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido até 8 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.

	liga/ox. 8 V	liga/ox. 8 V/HA _{bio}	liga/ox. 8 V/HA _{eletro}
O / %	49,5	51,4	55,9
P / %	-----	15,3	1,84
Ca / %	-----	31,3	2,32
Ti / %	35,7	-----	27,3
Ca/P	-----	2,06	1,26

Comparando-se os difratogramas de DRX mostrados na Fig. 3.82 para os depósitos obtidos pelo método biomimético após o tempo de imersão, com os apresentados na Fig. 3.11, observa-se que os picos referentes a HA quase não sofreram modificações. Entretanto, o pico referente ao substrato (valores de $2\theta \sim 40^\circ$) aumentou de intensidade, o que significa que essa camada de fosfato de cálcio perdeu espessura com o tempo de imersão. Os difratogramas mostram ainda uma

Resultados e Discussão

mistura de fases de fosfato de cálcio, assim como as apresentadas antes do tempo de imersão. Já para os depósitos obtidos por eletrodeposição, após o tempo de imersão, ainda são observados picos referentes ao recobrimento de HA. Esses picos, entretanto, são menos intensos do que os apresentados na Fig. 3.4, obtidos para os recobrimentos antes do tempo de imersão, indicando que esses recobrimentos estão mais finos após o tempo de análise e que são mais finos do que os obtidos pelo método biomimético após a imersão.

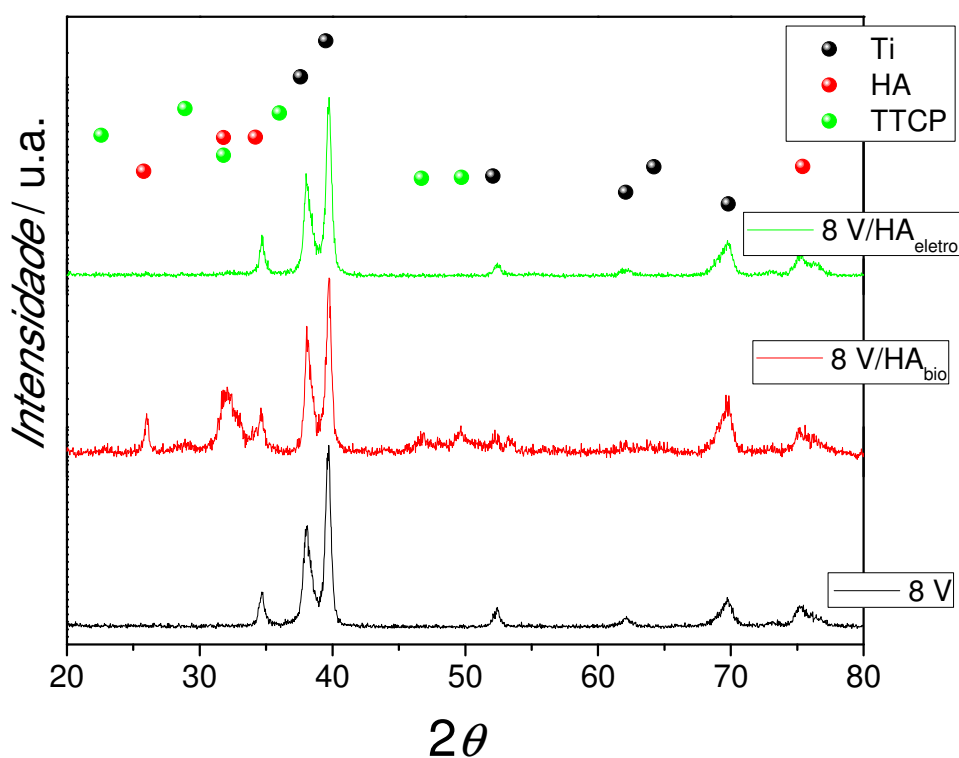


FIGURA 3.82: Difratoogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. 8 V; liga/ox. 8 V/HA_{bio} e liga/ox. 8 V/HA_{eleto}.

3.4.3 – Sistema liga Ti-13Nb-13Zr/óxido 300 V

Na Fig. 3.83 estão representadas as medidas do potencial de circuito aberto da liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS, recoberta por seu óxido crescido por MAO, $E = 300$ V, e por filmes de fosfato de cálcio.

Observa-se que os sistemas apresentam comportamentos semelhantes entre si, e semelhantes aos dos sistemas apresentados anteriormente, com exceção do óxido natural não recoberto, visto que, quando colocados em solução PBS apresentam queda dos potenciais de circuito aberto nos primeiros tempos de imersão. O sistema não recoberto por fosfato de cálcio apresenta uma queda contínua durante todo o tempo de imersão (dissolução do óxido), enquanto que o sistema recoberto por HA eletrodepositada apresenta uma queda até o 21^o dia (dissolução do óxido e/ou fosfato de cálcio) e depois tende a estabilizar. O potencial de circuito aberto do sistema recoberto por HA obtida pelo método biomimético, entretanto, diminui até o 28^o dia e depois volta a aumentar (reformaço da camada de HA).

Os potenciais de circuito aberto do sistema não recoberto são mais negativos que os dos demais sistemas, enquanto que os potenciais do sistema com HA_{bio} são os mais positivos, novamente indicando melhor proteção oferecida por esse recobrimento.

Por fim, comparando-se os gráficos das Fig. 3.57, 3.71 e 3.83, observa-se que ao final do tempo de imersão os potenciais dos sistemas com óxidos crescidos por MAO são mais positivos do que os dos sistemas formados por óxidos naturais ou por óxidos crescidos por voltametria, indicando que os óxidos formados por MAO oferecem melhor proteção à corrosão da liga.

Resultados e Discussão

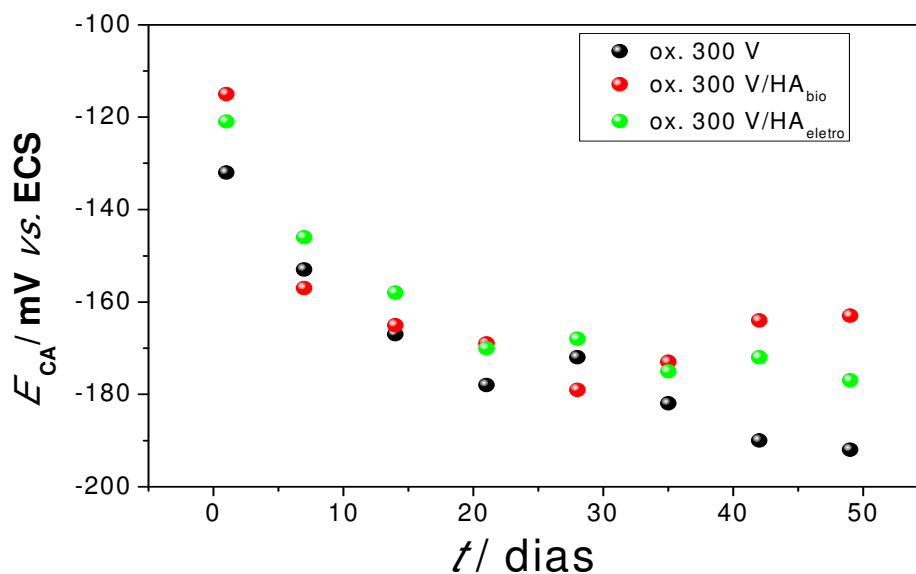


FIGURA 3.83: Potencial de circuito aberto para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta com óxido crescido a 300 V, com e sem recobrimento de fosfato de cálcio, em solução PBS.

As Figs. 3.84, 3.85 e 3.86 mostram os espectros de impedância da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido por MAO (300 V) e pelo mesmo óxido recoberto por HA_{bio} e HA_{eletro}, respectivamente.

Diferentemente do comportamento dos óxidos discutidos nas seções anteriores, o óxido crescido por MAO apresentou comportamento de um filme formado por duas camadas de óxido, e o sistema pôde ser representado pelo circuito equivalente $R_{\Omega}(Q_p[R_p(R_cQ_c)])$. Neste caso, R_p e Q_p correspondem à resistência e à capacitância da camada de óxido porosa formada sobre a liga, conforme esquematizado na Fig. 3.87. Este comportamento, que define duas respostas com constantes de tempo em paralelo, é característico de filmes formados por uma camada interna compacta e uma camada externa porosa, como já demonstrado por outros pesquisadores (BADAWY *et al.*, 2009; SOUTO *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003; AZIZ-KERRZO *et al.*, 2001; PAN *et al.*, 1996, SOUZA *et al.*, 2009).

Resultados e Discussão

Por outro lado, os sistemas recobertos por HA apresentaram comportamento que foi representado por um circuito com três constantes de tempo em paralelo, do tipo $R_{\Omega}(Q_a[R_a(Q_p[R_p(R_c Q_c)])])$ (esquemático na Fig. 3.88), o qual foi associado a um filme formado por três camadas: óxido compacto, óxido poroso e apatita.

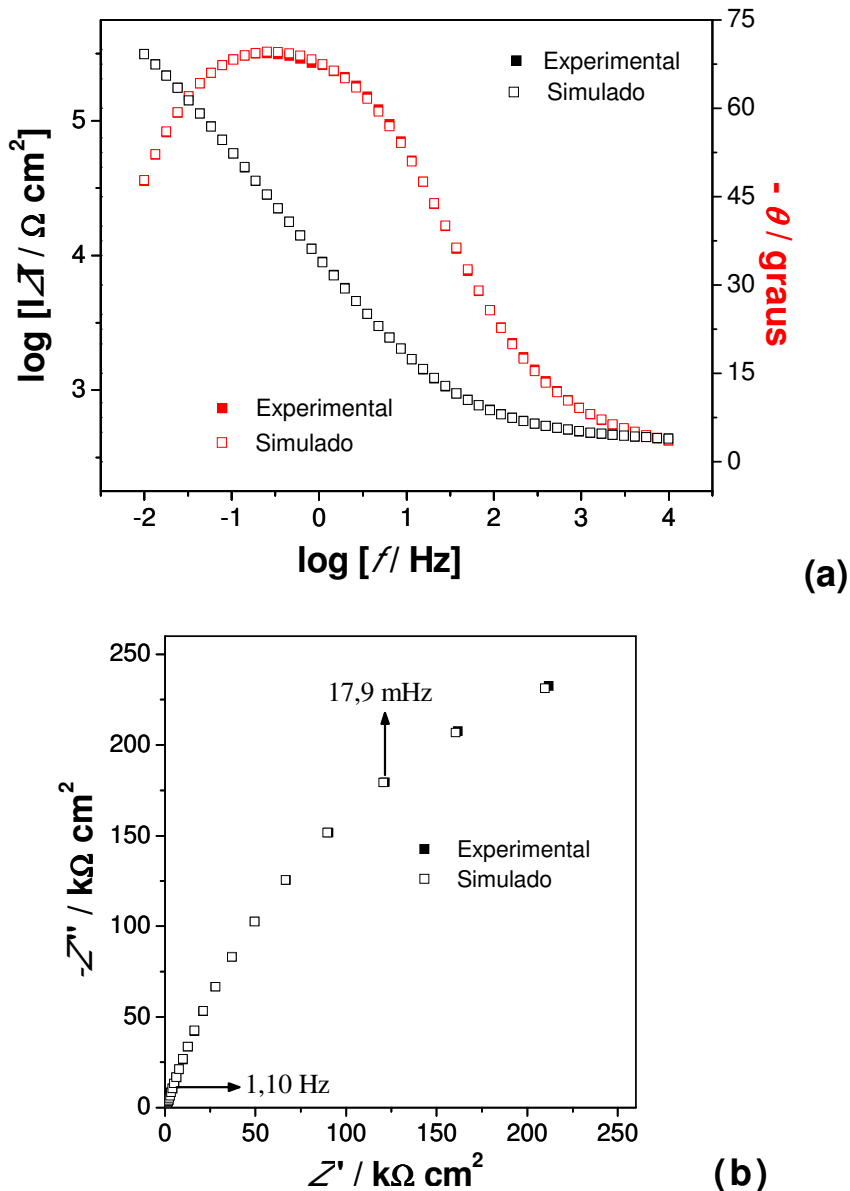


FIGURA 3.84: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

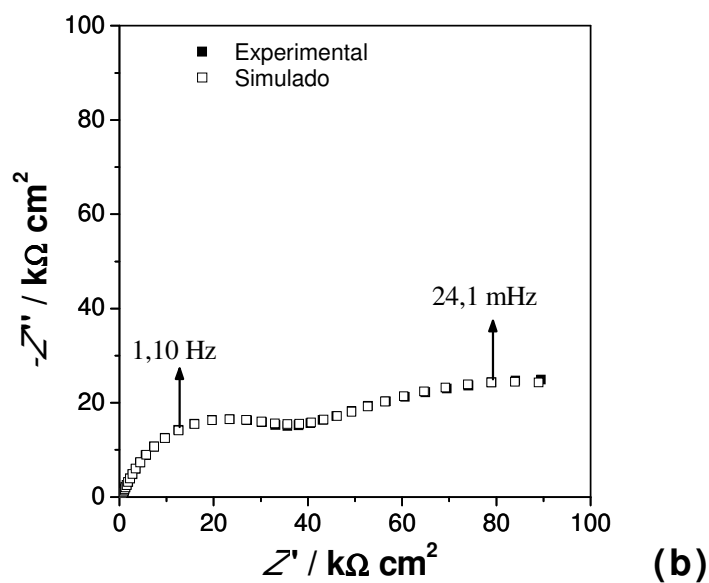
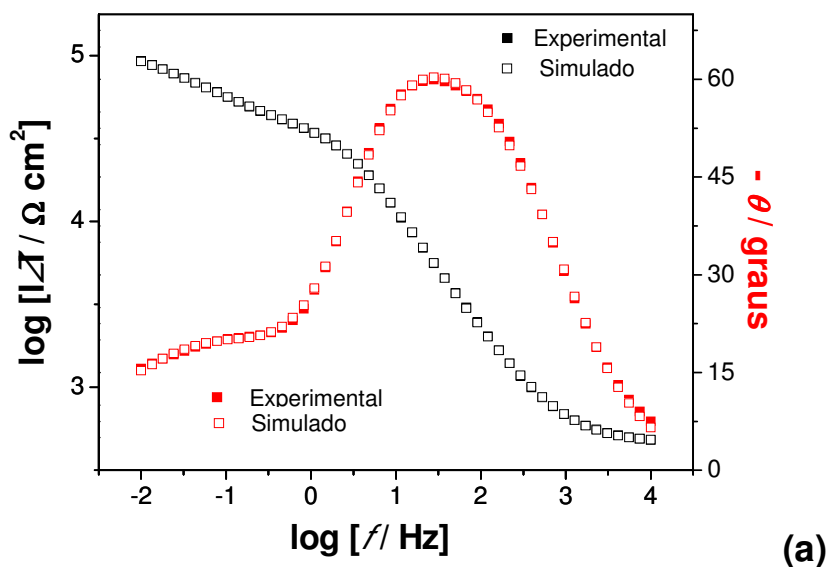


FIGURA 3.85: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V e HA obtida pelo método biomimético, após 49 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

Resultados e Discussão

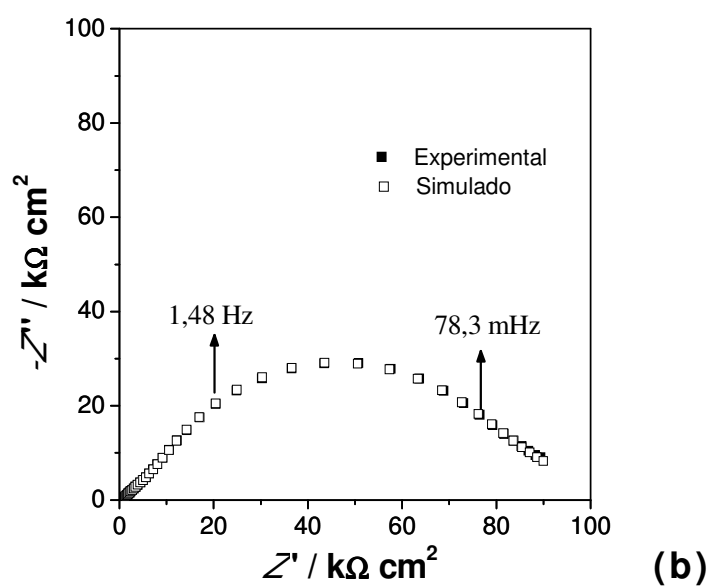
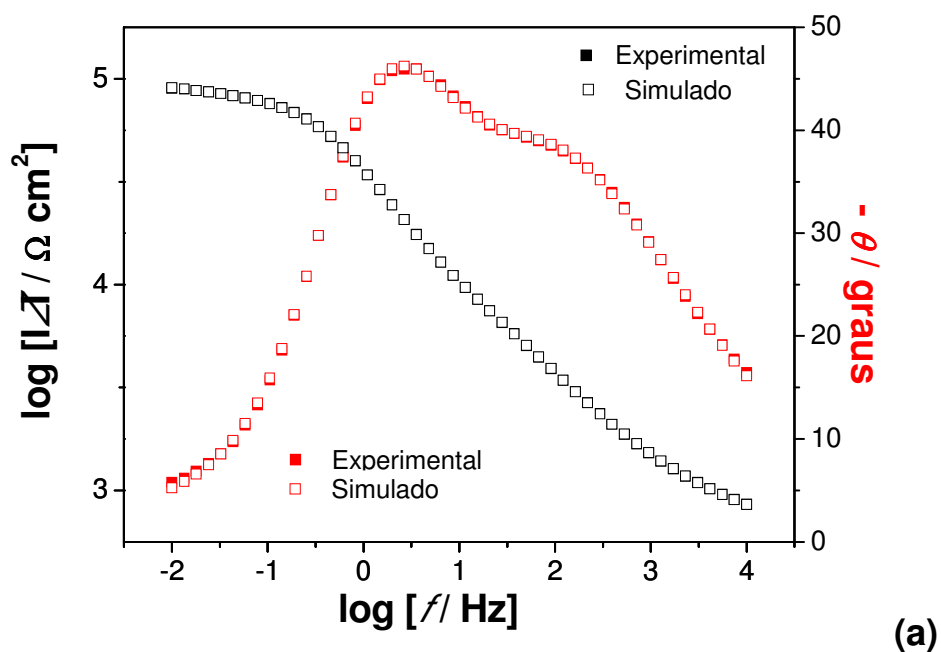


FIGURA 3.86: Espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr com óxido crescido por MAO a 300 V e HA obtida por eletrodeposição, após 21 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

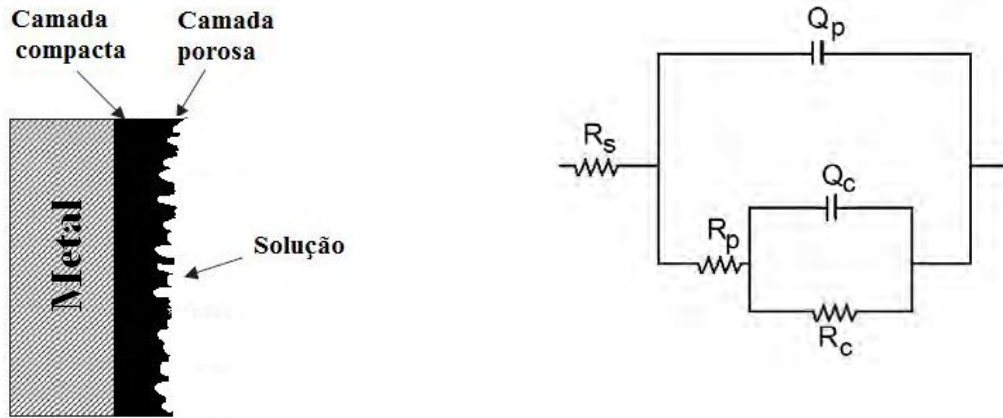


FIGURA 3.87: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/camada compacta/camada porosa/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.

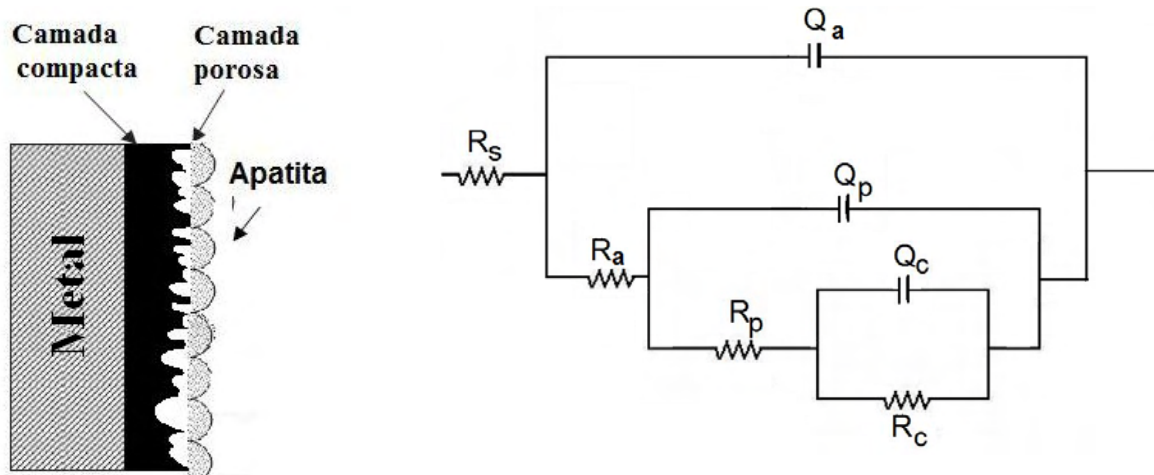


FIGURA 3.88: Representação esquemática das interfaces liga biocompatível/camada compacta/camada porosa/HA/solução, e circuito elétrico equivalente que representa estas interfaces.

Na Fig. 3.89 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase) e de Nyquist dos sistemas com diferentes recobrimentos (óxido crescido a 300 V com e sem recobrimento de HA). Pode-se observar que o recobrimento de apatita modifica consideravelmente o comportamento do sistema. Comparando-se as

Resultados e Discussão

tendências dos ângulos de fase pode-se inferir que em regiões de baixas frequências ocorre o processo de relaxação do óxido, enquanto que a altas frequências ocorre o processo de relaxação da apatita.

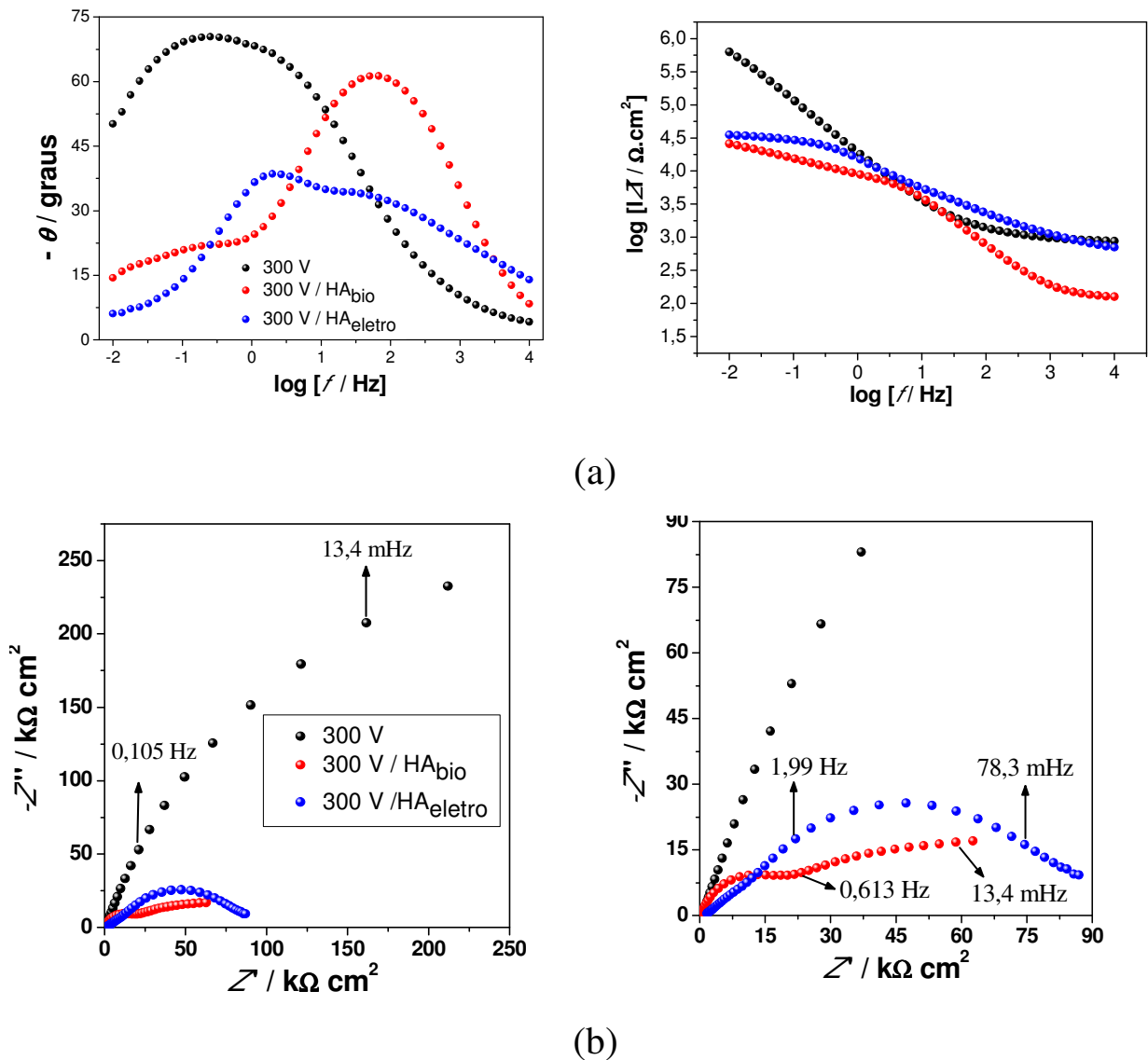


FIGURA 3.89: Comparação entre os espectros de EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V com e sem recobrimento de HA, após 35 dias a circuito aberto em solução PBS. Diagramas: (a) Bode; (b) Nyquist.

Na Fig. 3.90 é mostrada a variação da resistência da camada compacta com o tempo de imersão em solução PBS dos óxidos crescidos por MAO recobertos ou não por fosfato de cálcio. Os valores de R_c mantiveram-se constantes durante o tempo de imersão em meio fisiológico. Como a camada compacta está recoberta por uma camada mais externa de óxido poroso, é normal esperar que seja esta camada a que sofra os maiores efeitos da imersão em solução fisiológica.

Observa-se, consistentemente com os casos anteriores, que as resistências do óxido não recoberto por apatita são as mais elevadas, e novamente a explicação está nos tratamentos a que são submetidos esses óxidos para que ocorra a formação da camada de fosfato de cálcio, pois embora a camada compacta esteja recoberta por uma camada porosa, o eletrólito pode penetrar nesses poros e modificar a camada interna de óxido.

Os sistemas recobertos por apatitas apresentam valores comparáveis de R_c , independente do método de obtenção da camada cerâmica. Embora os valores de R_c dos sistemas formados por HA_{eletro} sejam praticamente constantes durante todo o tempo de imersão, a queda apresentada pelo sistema formado por HA_{bio} é bastante discreta, não apresentando desvantagem quando comparada com a primeira.

Comparando esses gráficos com os apresentados na Fig. 3.76 pode-se observar que os valores das resistências da camada compacta dos sistemas com óxidos crescidos por MAO são superiores aos valores das resistências dos sistemas com óxidos crescidos por voltametria, sendo o primeiro mais espesso e dificultando o processo de transferência de carga.

Resultados e Discussão

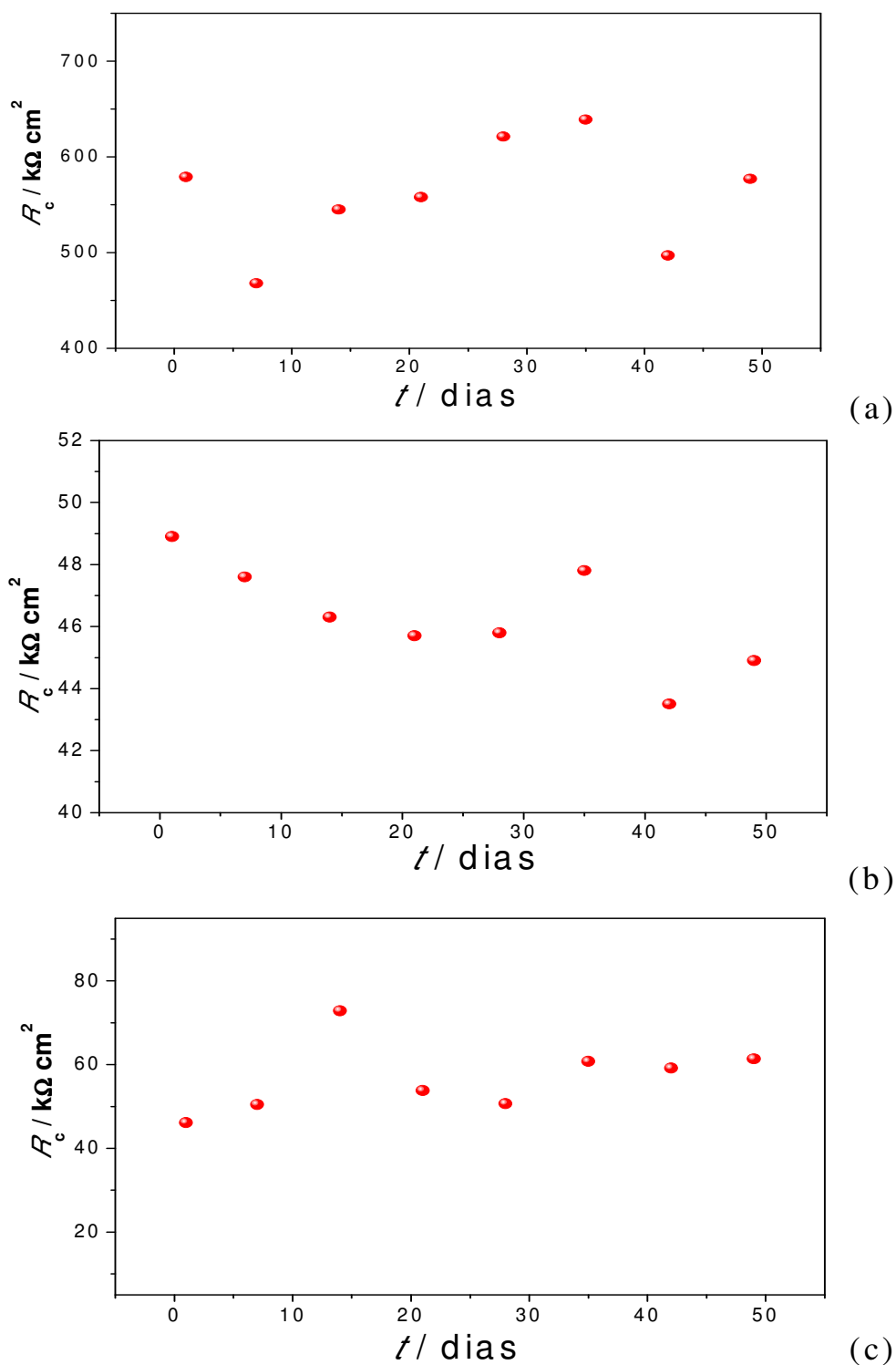


FIGURA 3.90: Valores de R_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA_{eletro}.

Na Fig. 3.91 estão representados os gráficos da variação dos valores de Q_c (relacionado à capacitância da camada compacta) para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido por MAO, na ausência e presença de apatita, em função do tempo de imersão em solução PBS. Os três sistemas aqui discutidos possuem comportamentos distintos com o tempo de imersão: a capacitância do óxido não recoberto diminui com o tempo, a do óxido recoberto com HA_{bio} aumenta, enquanto que a do óxido recoberto com HA_{eletro} a tendência de aumento com o tempo não é tão evidente. Pode-se dizer, porém, que de uma forma geral o sistema sem a presença de apatita apresentou capacitâncias mais baixas, indicando ser o mais compacto, enquanto que os recobertos por apatita apresentaram capacitâncias mais altas, provavelmente devido ao aumento da área superficial dessa camada com o pré-tratamento realizado para promover a formação de apatita. O sistema recoberto com HA_{bio} apresentou maiores valores de capacitância, indicando maior área superficial, que como visto anteriormente, já era esperado, visto que o ataque com NaOH altera visivelmente a superfície do óxido, mesmo se tratando do óxido mais interno, pois a solução penetra nos poros e pode alterar a morfologia dessa camada.

Resultados e Discussão

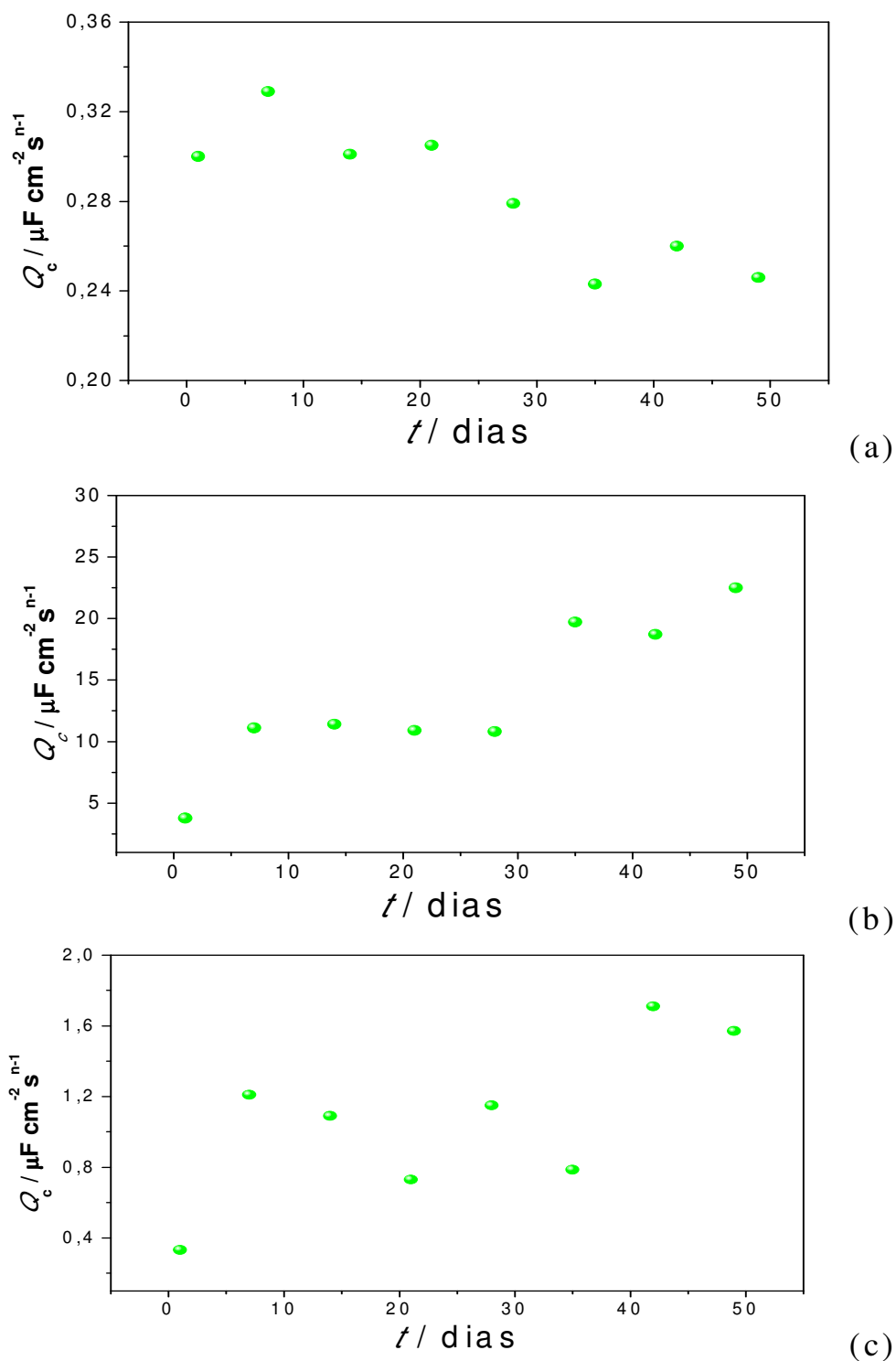


FIGURA 3.91: Valores de Q_c obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA_{elétr.}

Analisando-se agora a resistência da camada porosa, a Fig. 3.92 mostra que os valores de R_p diminuem com o tempo de imersão em solução PBS. Isso ocorre pois, por essa camada ser a mais externa, é ela que sofre maior dissolução em solução fisiológica, traduzindo-se em diminuição da espessura do óxido e/ou aumento da área superficial. Os valores de R_p dos três sistemas analisados apresentam a mesma ordem de grandeza, indicando que os óxidos formados por MAO possuem espessura e estrutura semelhantes.

Os sistemas recobertos por apatitas apresentaram valores de R_p discretamente menores, indicando que o pré-tratamento não alterou de forma significativa a resistência dessa camada, diferentemente do que foi observado para a camada compacta. Entretanto, no final do tempo de imersão o sistema sem recobrimento de apatita foi o que sofreu menor variação no valor de R_p , indicando ser o mais estável em solução fisiológica.

Os valores de Q_p são apresentados na Fig. 3.93 e são da ordem de $\text{mF cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$ para os três sistemas, indicando assim grande área superficial, o que é característico de um óxido poroso. De um modo geral, os valores de Q_p (e, portanto, das capacitâncias do óxido externo) não variam significativamente com a imersão em solução PBS.

Resultados e Discussão

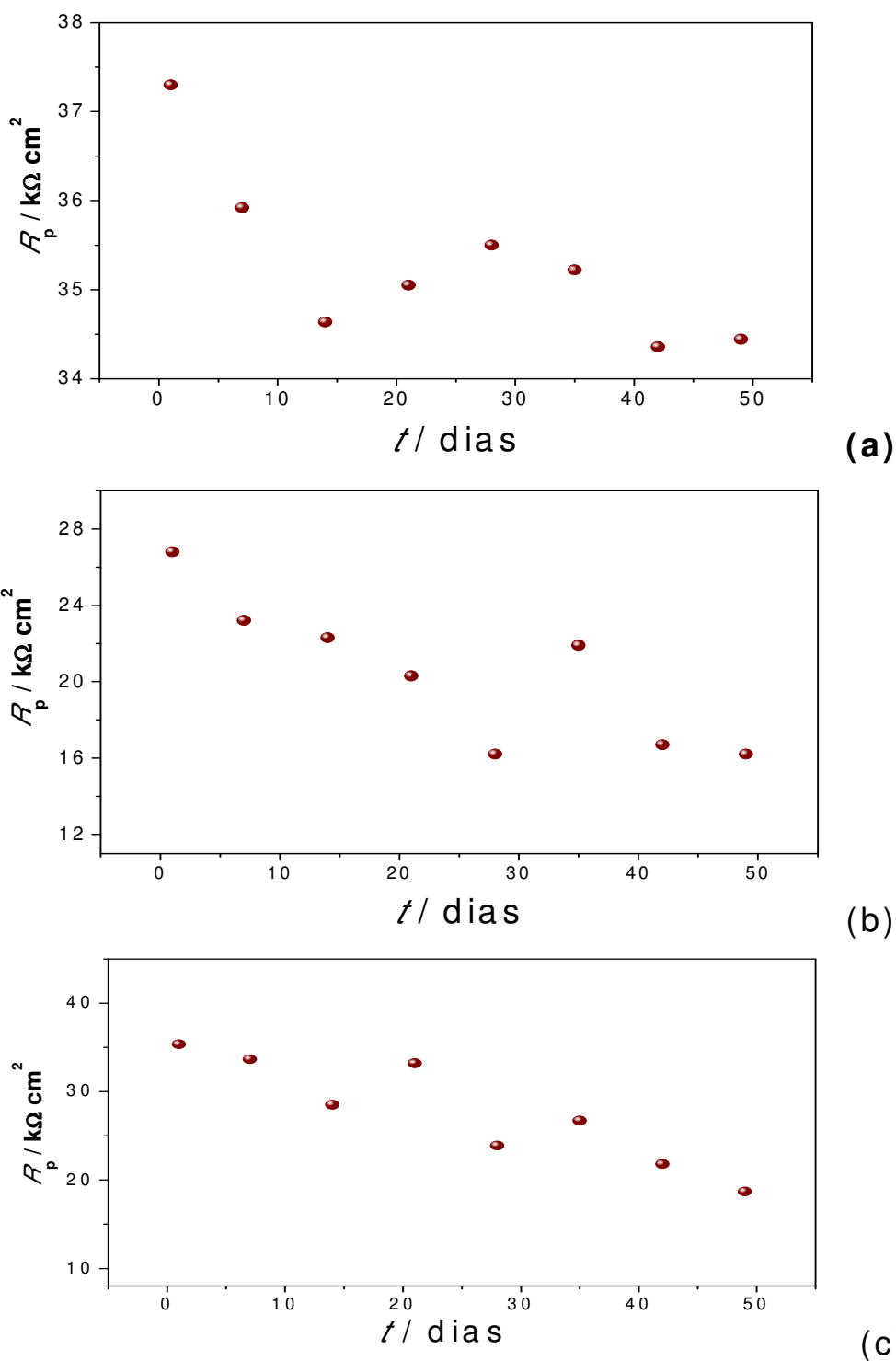


FIGURA 3.92: Valores de R_p obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/ HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/ $\text{HA}_{\text{eletro}}$.

Resultados e Discussão

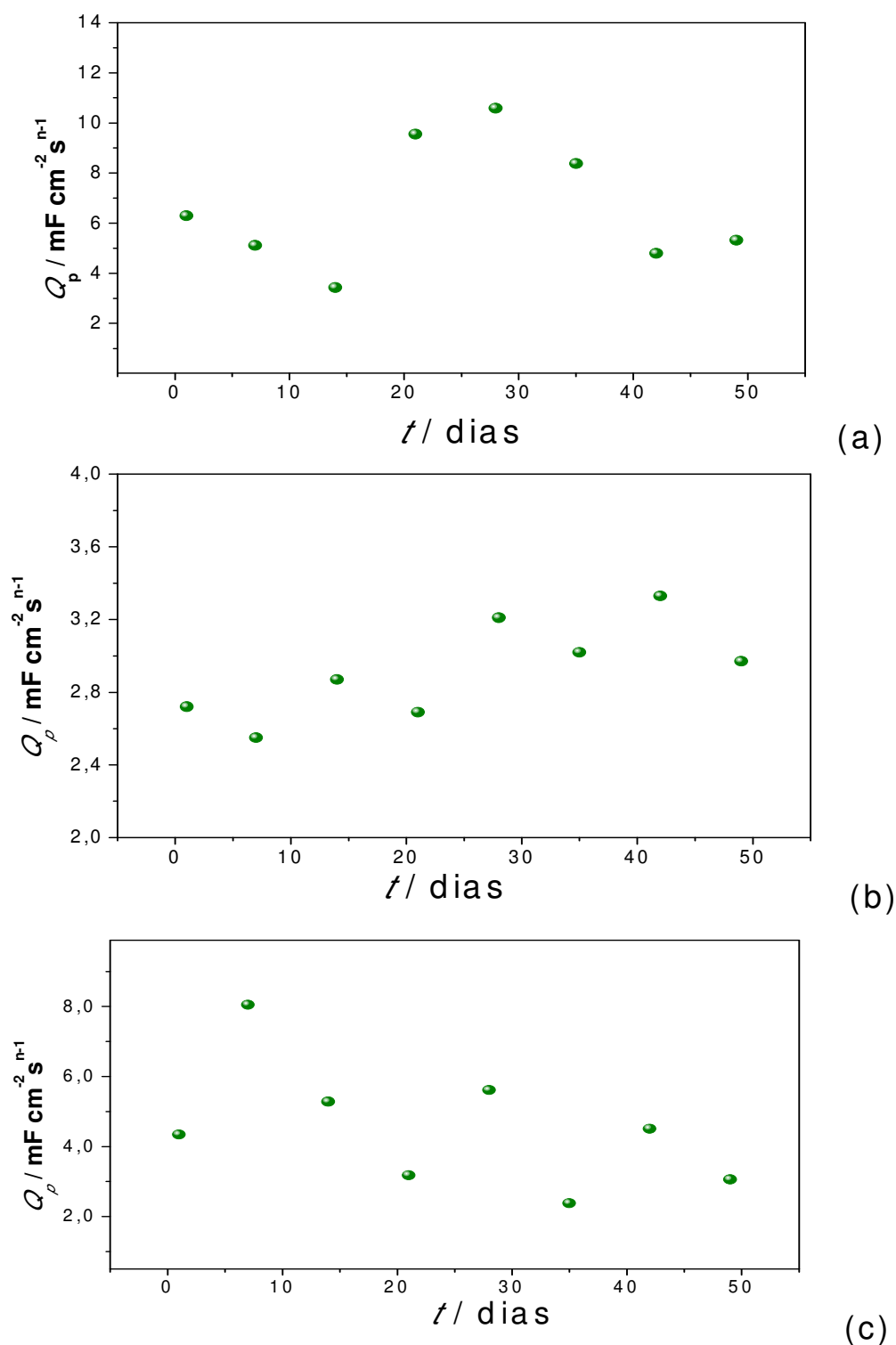


FIGURA 3.93: Valores de Q_p obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/ HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/ $\text{HA}_{\text{eletro}}$.

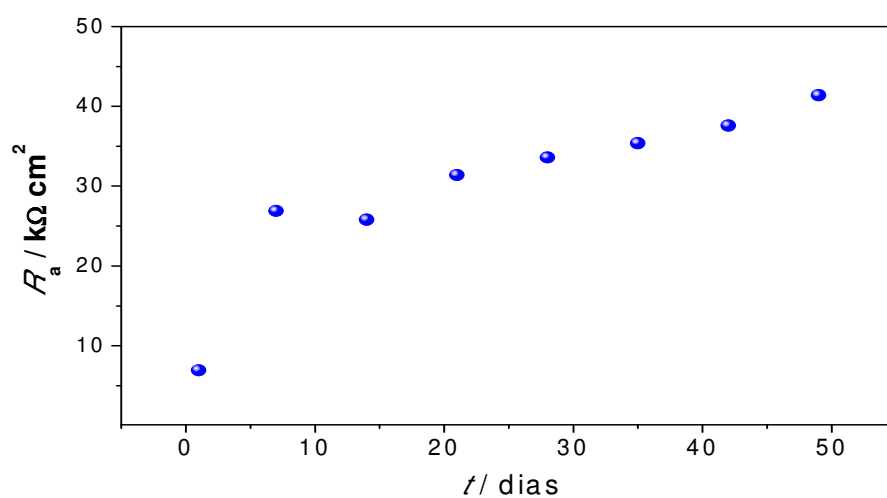
Analisando-se agora a parte correspondente à camada da apatita, assim como nos demais casos os valores de R_a (Fig. 3.94) aumentam no caso do recobrimento obtido pelo método biomimético e diminuem no caso do recobrimento obtido por eletrodeposição. Entretanto, para o sistema liga/óxido 300 V/HA, a resistência da camada de fosfato de cálcio biomimética é maior do que para os casos anteriores, enquanto que a da camada eletrodepositada é menor. A menor resistência atribuída a HA_{eletro} pode ser explicada se considerarmos que ao crescer um óxido mais espesso, introduz-se uma maior resistência ao sistema que dificulta o processo de eletrodeposição, obtendo-se assim, camadas mais finas e menos resistivas de HA.

O aumento da resistência da camada de HA_{bio} (quando comparada com a resistência dessa camada sobre filmes de óxidos mais finos) é um indicativo que a estrutura porosa do óxido favorece a formação de depósitos de fosfato de cálcio pelo método biomimético.

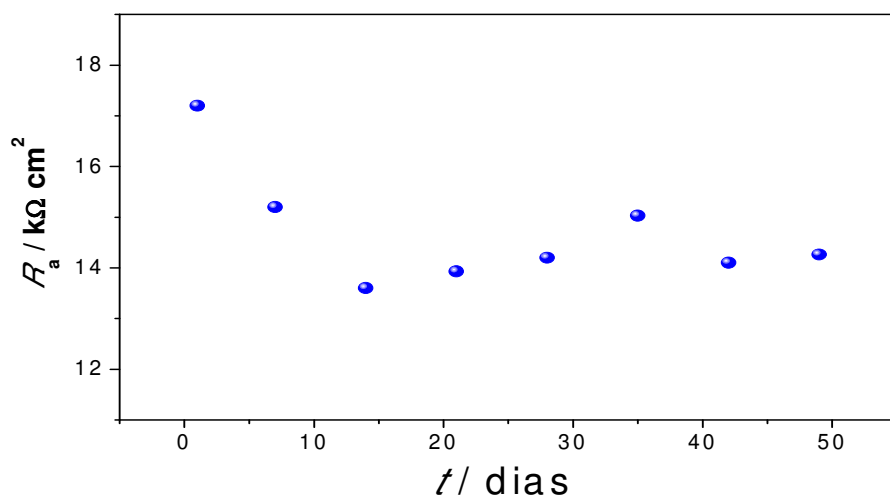
Na Fig. 3.95 são mostradas os valores de Q_a relacionada às camadas de apatitas formadas sobre os óxidos porosos obtidos por MAO. A capacitância de HA_{bio} sofre uma pequena queda com o tempo de imersão. Isso provavelmente ocorre pois, como a camada de apatia continua crescendo (como visto pela variação do potencial de circuito aberto e dos valores de R_a), os glóbulos continuam a coalescerem, perdendo área superficial. Como visto na Fig. 3.94(a), os valores de R_a do sistema com apatita biomimética aumentam com o tempo de imersão; isto, associado com a diminuição dos valores de Q_a , indica que a camada de apatita está se tornando mais compacta, o que desfavoreceria o processo de corrosão do material no meio fisiológico.

Resultados e Discussão

Por outro lado, a capacitância do sistema de $\text{HA}_{\text{eletro}}$ diminui consideravelmente nos primeiros dias de imersão em solução PBS (aproximadamente até o 20^o dia) e depois se mantém praticamente constante. Entretanto, a capacitância desse sistema é uma ordem de grandeza menor do que o do sistema formado pela apatita obtida pelo método biomimético, indicando que esse recobrimento é mais compacto.



(a)



(b)

FIGURA 3.94: Valores de R_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V/ HA_{bio} e (b) liga/ox. 300 V/ $\text{HA}_{\text{eletro}}$.

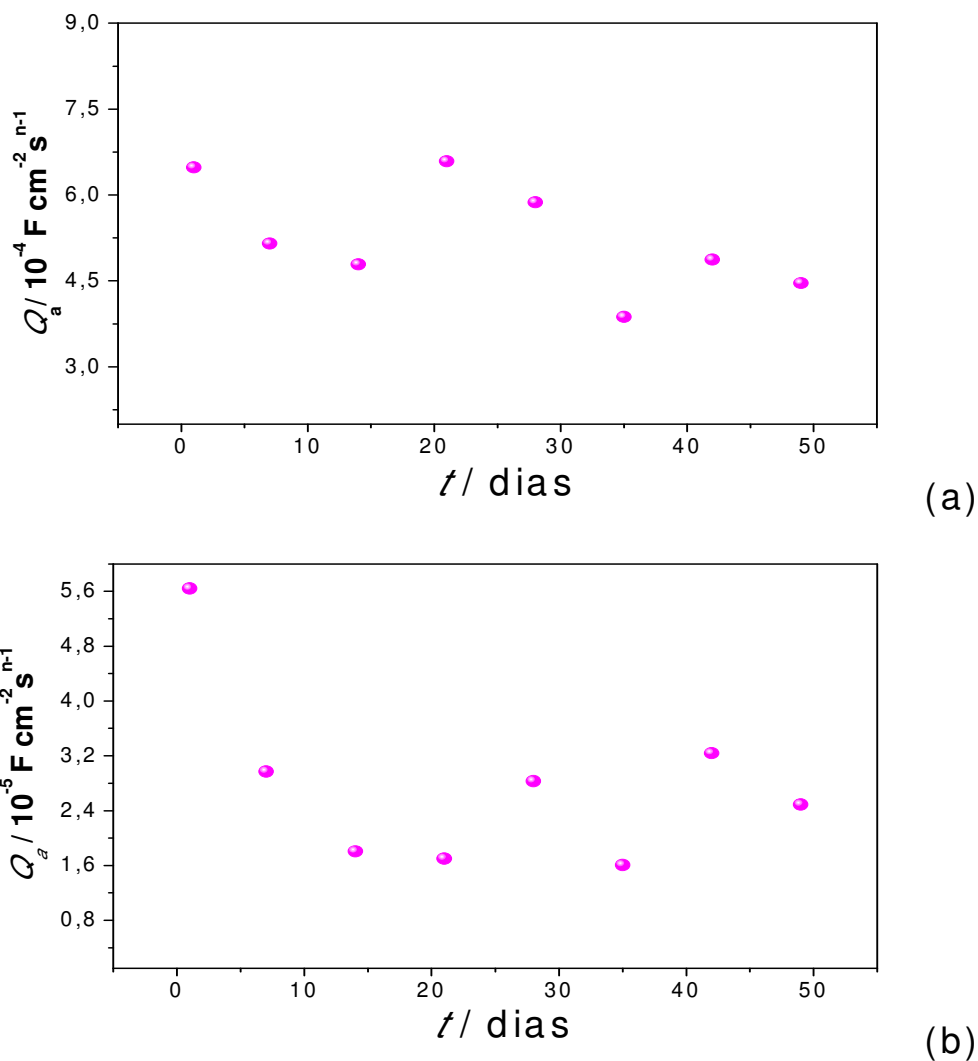


FIGURA 3.95: Valores de Q_a obtidos por EIE para a liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e por HA, em função do tempo de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V/HA_{bio} e (b) liga/ox. 300 V/HA_{eletro}.

As micrografias de MEV dos sistemas após o tempo de imersão (Fig. 3.96) mostram que ocorreu um grande desgaste na camada de óxido poroso no sistema não recoberto sem, entretanto, dissolver completamente a mesma. Para o

Resultados e Discussão

sistema recoberto por HA_{bio}, não é possível ver modificações significativas na morfologia da camada de fosfato de cálcio após o tempo de imersão quando comparada com a morfologia antes de ser colocada em solução PBS (Fig. 3.27 – morfologia globular com tamanhos e dispersão uniformes), diferentemente do que aconteceu com HA_{bio} vista nos casos anteriores, em que após o tempo de imersão se observou-se modificação na morfologia superficial.

Por outro lado, a morfologia da camada de HA_{eletro} foi a que sofreu maior modificação. Percebe-se ter havido um grande desgaste superficial, onde em muitas áreas a camada de fosfato de cálcio parece ter sido totalmente dissolvida e, aparentemente, ainda permanecendo dentro dos poros do óxido.

Os valores das razões Ca/P dos recobrimentos de HA_{bio} (Tabela 3.9) obtidos pelos espectros de EDS (Fig. 3.97) diminuíram com o tempo de imersão (quando comparados com os valores apresentados na Tabela 3.5), devido à variação dos teores relativos de Ca e P no filme de HA após sua exposição à solução PBS.

Por outro lado, os recobrimentos obtidos por eletrodeposição sofreram uma perda considerável de Ca e de P, visto que as quantidades desses elementos no recobrimento após o tempo de imersão (quando comparados com os valores apresentados na Tabela 3.6) diminuíram significativamente. A razão Ca/P para esse recobrimento também sofreu mudança significativa, passando de 1,93 para 1,53.

Resultados e Discussão

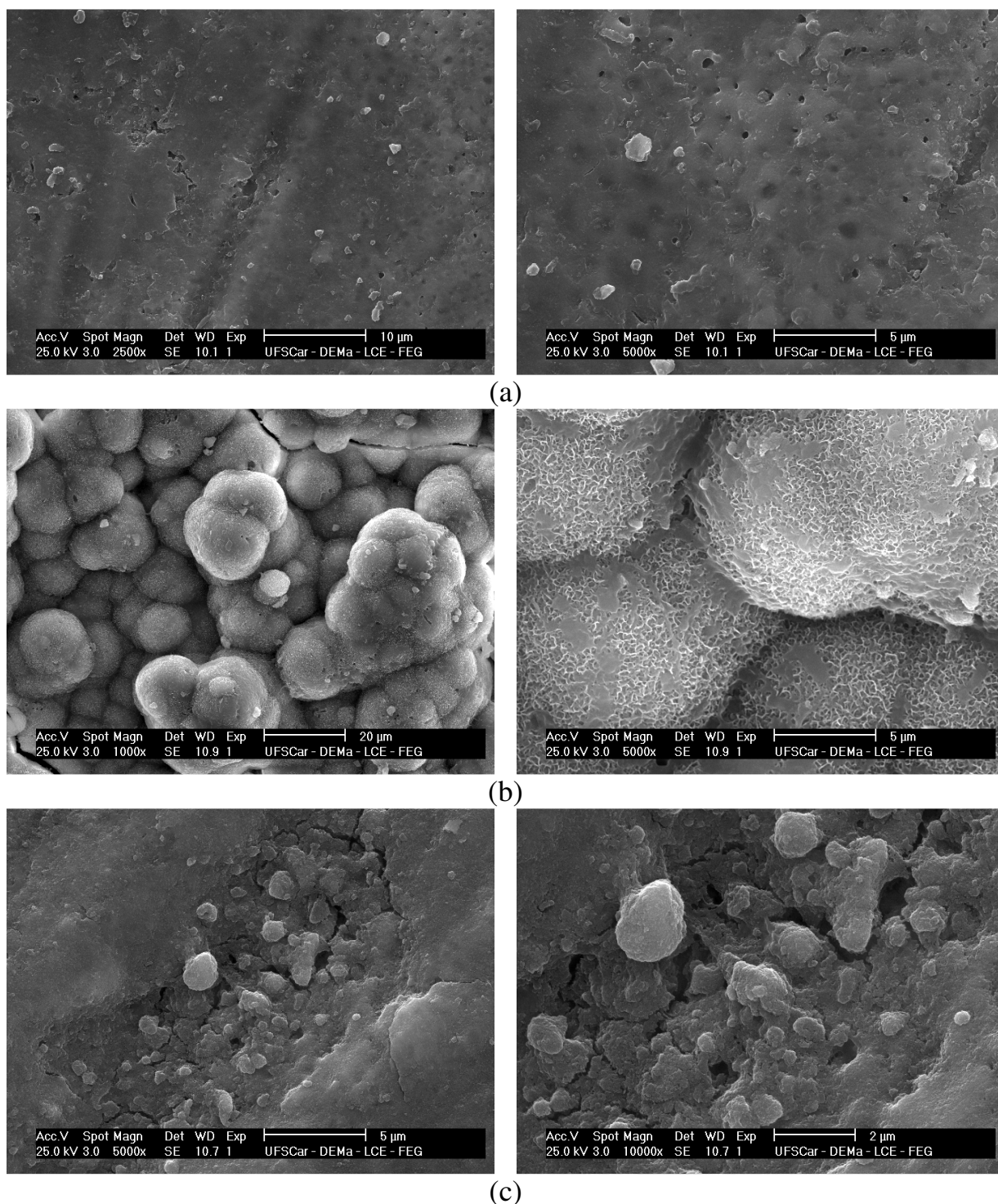


FIGURA 3.96: Micrografias de MEV da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA_{eletrô}.

Resultados e Discussão

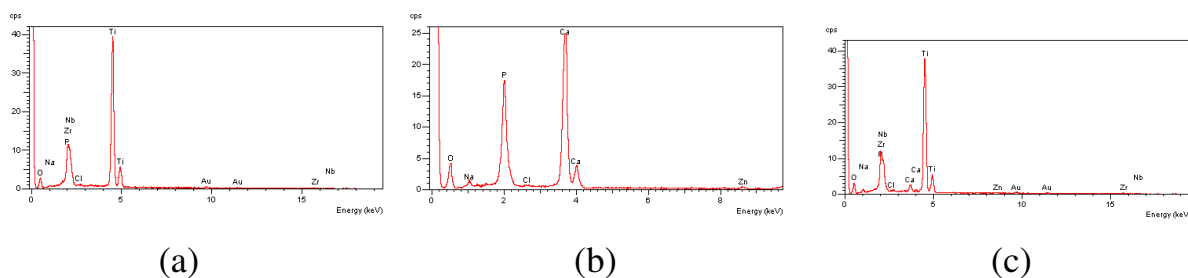


FIGURA 3.97: Espectros de EDS da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: (a) liga/ox. 300 V; (b) liga/ox. 300 V/HA_{bio} e (c) liga/ox. 300 V/HA_{eletro}.

TABELA 3.9: Porcentagem dos elementos e razão Ca/P da liga Ti-13Nb-13Zr recoberta por óxido crescido a 300 V e HA obtidas pelo método biomimético e por eletrodeposição, após 49 dias de imersão em solução PBS.

	liga/ox. 300 V	liga/ox. 300 V/HA _{bio}	liga/ox. 300 V/HA _{eletro}
O / %	55,9	51,5	59,5
P / %	-----	15,4	1,95
Ca / %	-----	31,0	2,99
Ti / %	30,1	-----	26,4
Ca/P	-----	2,01	1,53

Comparando-se os difratogramas da Fig. 3.98 (depósitos obtidos pelo método biomimético após o tempo de imersão) com os apresentados na Fig. 3.35, observa-se que quase não houve variação na estrutura da apatita com o tempo de imersão, a não ser um pequeno aumento no pico referente a HA com conseqüente diminuição nos picos referentes ao TTCP. Isso indica que ocorreu o favorecimento da conversão de TTCP para HA, sem perda da camada de fosfato de cálcio.

Resultados e Discussão

Já para os depósitos obtidos por eletrodeposição, após o tempo de imersão ainda são observados picos referentes ao recobrimento de HA. Estes picos, entretanto, são menos intensos do que os apresentados na Fig. 3.55 (dos recobrimentos antes da imersão), indicando que o filme de HA_{eletro} perdeu espessura após a imersão em solução de PBS e que é mais fino do que o obtido pelo método biomimético após a imersão.

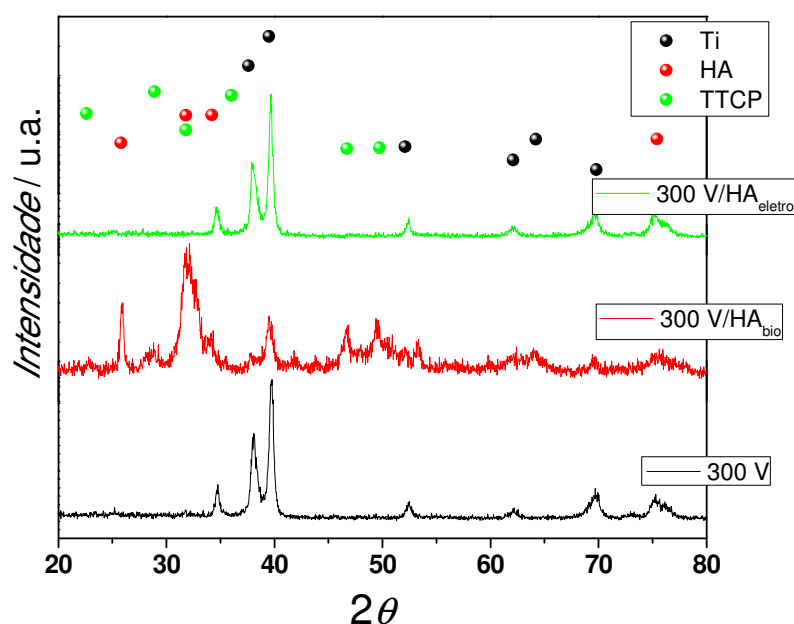


FIGURA 3.98: Difratomogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr após 49 dias de imersão em solução PBS. Sistemas: liga/ox. 300 V; liga/ox. 300 V/HA_{bio} e liga/ox. 300 V/HA_{eletro}.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se as melhores condições de crescimento de filmes de óxidos anódicos e do recobrimento de filmes de apatitas sobre a liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se diferentes abordagens para estudar a estabilidade, morfologia, estrutura, e os parâmetros eletroquímicos desses recobrimentos em uma solução que simulasse o meio fisiológico.

As condições para a eletrodeposição de apatitas sobre a liga Ti-13Nb-13Zr foram otimizadas; as maiores massas de recobrimento e morfologia mais próxima à da HA biológica foram obtidas utilizando densidade de corrente de -13 mA cm^{-2} , 60 minutos de eletrodeposição e temperatura de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para a formação de apatitas pelo método biomimético, pôde-se concluir que este não seria eficiente para depositar apatitas do tipo hidroxiapatita sem o tratamento superficial em solução básica. Após o pré-tratamento, entretanto, produziu-se recobrimentos de HA com morfologia globular e uniforme e, a maiores tempos de imersão em solução SBF, observou-se a formação de maiores glóbulos e filmes mais espessos.

Tanto o método biomimético quanto o eletroquímico resultaram em filmes de apatitas porosas. Entretanto, os glóbulos formados pelo método biomimético (entre 10 e 20 μm) são maiores do que os formados via eletroquímica (entre 1 e 2 μm). O método eletroquímico, porém, levou à formação de

Conclusões

recobrimentos com valores de razão Ca/P mais próximos aos da HA biológica (1,67), enquanto que o método biomimético levou à formação de misturas de fosfatos de cálcio. De um modo geral, pôde-se concluir que embora o método biomimético produza recobrimentos mais espessos, o método eletroquímico é o que permite a obtenção de recobrimentos com estrutura mais próxima à da apatita biológica.

As curvas de potencial *vs.* tempo para a anodização galvanostática da liga Ti-13Nb-13Zr mostraram que o potencial de ruptura (E_r) do óxido é próximo a 210 V, independentemente da densidade de corrente aplicada. À medida que o potencial da célula foi aumentado para valores maiores que E_r , a oxidação por micro-arco (MAO) tornou-se mais ativa e vigorosa, resultando em óxidos com poros de maior tamanho e distribuição e formato irregulares. O tempo de anodização não alterou significativamente a superfície dos óxidos, mas o pré-tratamento da liga com HF tornou-a menos suscetível à formação de óxidos porosos. Com isso, concluiu-se que independentemente do tempo de anodização ou do pré-tratamento, os óxidos formados por MAO a 300 V foram os de maior porosidade.

Os perfis potenciodinâmicos da liga Ti-13Nb-13Zr não indicaram transpassivação até potenciais de crescimento de óxido iguais a 8,0 V, em solução de tampão fosfato. Verificou-se também que na região de potenciais de -1,5 V a 8,0 V (*vs.* ECS) não ocorre corrosão, e o perfil do voltamograma é típico de metais válvula, permitindo a passagem de corrente no sentido anódico e não no catódico, devido à formação do filme passivante altamente estável e bastante compacto.

A morfologia das apatitas produzidas pelo método biomimético, tanto sobre os óxidos espessos e porosos (obtidos por MAO) quanto sobre os óxidos finos e compactos (obtidos potenciodinamicamente), não foi alterada com relação à obtida diretamente sobre a superfície da liga sem a camada de óxido. Os depósitos

Conclusões

de HA cobriram completamente os óxidos, independentemente do potencial em que esses óxidos foram formados. Por outro lado, os filmes de HA eletrodepositados sobre os óxidos espessos apresentaram morfologias diferentes das obtidas diretamente sobre a superfície da liga sem a camada de óxido. A camada de apatita eletrodepositada à temperatura ambiente não recobriu toda a superfície do óxido e apresentou morfologias diferentes dependendo do potencial em que o óxido foi formado.

Pela variação do potencial de circuito aberto (E_{CA}) com o tempo de imersão em solução PBS do sistema liga/óxido natural pôde-se concluir que no início da imersão a superfície da amostra foi modificada pela formação de uma camada de óxido e que com o tempo esse óxido passou a sofrer dissolução. O mesmo comportamento foi observado para os óxidos crescidos até 8 V ou a 300 V. Entretanto, para os óxidos crescidos por voltametria até 8 V, os valores de E_{CA} são mais positivos do que os dos óxidos naturais, e os dos óxidos crescidos por MAO a 300 V são mais positivos do que os demais, indicando que quanto mais espesso o óxido maior a proteção que ele confere ao processo de corrosão.

Os espectros de EIE indicaram que os filmes de óxidos compactos (tanto o natural quanto o crescido por voltametria) apresentam comportamento elétrico típico de filme formado por uma camada de óxido, representado pelo circuito equivalente do tipo R(RQ), enquanto que esses mesmos óxidos recobertos por fosfato de cálcio apresentaram comportamento elétrico de filmes formados por duas camadas (óxido e apatita) distintas. Já os óxidos espessos formados por MAO apresentaram resposta em frequência que define duas constantes de tempo, característica de filmes formados por uma camada interna compacta e uma camada externa porosa, sendo representados pelo circuito equivalente R(Q[R(RQ)]). Na presença de apatita os sistemas apresentaram comportamento que foi representado

Conclusões

por um circuito com três constantes de tempo em paralelo, do tipo $R(Q[R(Q[R(RQ)])])$, associadas ao óxido compacto, óxido poroso e apatita.

Com o decréscimo temporal dos valores das resistências dos filmes de óxidos pôde-se inferir que está ocorrendo um favorecimento do processo de corrosão devido ao desgaste do óxido e/ou da apatita em solução fisiológica. Entretanto, as resistências dos filmes de apatitas formadas pelo método biomimético, embora sofressem uma diminuição nos primeiros dias de imersão, apresentaram uma tendência a voltar a aumentar.

Comparando-se as micrografias de MEV de todas as amostras, antes e após o tempo de imersão em solução PBS, pôde-se concluir que os óxidos sem recobrimento de apatita foram os mais agredidos pelo meio fisiológico, novamente indicando o efeito de proteção da apatita. O óxido poroso sem recobrimento foi o mais afetado e os sistemas óxidos compactos/ HA_{eletro} e óxido poroso/ HA_{bio} os que apresentaram menor efeito do ataque do meio fisiológico.

Com base em todas essas análises, pode-se, finalmente, dizer que os recobrimentos de apatitas obtidos biomimeticamente apresentam maiores resistências à corrosão quando formados sobre os óxidos porosos obtidos a 300 V por MAO, além de apresentarem morfologia compatível com uma melhor osseointegração do material biocompatível.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, Y.; KOKUBO, T. & YAMAMURO, T. “Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilising a biological process”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **1**: 536, 1990.
- AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SAERI, M.R. & SORRELL, C.C. “Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite”. *Materials & Design*, **24**:197, 2003.
- ALBELLA, J.M., MONTERO, I., FERNÁNDEZ, M. & MARTÍNEZ-DUART J.M. “Postbreakdown reanodization of tantalum”. *J. Appl. Electrochem.*, **11**: 525, 1981.
- ALBELLA, J.M.; MONTERO, I.; MARTÍNEZ-DUART, J.M.; PARKHUTIK, V. “Dielectric breakdown processes in anodic Ta₂O₅ and related oxides. A review”. *J. Mater. Sci.*, **26**: 3422, 1991.
- ANSELME, K.; BIGERELLE, M. “Statistical demonstration of the relative effect of surface chemistry and roughness on human osteoblast short-term adhesion”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **17**:471, 2006.
- APARECIDA, A.H.; FOOK, M.V.L.; SANTOS, M.L.; GUASTALDI, A.C. “Estudos da influência dos íons K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e CO₃²⁻ na cristalização biomimética de fosfatos de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP)”. *Química Nova*, **30**:892, 2007.
- AZIZ-KERRZO, M.; CONROY, K.G.; FENELON, A.M.; FARRELL, S.T.; BRESLIN, C.B. “Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials”. *Biomater.*, **22**:1531, 2001.

Referências Bibliográficas

- BADAWY, W.A.; FATHI, A.M.; EL-SHERIEF, R.M.; FADL-ALLAH, S.A. “Electrochemical and biological behavior of porous titania (TiO₂) in simulated body fluids for implantation in human bodies”. *J. Alloys Compounds*, **475**:911, 2009.
- BAN, S.; MARUNO, S.; ARIMOTO, N.; HANADA, A. & HASEGAWA, J. “Effect of electrochemically deposited apatite coating on bonding of bone to HA-G-Ti composite and titanium”. *J. Biomed. Mater. Res.*, **36**: 9, 1997.
- BAN, S.; MARUNO, S. “Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid”. *Biomater.*, **19**: 1245, 1998.
- BARDWELL J.A., MCKUBRE M.C.H. “AC impedance spectroscopy of the anodic film on zirconium in neutral solution”. *Electrochim. Acta*, **36**: 647, 1991.
- BARRERE, F.; LAYROLLE, P.; VAN BLITTERSWIJK, C. A. & DE GROOT, K. “Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6Al4V: a crystal growth study of octacalcium phosphate and inhibition by Mg²⁺ and HCO³⁻”. *Bone*, **25(2)**: 107s, 1999.
- BIAGGIO S.R., BOCCHI N., ROCHA-FILHO R.C., VARELA F.E. “Electrochemical characterization of the passive films on Nb electrodes in H₃PO₄ solution”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**: 615, 1997.
- BOUKAMP, B. A. “A package for impedance admittance data-analysis”. *Solid State Ionics*, **18**: 136, 1986.
- BOYAN, B.D.; LOHMANN, C.H.; DEAN, D.D.; SYLVIA, V.L.; COCHRAN, D.L.; SCHWARTZ, Z. “Mechanisms involved in osteoblast response to implant surface morphology”. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**: 357, 2001.
- BRANEMARK, P.I. “Introduction to Osseointegration”. In: *Tissue-Integrated Prostheses – Osseointegration in Clinical Dentistry*, 1985, p. 11-76.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering*. J. Wiley & Sons. 5ed, 1991. 871p.
- CAVALLI, M.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A.; BERSANI, D. “Hydroxy and fluorapatite films on Ti alloy substrates: Sol-gel preparation and characterization”. *J. Mater. Sci.*, **36**: 3253, 2001.
- CHEN, J.; SHI, Y.; WANG, L.; YAN, F.; ZHANG, F. “Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation”. *Mater. Lett.*, **60**: 2538, 2006.

Referências Bibliográficas

- CHEN, J.; ULERICH, J.P.; ABELEV, E.; FASASI, A.; ARNOLD, C.B.; SOBOYEJO, W.O. “An investigation of the initial attachment and orientation of osteoblast-like cells on laser grooved Ti-6Al-4V surfaces”. *Mater. Sci. Eng., C.*, **29**: 1442, 2009.
- CROW, D. R. *Principles and Applications of Electrochemistry*. 4^a ed. Londres, Blackie Academic & Professional, 1994.
- CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 2ed, 1978. 506p.
- DAVIDSON, J.A.; MISHRA, A.K.; KOVACS, P.; POGGIE, R. A. “New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty”. *Biomed. Mater. Eng.*, **4**: 231, 1994.
- DAVIES, J. E.; LOWENBERG, B.; SHIGA, A., “The bone-titanium interface in vitro”. *J. Biomed. Mat. Res.*, **24**:1289, 1990.
- DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. “Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide-films on zirconium metal – Influence of experimental parameters on electrical and mechanical breakdown”. *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2901, 1984.
- DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. “Electrical and mechanical breakdown of anodic films on tungsten in aqueous electrolytes”. *J. Electroanal. Chem.*, **248**: 99, 1988.
- DOROZHUKIN S.V. “Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials”. *J. Mater. Sci.*, **44**: 2343, 2009.
- DUARTE, L.T; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “Influence of hydroxyapatite on the corrosion resistance of the Ti-13Nb-13Zr alloy”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **20**: 1009, 2009.
- DUCHEYNE, P.; KOHN, D.H. “Materials for bone and joint replacement”. *Materials Science and Technology- A Comprehensive Treatment*, **14**: 29, 1992.
- FENG, Q.I.; CUI, F.Z. WANG, H.; KIM, T.N.; KIM, J.O. “Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment”. *J. Cryst. Growth*, **210**: 735, 2000.
- FERREIRA, E.A.; OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI N. “XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti-50Zr alloy in different acid electrolytes”. *Surf. Interface Anal.*, **38(4)**: 417, 2006.

Referências Bibliográficas

- FINI, M.; CIGADA, A.; RONDELLI, G.; CHIESA, R.; GIARDINO, R.; GIAVARESI, G.; ALDINI, N.N.; TORRICELLI, P.; VICENTINI, B. "In vitro and in vivo behaviour of Ca- and P-enriched anodized titanium". *Biomater.*, **20**: 1587, 1999.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. "Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys". *J. Alloys Compounds*, **384**: 131, 2004.
- GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R; GOGIA, A. K. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review". *Prog. Mater. Sci.* **54**: 397, 2009.
- GÖTZ, H.E.; MÜLLER, M.; EMMEL, A.; HOLZWARATH, U.; ERBEN, R.G.; STANGL, R. "Effect of surface Finish on the osseointegration of laser-treated titanium alloy implants". *Biomater.*, **25**:4057, 2004.
- GROSS, K. A.; BERNDT, C. C.; GOLDSCHLAG, D. D.; IACONO, V. "In vitro changes of hydroxyapatite coatings". *Quintessence*, **12**: 5897, 1997.
- De GROOT, K.; GEESINK, R.; KLEIN, C.P.A.T.; SEREKIAN, P. "Plasma-sprayed coatings of hydroxyapatite". *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**: 1375, 1987.
- GÜLERYÜZ, H.; CIMENOGLU, H. "Effect of thermal oxidation on corrosion-wear behavior of a Ti-6Al-4V alloy". *Biomater.*, **25**: 3325, 2004.
- HAN, Y.; XU, K.W.; LU, J.A. "Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment on electrodeposited brushite coatings". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **10**: 243, 1999.
- HANAWA, T. "Titanium and its oxide film a substrate for formation of apatite". In: *The Bone-Biomaterial Interface*, cap. 4, J.E. Davies (Ed.). University of Toronto Press, 1991. p. 49-61.
- HENCH, L. L., WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics. Advanced Series in Ceramics.* World Scientific, London, 1999.
- HENCH, L. L. "Introduction to biomaterials". *Anales de Química*, **93**, S3-S5, 1997a.
- HENCH, L. L. "Theory of bioactivity: the potential for skeletal regeneration". *Anales de Química*, **93**, S44-S48, 1997b.
- HOU, X.; LIU, X.; XU, J.; SHEN, J.; LIU, X. "A self-optimizing electrodeposition process for fabrication of calcium phosphate coatings". *Mater. Lett.* **50**: 103, 2001.

Referências Bibliográficas

- HSU, R.W.W.; YANG, C.C.; HUANG, C.A.; CHEN, Y.S. "Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques". *Mater. Chem. and Phys.*, **86**: 269, 2004.
- HULBERT, S. F.; BOKROS, J. C.; HENCH, L. L.; WILSON, J.; HEIMKE, G.; *Ceramics in Clinical Applications*. Vincenzini P., Elsevier, 1987.
- HULBERT, S. F.; HENCH, L. L.; FORBES, D.; BOWMAN, L. S. History of bioceramics. In: *Ceramics in Surgery*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1983. p. 3-29.
- IKONOPISOV, S.; GIRGINOV, A.; MACHKOVA, M. "Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation". *Electrochim. Acta*, **24**: 451, 1979.
- ISHIZAWA, H.; OGINO, M. "Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment". *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**: 1071, 1995a.
- ISHIZAWA, H.; OGINO, M. "Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P". *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**: 65, 1995b.
- ISHIZAWA, H.; FUJINO, M.; OGINO, M. "Histomorphometric evaluation of the thin hydroxyapatite layer formed through anodization followed by hydrothermal treatment". *J. Biomed. Mater. Res.*, **35**: 199, 1997.
- JARCHO, M. "Retrospective analysis of hydroxyapatite development for oral implant applications". *Dent. Clin. North Am.*, **36**(1), 19, 1992.
- JI, H.X.; PONTON, C.B.; MARQUIS, P.M. "Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **3**: 283, 1992.
- KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. "Bioceramics: tendencies and perspectives of an interdisciplinary area". *Quim. Nova*, **23**: 518, 2000.
- KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F.; "The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions". *Biomater.*, **20**: 631, 1999.
- KAY, M.I.; YOUNG, R.A.; POSNER, A.S. "Crystal structure of hydroxyapatite". *Nature*, **204**: 1050, 1964.
- KELLY, E.J. Electrochemical behaviour of titanium. In: *Bockris, J.O.M. (Ed.), Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, cap. 5, 1982.

Referências Bibliográficas

- KHOSROSHAHI M.E., MAHMOODI M., TAVAKOLI J. “Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications”. *Appl. Surf. Sci.* **253**: 8772, 2007.
- KOKUBO, T. “Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process”. *Thermochimica Acta*, **280-281**: 479-490, 1996.
- KOKUBO, T. “Novel bioactive materials”, In: *Anales de Química Int. Ed.* **93**: S49, 1997.
- KOKUBO, T. “Apatite formation on surfaces of ceramics metals and polymers in body environment”. *Acta Mater.*, **46**(7): 2519-2527, 1998.
- KOKUBO, T.; KIM, H.M.; MIYAJI, F.; TAKADAMA, H.; MIYAZAKI, T. “Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process”. *Composite: Part A: Appl. Sci. and Manufacturing*, **30**: 405, 1999.
- KOUTSOPOULOS, S. “Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods”. *J. Biomed. Mater. Res.*, **62**: 600, 2002.
- KRUPA, D.; BASZKIEWICZ, J.; SOBCZAK, J.W.; BILINSKI, A.; BARCZ, A.; RAJCHEL, B. “Influence of anodic oxidation on the bioactivity and corrosion resistance of phosphorus-ion implanted titanium”. *Vacuum*, **70**: 109, 2003.
- KURELLA, A.; DAHOTRE, N.B. “Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering”. *J. Biomater. Applic.* **20**(5): 5, 2005.
- LAING, P.G. “Compatibility of biomaterials”. *Orthop. Clinics North. Am.* **4**: 249, 1973.
- LAVOS-VALERETO, I.C.; WOLYNEC, S.; RAMIRES, I.; GUASTALDI, A.C.; COSTA, I. “Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **15**: 55, 2004.
- LEACH, J.S.L.; PEARSON, B.R. “Crystallization in anodic oxide-films”. *Corr. Sci.* **28**:43, 1988.
- LEACH, J.S.L.; PEARSON, B.R. “The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides”. *Electrochim. Acta*, **29**: 1263, 1984.
- LE GEROS, R.Z. *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*. Monographs in Oral Science. Vol. 15, Howard M. Myers, Ed. Karger Basel, São Francisco, California, 1991.

Referências Bibliográficas

- LE GEROS, R.Z. “Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics”. *Clinical Materials*, **14**: 65, 1993.
- LEINENBACH, C.; EIFLER, D. “Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media”. *Biomater.* **27**: 1200, 2006.
- LEITÃO, E.; BARBOSA, M.A.; DE GROOT, K. “In vitro calcification of orthopaedic implant materials”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **6**: 849, 1995.
- LEITÃO, E.; BARBOSA, M.A.; DE GROOT, K. “Influence of substrate material and surface finishing on the morphology of the calcium-phosphate coating”. *J. Biomed. Mater. Res.*, **36**: 85, 1997.
- LI, L.H.; KONG, Y.M.; KIM, H.W.; KIM, Y.W.; KIM, H.E.; HEO, S.J.; KOAK, J.Y. “Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation”. *Biomater.*, **25**: 2867, 2004.
- LI, Y.; LEE, I.S.; CUI, F.Z.; CHOI, S.H. “The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium”. *Biomater.* **29**: 2025, 2008.
- LIU, X.; CHU, P.K.; DING, G.C. “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”. *Mater. Sci. Eng. R*, **47**: 49, 2004
- LIU, Q.; DING, J.; MANTE, F.K.; WUNDER, S.L.; BARAN, G.R. “The role of surface functional groups in calcium phosphate nucleation on titanium foil: a self-assembled monolayer technique”. *Biomater.*, **23**: 3103, 2002.
- LONG, M.; RACK, H. J. “Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective”. *Biomater.*, **19**: 1621, 1998.
- LÓPEZ, D.A.; DURÁN, A.; CERÉ, S.M. “Electrochemical characterization of AISI 316L stainless steel in contact with simulated body fluid under infection conditions”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **19**: 2137, 2008.
- MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1987.
- MACDONALD, D.E.; RAPUANO, B.E.; DEO, N.; STRANICK, M.; SOMASUNDARAN, P.; BOSKEY, A. L. “Thermal and chemical modification of titanium–aluminum–vanadium implant materials: effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment”. *Biomater.*, **25**: 3135, 2004.

Referências Bibliográficas

- MANSO, M.; JIMENEZ, C.; MORANT, C.; HERRERO, P.; MARTINEZ-DUART, J.M. “Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions”. *Biomater.*, **21**: 1755, 2000.
- MARINO, C. E. B. *Óxidos Anódicos de Titânio: Um estudo do Crescimento e Estabilidade em Meio Ácido*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1997. Dissertação de Mestrado, 135 p.
- MARINO, C.E.B.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium”. *Electrochim. Acta*, **51**: 6580, 2006.
- MARINO, C.E.B.; NASCENTE, P.A.P.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions”. *Thin Solid Film*, **468(1-2)**: 109, 2004.
- MARINO, C.E.B.; OLIVEIRA, E.M.; ROCHA-FILHO, R.C.; BIAGGIO, S.R. “On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media”. *Corros. Sci.* **43**: 1465, 2001.
- MC ALEER, J.F.; PETER, L.M. “Instability of anodic oxide films on titanium”. *J. Electrochem. Soc.*, **129(6)**: 1252, 1982.
- MEISTERJAHN, P.; HOPPE, H.W.; SCHULTZE, J.W. “Electrochemical and XPS measurements on thin oxide-films on zirconium”. *J. Electroanal. Chem.*, **217**: 159, 1987.
- METALS HANDBOOK, Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices, ASM Handbook Committee, USA, 9th ed., 13,1987.
- MIRHOSSEINI, N.; CROUSE, P.L.; LI, L.; GARROD, D. “Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration”. *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7998, 2007.
- MISHRA, A.K.; DAVIDSON, J.A.; KOVACS, P.; POGGIE, R.A. Ti-13Nb-13Zr: a new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopedic implants. In: *BETA TITANIUM ALLOYS IN THE 1990'S*, 1993, p. 61-72,
- MISHRA, A.K.; DAVIDSON, J.A.; KOVACS, P.; POGGIE, R.A.; FITZGERALD, T.J. Mechanical and tribological properties and biocompatibility of diffusion hardened Ti-

Referências Bibliográficas

- 13Nb-13Zr – A new titanium alloy for surgical implants. In: *Medical applications of titanium and its alloys*. Brown, S.A.; Lemons, J.E., Eds., 1996. p 96-113.
- NEWMARK, A.R.; STIMMING, U. “Photoelectrochemical studies of passive films on zirconium and amorphous iron zirconium alloys”. *Langmuir*, **3**: 905, 1987.
- MIYAJI, F.; KIM, H.; HANDA, S.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. “Bonelike apatite coating on organic polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution”. *Biomater.*, **20**: 913, 1999.
- MORANT, C.; LOPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. “AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials”. *Appl. Surf. Sci.*, **220**: 79, 2003.
- NAGARAJAN, S.; RAJENDRAN, N. “Surface characterization and electrochemical behavior of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications”. *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 3927, 2009.
- NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTANO, O.; PLANELL, J.A. “Biomaterials in orthopaedics”. *J. Royal Soc. Interface*, **5**: 1137, 2008.
- NIINOMI, M. “Mechanical properties of biomedical titanium alloys”. *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 231, 1998.
- NIINOMI, M. “Fatigue characteristics of metallic biomaterials”. *Int. J. Fatigue*, **29**: 992, 2007.
- OH, S.H.; FINÕNES; R.R.; DARAIO; C.; CHEN; L.H.; JIN; S. “Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes”. *Biomater.* **26**: 4938, 2005.
- OH, S.; JIN, S. “Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth”. *Mater. Sci. Eng. C*, **26(8)**: 1301, 2006.
- OKAZAKI, Y.; ITO, Y.; ITO, A; TATEISHI T. “Effect of alloying elements on medical properties of titanium alloys for medical implants”. *Materials Transactions*, **34**: 1217, 1993.
- OLIVEIRA, N.T.C. *Estudos Eletroquímicos sobre Zircônio e suas Ligas Biocompatíveis*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2000. Dissertação de Mestrado, 106 p.

Referências Bibliográficas

- OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; DI QUARTO, F. “The effect of thickness on the composition of passive films on a Ti-50Zr at% alloy”. *Electrochim. Acta*, **51**: 3506, 2006b.
- OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; DI QUARTO, F. “Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys”. *Electrochim. Acta*, **49**: 4563, 2004.
- OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “Electrochemical studies on zirconium and its biocompatible alloys Ti-50Zr at.% and Zr-2.5Nb wt.% in simulated physiologic media”. *J. Biomed. Mater. Res. A*, **74**: 397, 2005.
- OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “Studies on the stability of anodic oxides on zirconium biocompatible alloys”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**: 463, 2002.
- OLIVEIRA, N.T.C.; FERREIRA, E.A.; DUARTE, L.T.; BIAGGIO, S.R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. “Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys”. *Electrochim. Acta*, **51**: 2068, 2006a.
- PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. “Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application”. *Electrochim. Acta*, **41**: 1143, 1996.
- PARK, J.H.; LEE, D.Y.; OH, K.T.; LEE, Y.K.; KIM, K.M.; KIM, K.N. “Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid”. *Mater. Letters* **60**: 2573, 2006.
- PATRITO, E.M.; MACAGNO, V.A. “Influence of the forming electrolyte on the electrical-properties of anodic zirconium-oxide films 2. AC-impedance investigation”. *J. Electroanal. Chem.* **375**: 203, 1994.
- PATRITO, E.M.; MACAGNO, V.A. “Ellipsometric investigation of anodic zirconium-oxide films”. *J. Electrochem. Soc.* **140**: 1576, 1993.
- PATRITO, E.M.; TORRESI, R.M.; LEIVA, E.P.M.; MACAGNO, V.A. “Potentiodynamic and AC impedance investigation of anodic zirconium-oxide films”. *J. Electrochem. Soc.* **137**: 524, 1990.

Referências Bibliográficas

- PIVETEAU, L-D.; GIRONA, M.I.; SCHLAPBACH, L. “Thin films of calcium phosphate and titanium dioxide by a sol-gel route: a new method for coating medical implants”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **10**: 161, 1999.
- POOGIE, R.A.; KOVACS, P.; DAVIDSON, J.A. “Oxygen diffusion hardening of Ti-Nb-Zr alloys”. *Materials and Manufacturing Processes*, **11**: 185, 1996.
- PRADO DA SILVA, M.H. Recobrimento de Titânio com HA: Desenvolvimento do Processo de Deposição Eletrolítica e Caracterização Biológica *in vitro*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999. Tese de Doutorado, 124 p.
- RAKNGARM, A.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y. “Formation of hydroxyapatite layer on bioactive Ti and Ti-6Al-4V by simple chemical technique”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **19**: 1953, 2008.
- RAMAN, V.; TAMILSELVI, S.; RAJENDRAN, N. “Electrochemical impedance spectroscopic characterization of titanium during alkali treatment and apatite growth in simulated body fluid”. *Electrochim. Acta*, **52**: 7418, 2007.
- RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. “A physico-chemical study of crystal growth of hydroxyapatite bioceramic”. *Biomater.*, **2**: 105, 1981.
- RECLARU, L.; LERF, R.; ESCHLER, P.Y.; MEYER, J.M. “Corrosion behavior of a welded stainless steel orthopedic implant”. *Biomater.*, **22**: 269, 2001.
- REY, C.; RANZ, X. “Hydroxyapatite as coating for metallic implantological supports, in ceramics, cells and tissues”. *Ceramics in Oral Surgery*, 97-104, 1996.
- RIGO, E.C.S. Recobrimento Biomimético de Implantes Metálicos com Hidroxiapatita. São Carlos, Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 2001. Tese de doutorado, 146 p.
- RIGO, E.C.S.; SANTOS, L.A.; OLIVEIRA, L.C.; CARRODEGUAS, R.C.; BOSCHI, A.O. “Biomimetic method for obtaining hydroxyapatite”. *Adv. Powder Technol.*, **299-3**: 99, 1999.
- RIZZI, G.; GROPPETTI, R.; SALVARANI, L.; SCRIVANI A. “A contribution to the production and characterization of new biomedical coatings: fluorohydroxyapatite coatings”. *Bioceramics*, **218**: 93, 2002.

Referências Bibliográficas

- RODRIGUES, L.R.; MOTISUKE, M.; ZAVAGLIA, C.A.C. “Synthesis of nanostructured hydroxyapatite: a comparative study between sol-gel and aqueous solution precipitation”. *Key Engineering Materials*, **396**: 623, 2009.
- RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D.P. “Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications”. *Biomater.*, **27**: 2651, 2006.
- SAERI, M.R.; AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SORRELL, C.C. “The wet precipitation process of hydroxyapatite”. *Mater. Lett.*, **57**: 4064, 2003.
- SATO, N. “A theory for breakdown of anodic oxide films on metals”. *Electrochim. Acta*, **16**: 1683, 1971
- SCHNEIDER, S.G. Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo - SP. 2001, Tese Doutorado, 140 p.
- SCHENK, K. in: Regeneração Óssea Guiada em Implantodontia, P. Bühner, J.S. Filho, 1ª. ed., pp. 49-100, 1996.
- SELIGSON, D.; MEHTA, S.; MISHRA, A.K.; FEIZGERALD, T.J.; CASTLEMAN, D.W.; JAMES, A.H.; VOOR, M.J.; BEEN, J.; NAWAB, A. “In vivo study of stainless steel and Ti-13Nb-13Zr bone plates in a sheep model”. *Clinical Orthopedics and Related Research*, **343**: 213, 1997.
- SHI, J.; DING, C.; WU, Y. “Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification” *Surf. Coat. Techn.* **137**: 97, 2001.
- SHIRKHAZADEH, M. “Bioactive calcium-phosphate coatings prepared by electrodeposition”. *J. Mater. Sci. Letters* **10**: 1415, 1991.
- SHIRKHAZADEH, M. “Calcium-phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous-electrolytes”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **6**: 90, 1995.
- SHIRKHAZADEH, M. “Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes “. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **9**: 67, 1998.
- SHUKLA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R. “Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid”. *Corros. Sci.*, **48**: 1696, 2006.

Referências Bibliográficas

- SILVA, A.G.; BAVARESCO, V.P.; ZAVAGLIA, C.A.C.; CONTE, I.; COSTA, N. “Production and characterisation of hydroxyapatite to be used as coating on prostheses via powder metallurgy”. *Bioceramics*, **192**:175, 2000.
- SONG, Y.; XU, D.S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W.T.; GUO, Z.X. “Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys”. *Mater. Sci. Eng. A*, **260**: 231, 1999.
- SOUTO, R.M.; BURSTEIN, G.T. “A preliminary investigation into the microscopic depassivation of passive titanium implant materials in vitro”. *J. Mat. Sci.: Mat. Med.*, **7**: 337, 1996.
- SOUTO, R.M.; LAZ, M.M.; REIS, R.L. “Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy”. *Biomater.*, **24**:4213, 2003.
- SOUZA, M.E.P.; LIMA, L.; LIMA, C.R.P.; ZAVAGLIA, C.A.C.; FREIRE, C.M.A. “Effects of pH on the electrochemical behavior of titanium alloys for implant applications”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **20**:549, 2009.
- 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”. *Biomater.*, **24**: 3893, 2003.
- SUL, Y.T.; JOHANSSON, C.B.; JEONG, Y.; ALBREKTSSON, T. “The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes”. *Medical Engineering & Physics*, **23(5)**: 329, 2001.
- SUL, Y.T.; JOHANSSON, C.B.; PETRONIS, S.; KROZER, A.; JEONG, Y.; WENNERBERG, A. “Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition”. *Biomater.*, **23**: 491, 2002.
- SUN, J.; HAN, Y.; CUI, K. “Microstructure and apatite-forming ability of the MAO-treated porous titanium”. *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4248, 2008.
- TAMILSELVI, S.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. “Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochim. Acta*, **52**: 839, 2006.

Referências Bibliográficas

- TANAHASHI, M.; YAO, T.; KOKUBO, T.; MINODA, M.; MIYAMOTO, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. “Apatite coating on organic polymers by a biomimetic process”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**: 2805, 1994.
- TANAHASHI, M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T.; KATSURA, Y.; NAGANO, M. “Ultrastructural Study of an Apatite Layer Formed by a Biomimetic Process and its Bonding to Bone”. *Biomater.*, **17**: 47, 1996.
- VALLET-REGI, M. “Introduction to the world of biomaterials”. *Anal. Quim.*, **93**: S6, 1997.
- VIDIGAL Jr., G.M. “Histomorphometric analysis of hydroxyapatite-coated and uncoated titanium dental implants in rabbit cortical bone”. *Implant Dentistry*, **8**: 295, 1999.
- VOGELY, H.C.; OSTERBOS, C.J.M.; PUTS, E.W.A; NIIHOF, M.W. “Effects of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant-site infection in a rabbit tibial model”. *J. Orthopaed. Res.*, **18**: 485, 2000.
- WANG, K. “The use of titanium for medical applications in the USA”. *Mater. Sci. Eng.*, **A213**: 134, 1996.
- WANG, C.X.; WANG, M.; ZHOU, X. “Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study”. *Biomater.*, **24**: 3069, 2003.
- WANG, Y.M.; JIANG, B.L.; LEI, T.Q.; GUO, L.X. “Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse”. *Mater. Lett.*, **58**: 1907, 2004.
- WEN, H.B.; DE WIJN, J.R.; LIU, Q; DE GROOT, K. “A simple method to prepare calcium phosphate coatings on Ti6Al4V”. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **8**: 765-770, 1997.
- WEISS, I.; SEMIATIN, S.L. “Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview”. *Mater. Sci. Eng., A.*, **243**: 46, 1998.
- WILLIAMS, D.F. *Concise encyclopedia of medical & dental materials*. First edition, Pergamon Press, Cambridge, 1990.
- WILLIAMS, D.F. “Definitions in biomaterials”. *Progress in Biomedical Engineering*, **4**: 49, 1987.
- XIE, Y. “Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode”. *Electrochim. Acta*, **51**: 3399, 2006.

Referências Bibliográficas

- YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H.M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T. "Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment" *Biomater.*, **25**: 1003, 2004.
- YANG, Y.; OH, N.; LIU, Y.; CHEN, W.; OH, S.; APPLEFORD, M.; KIM, S.; KIM, K.; PARK, S.; BUMGARDNER, J.; HAGGARD, W.; ONG, J. "Enhancing osseointegration using surface-modified titanium implants" *JOM*, **58**: 51, 2006.
- YEROKHIN, A.L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S.J. "Plasma electrolysis for surface engineering". *Surf. Coat. Technol.*, **122**: 73, 1999.
- YU, S.Y.; SCULLY, J.R. "Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys". *Corros.*, **53**(12): 965, 1997.
- ZARDIACKAS, L.D.; MITCHELL, D.W.; DISEGI, J.A. Characterization of Ti-15Mo beta titanium alloy for orthopedic implant applications. In: *Medical applications of Titanium and its alloys*. Brown, S.A.; Lemons, J.E., 1996. p 60-75.
- ZHANG, J. M.; LIN, C. J.; FENG, Z. D.; TIAN, Z. W. "Mechanistic studies of electrodeposition for bioceramic coatings of calcium phosphates by an *in situ* pH-microsensor technique". *J. Electroanal. Chem.*, **452**: 235-240, 1998.
- ZHU, P.X.; MASUDA, Y.; KOUMOTO, K. "The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation". *Biomater.*, **25**: 3915, 2004a.
- ZHU, X.L.; CHEN, J.; SCHEIDELER, L.; REICHL, R.; GEIS-GERSTORFER, J. "Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses". *Biomater.*, **25**: 4087, 2004b.

ANEXO

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA TI-13Nb-13Zr

Fonte: Schneider, 2001.

A liga Ti-13Nb-13Zr, obtida na EEL – USP, Lorena, foi submetida a análise de raios X e o difratograma obtido está mostrado na Fig. A1.

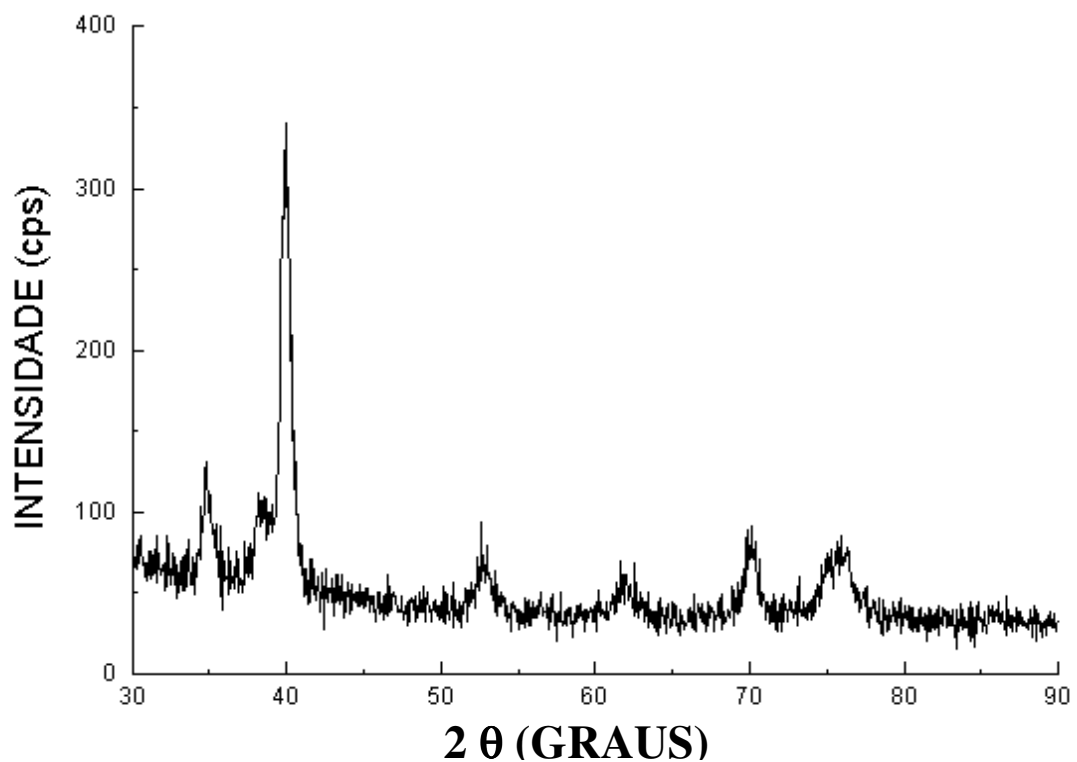


FIGURA A1 – Difratograma de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr.

Anexo

A partir do difratograma obtido, tomando-se os valores de 2θ para os picos, foram calculados os respectivos valores das distâncias interplanares d (lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$). Não foram encontradas informações de difração catalogadas no banco JCPDS para as fases da liga Ti-13Nb-13Zr. Então, os valores obtidos foram comparados àqueles encontrados na literatura (POGGIE *et al.*, 1996) e (YU AND SCULLY, 1997), os quais se encontram na Tabela A1. Considerando que a fase α do Ti puro possui a mesma estrutura cristalina da fase α ou α' da liga Ti-13Nb-13Zr, foram utilizados os dados do JCPDS da fase α do Ti para auxiliar a identificação das fases presentes na liga; estas informações estão também na Tabela A2. Todos os valores contidos nesta tabela foram alinhados levando-se em conta os respectivos valores de intensidade.

TABELA A1: Valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares $d(\text{\AA})$ das reflexões hkl das fases α ou α' (hcp) e β (bcc).

Ti- α (hcp)			Ti-13Nb-13Zr				
JCPDS			Dados da literatura α ou α' (hcp)			Resultados da liga produzida	
(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$
010	35,09	2,557	(010)	34,65	2,587	34,8	2,578
002	38,44	2,342	(002)	37,98	2,367	38,2	2,378
011	40,19	2,244	(011)	39,65	2,271	39,9	2,259
012	53,06	1,726	(012)	52,35	1,746	52,9	1,731
110	63,02	1,475	(110)	62,10	1,493	61,7	1,503
103	70,73	1,332				70,2	1,341
112	76,37	1,247				75,7	1,256
Ti- β (bcc)			Dados da literatura β (bcc)				
JCPDS			(hkl)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$		
(110)	38,87	2,315	(110)	37,98	2,367		
(220)	56,13	1,637	(100)	50,10	1,665		
(211)	70,32	1,338	(220)	82,50	1,168		
			(310)	94,50	1,049		

Observa-se, portanto, que os picos do difratograma podem ser identificados tanto pela literatura α ou α' (hcp), quanto pelo JCPDS do Ti- α para ângulos menores que 70° . Os ângulos maiores que 70° foram comparados aos dados do Ti- α (JCPDS) e confirma-se a estrutura hexagonal compacta (hcp) α ou α' .

Com base nas informações da literatura (MISHRA *et al.*, 1993) e (DAVIDSON *et al.*, 1994), esta é uma liga de Ti metaestável (próximo- β). Observando o diagrama de fase estimado do Nb-Ti para 13% em massa de Zr, para nenhuma taxa de resfriamento ela será monofásica α . Portanto, da análise feita a partir do difratograma, a estrutura da liga na condição bruta de fusão trata-se, provavelmente, de uma estrutura α' , nada podendo ser afirmado quanto à fase β .

Outro resultado obtido foi o cálculo do parâmetro de rede da fase α' da liga Ti-13Nb-13Zr. Usando os valores experimentais das distâncias interplanares da liga, e os parâmetros de rede da fase α do Ti, que foram obtidos por meio de um programa de refino de parâmetros de rede (TRIESTE – Calligares and Geremias, 1989), obteve-se os possíveis parâmetros para liga Ti-13Nb-13Zr como sendo $a = 2,985 \text{ \AA} \pm 0,012 \text{ \AA}$ e $c = 4,708 \text{ \AA} \pm 0,025 \text{ \AA}$.

As características atômicas e respectivos parâmetros de rede dos elementos puros, retirados da literatura (CULLITY, 1978), são apresentadas na Tabela A2. Observa-se que as fases Ti- β , Nb e Zr- β possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc) e comparando seus valores de parâmetro de rede verifica-se que o maior é o do Zr. Este fato ocorre como consequência do raio atômico do Zr ser maior que o do Ti e do Nb.

Quando observa-se os parâmetros de rede das fases Ti- α e Zr- α , as quais são da mesma estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp), os maiores valores também são para o Zr pelo mesmo motivo.

Anexo

Comparando os valores dos parâmetros da liga Ti-13Nb-13Zr com aqueles do Ti observa-se um aumento, que está associado à presença dos elementos de liga Zr que possui maior raio atômico.

TABELA A2: Tabela das características atômicas e estruturais do Ti, Nb e Zr.

ELEMENTO	CARACTERÍSTICAS ATÔMICAS			CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS		
	Raio atômico (Å)	Peso atômico (Å)	Densidade (g/cm ³)	Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)
Ti	144,8	47,86	4,50	α	hcp	a = 2,8512 c = 4,6845
				β	bcc	a = 3,3066
Nb	142,9	92,91	8,55		bcc	a = 3,3067
Zr	159,0	91,22	6,49	α	hcp	a = 3,2313 c = 5,1479
				β	bcc	a = 3,6091

Os resultados de microanálises obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em pontos aleatórios das regiões central e inferior apresentam valores elementares próximos aos da composição nominal da liga, conforme exemplificado na Tabela A3.

TABELA A3: Resultados de microanálises obtidos por EDS da liga Ti-13Nb-13Zr em pontos aleatórios.

	% Ti (em massa)	% Nb (em massa)	% Zr (em massa)
Ponto 1	73,12	14,22	12,66
Ponto 2	73,85	13,08	13,07
Ponto 3	73,15	13,51	13,33
Ponto 4	73,16	13,82	13,02

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)