

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais – PPG-CEM**

**MARINY FABIÉLE CABRAL COELHO**

**RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM SUPERFÍCIES DE  
TITÂNIO E AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO**

Poços de Caldas/MG

2013

**MARINY FABIÉLE CABRAL COELHO**

**RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM SUPERFÍCIES DE TITÂNIO E  
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, nível Mestrado, da Universidade Federal de Alfenas, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas.

Orientadora: Neide Aparecida Mariano

Poços de Caldas/MG

2013

C947e Coelho, Mariny Fabiéle Cabral.

Recobrimento biomimético em superfície de titânio e aço inoxidável austenítico / Mariny Fabiéle Cabral Coelho. -- Poços de Caldas, 2013.

84 f. : il. --

Orientador: Neide Aparecida Mariano  
Dissertação - Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Aço inoxidável. 2. Titânio. 3. Hidroxiapatita. I. Mariano, Neide Aparecida. II. Título.

CDD: 620.16

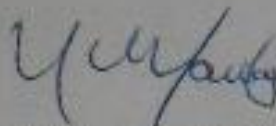
MARINY FABIÉLE CABRAL COELHO

RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM SUPERFÍCIES DE TITÂNIO E  
AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Poços de Caldas, 29 de julho de 2013.

Banca Examinadora:



---

Prof. Dra. Neide Aparecida Mariano  
Orientadora

Universidade Federal de Alfenas - *campus* Poços de Caldas



---

Prof. Dra. Miria Mir Caraballo  
Universidade Federal de Alfenas - *campus* Alfenas



---

Prof. Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo  
Universidade de São Paulo - *campus* Pirassununga

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me iluminar, dando forças e determinação para o desenvolvimento deste trabalho e em todos os momentos da minha vida.

A minha orientadora, Dra. Neide Aparecida Mariano por confiar no meu trabalho. Pela paciência, esclarecimentos, profissionalismo e principalmente pela amizade.

À CAPES, FAPEMIG E AO CNPQ pelo suporte financeiro.

A Talita pela amizade, companheirismo, confiança e disposição em ajudar a qualquer momento e com muita boa vontade no laboratório.

Ao Renato Mendonça pela amizade, paciência e ajuda no desenvolvimento do trabalho, principalmente nos ensaios de corrosão.

A Maria Eurenice e a Uyara pela amizade e ajuda em algumas análises.

Ao Deiverson pelas análises de difração de raios X.

A Lica pelas análises de infravermelho e pela recepção na visita à USP do *campus* de Pirassununga.

Ao Laboratório Analítico Teixeira & Filhos pelo apoio, incentivo e compreensão da disponibilidade de horários para o desenvolvimento do mestrado.

A todos os docentes que contribuíram para minha formação durante o mestrado.

A todos meus colegas de turma pelo carinho, respeito e companheirismo.

A minha família por apoiar sempre nas minhas escolhas e fazer do meu sonho, o deles.

A todos que me ajudaram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação,  
mas como uma oportunidade invejável para aprender a  
conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito,  
para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade  
à qual seu futuro trabalho pertencer." (Albert Einstein)

## RESUMO

O titânio e o aço inoxidável são exemplos de biomateriais muito utilizados em implantes dentários e ortopédicos, por apresentarem características para essa aplicação, como resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Pesquisas vêm sendo realizadas para a obtenção de um recobrimento, visando melhorar a adesão entre o osso e o implante, através da modificação da superfície do metal, permitindo uma eficaz regeneração do tecido ósseo, osseointegração e aceleração do seu crescimento. Neste trabalho, estudou-se o efeito do recobrimento do método biomimético sobre o titânio (Ti c.p.) e o aço inoxidável AISI 316L, que consiste na imersão do substrato, em uma solução sintética de SBF (Simulated Body Fluid), de composição, pH e temperatura semelhantes ao plasma sanguíneo. O recobrimento sobre ambos os metais, mostraram-se eficiente para obtenção de hidroxiapatita, sendo confirmada através das técnicas de MEV, DRX e infravermelho. O ensaio de bioatividade revelou ótimas características bioativas através da formação e desenvolvimento da hidroxiapatita sobre os substratos que receberam o recobrimento com 1,5 SBF. Para os substratos de Ti c.p. e aço inoxidável austenítico 316L que não receberam tratamento prévio ou recobrimento, o ensaio de bioatividade revelou a bioatividade somente do Ti c.p.. As curvas de polarização revelaram que o Ti c.p. sem recobrimento e o aço inoxidável austenítico 316L com recobrimento apresentaram melhores resistência à corrosão para as temperaturas de 25 e 36,5°C. O titânio sem recobrimento apresentou-se como o biomaterial mais indicado para implantes, já que apresentou melhores características bioativas e resistência à corrosão.

Palavras-chave: Método Biomimético. Titânio. Aço Inoxidável. Hidroxiapatita. Bioatividade. Corrosão.

## ABSTRACT

Titanium and stainless steel are examples of biomaterials widely used in dental and orthopedic implants, due to their characteristics for this application, such as corrosion resistance and excellent biocompatibility. Researches have been performed to obtain a coating in order to improve the adhesion between the bone and implant by modifying the metal surface, allowing for effective regeneration of bone tissue, osseointegration, and accelerating its growth. In this work, studied the effect of coating of biomimetic method on titanium (cp-Ti) and AISI 316L stainless steel, which consists in immersing the substrate in a solution of synthetic SBF (Simulated Body Fluid), composition, pH and temperature similar to blood plasma. The coating on both metals, was effective for obtaining hydroxyapatite, which was confirmed through the techniques of SEM, XRD and infrared. The bioactivity test showed excellent bioactive characteristics through of formation and development of hydroxyapatite on the receiving coating substrates with 1.5 SBF. For the substrates, cp-Ti and 316L austenitic stainless steel that have not received prior treatment or coating, the bioactivity test revealed only the bioactivity of cp-Ti. The polarization curves showed that the uncoated cp-Ti and 316L austenitic stainless steel with coating had better corrosion resistance at temperatures of 25°C and 36.5°C. The uncoated cp-Ti showed as the most indicated biomaterial for implants, since it showed better bioactive characteristics and corrosion resistance.

Keywords: Biomimetic Method. Titanium. Stainless Steel. Hydroxyapatite. Bioactivity. Corrosion.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita estequiométrica.....	18
Figura 2 - Estruturas Cristalinas do Titânio.....	20
Figura 3 - Microestrutura do Titânio comercialmente puro com aumento de 200x.....	21
Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L com aumento de 200x.....	23
Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura após recobrimento biomimético: (a) Titânio; (b) Aço inoxidável Austenítico.....	28
Figura 6 - Curva esquemática de polarização do comportamento ativo-passivo de um metal.....	31
Figura 7 - Curva de polarização do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em solução de Ringer a 37°C.....	33
Figura 8 - Curva de polarização para aço inoxidável austenítico 316L e 316LVM em solução de Hanks a 37°C.....	35
Figura 9 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.....	36
Figura 10 - Sistema montado para imersão do substrato na solução de 1,5 SBF.....	42
Figura 11 - (a) Sistema eletroquímico para a obtenção das curvas de polarização anódica (b) célula eletroquímica.....	43
Figura 12 - Suporte de amostra usado como eletrodo de trabalho para ensaio.....	44
Figura 13 - Curvas de polarização potenciadinâmica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).....	45
Figura 14 - Microestrutura das amostras: (a) Ti c.p. com aumento de 100x; (b) aço inoxidável austenítico AISI 316L com aumento de 400x.....	47
Figura 15 - Difratoograma das amostras. (a) do Ti c.p.; (b) aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	48
Figura 16 - Micrografia e EDS do Ti c.p. após tratamento alcalino com NaOH e tratamento térmico à 600°C, (a) visão geral com aumento de 1000x; (b) em detalhe com aumento de 10000x; (c) EDS do ponto A; (d) EDS do ponto B.....	49

Figura 17 - Aço inoxidável austenítico AISI 316L após tratamento com NaOH à 600°C.....	50
Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF:(a)vista geral com aumento de 100x; (b) em detalhe com aumento de 10000x; (c) EDS do ponto A.....	51
Figura 19 - (a) Micrografia por MEV do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF com aumento de 5000x; (b) EDS do ponto A; (c) EDS do ponto B.....	52
Figura 20 - Difratoograma do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF.....	53
Figura 21 - Difratoograma do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF.....	53
Figura 22 - Espectro de infravermelho do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF.....	54
Figura 23 - Espectro de infravermelho do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF.....	55
Figura 24 - Ensaio de Bioatividade do Ti recoberto com 1,5 SBF: (a) 1ª semana com aumento de 10000x, (b) 2ª semana com aumento de 10000x, (c) 3ª semana com aumento de 10000x, (d) 4ª semana com aumento de 10000x..	56
Figura 25 - EDS do ponto A (Figura 24d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do Ti com recobrimento de 1,5 SBF.....	57
Figura 26 - Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento: (a) 1ª semana com aumento de 1000x, (b) 2ª semana com aumento de 1000x, (c) 3ª semana com aumento de 5000x, (d) 4ª semana com aumento de 5000x.....	58
Figura 27 - EDS do ponto A (Figura 26d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento.....	58
Figura 28 - Ensaio de Bioatividade do aço inoxidável austenítico 316L recoberto com 1,5 SBF: (a) 1ª semana com aumento de 10000x; (b) 2ª semana com aumento de 5000x; (c) 3ª semana com aumento de 10000x; (d) 4ª semana com aumento de 1500x.....	59
Figura 29 - EDS do ponto A (Figura 28d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do aço inoxidável AISI 316L com recobrimento de 1,5 SBF.....	60

Figura 30 - Ensaio de Bioatividade do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento: (a) 1ª semana com aumento de 5000x; (b) 2ª semana com aumento de 5000x; (c) 3ª semana com aumento de 1500x; (d) 4ª semana com aumento de 10000x.....	61
Figura 31 - EDS da 4ª semana do ensaio de bioatividade do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento (Figura 30d): (a) do ponto A; (c) EDS do ponto B.....	62
Figura 32 - Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. recoberto com 1,5 SBF.....	63
Figura 33: Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento.....	64
Figura 34: Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Aço inoxidável AISI 316L recoberto com 1,5 SBF.....	65
Figura 35: Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento.....	66
Figura 36: Potencial de Circuito aberto do aço AISI 316L e do titânio c.p.: (a) Ensaio realizado a 25°C e (b) Ensaio realizado a 36,5°C.....	67
Figura 37: Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 25°C.....	68
Figura 38: Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 36,5°C.....	68
Figura 39: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 25°C.....	70
Figura 40: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 36,5°C. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do Titânio, em % peso, recomendado pela ASTM F-67-06.....	21
Tabela 2 - Composição do aço inoxidável AISI 316L recomendado pela ASTM F-139-12.....	23
Tabela 3 - Bandas de absorção do espectro de Infravermelho (DRIFT) para apatitas.....	39
Tabela 4 - Concentrações iônicas das soluções empregadas ( $\text{mmol.dm}^3$ ).....	40
Tabela 5 - Reagentes empregados no recobrimento da HA.....	41
Tabela 6 - Composição química do Ti c.p. em % peso.....	46
Tabela 7 - Composição química do aço inoxidável AISI 316L em % peso.....	46
Tabela 8 - Valores de dureza medidos e relatados na literatura para o Ti c.p. e aço inoxidável AISI 316L.....	46
Tabela 9 - Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e Densidade de corrente ( $I_{\text{corr}}$ ) em meio SBF para AISI 136L.....	67
Tabela 10 - Potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e Densidade de corrente ( $I_{\text{corr}}$ ) em meio SBF para Ti c.p.....	69
Tabela 11 - Densidade de corrente passiva ( $I_{\text{pass}}$ ) em meio.....	71

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

HA – Hidroxiapatita

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX – Difração de raios X

DRIFT – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa

HAC – Hidroxiapatita Carbonatada

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro

Ti – Titânio

CFC – Cúbica de face centrada

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

MO – Microscopia Óptica

SBF – *Simulated Body Fluid*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ISO – *International Organization for Standardization*

OCP – Potencial de Circuito Aberto

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 BIOMATERIAIS.....	17
3.2 HIDROXIAPATITA.....	18
3.3 LIGAS METÁLICAS PARA IMPLANTES.....	19
3.3.1 Titânio.....	20
3.3.2 Aço Inoxidável.....	22
3.4 TÉCNICAS DE RECOBRIMENTO.....	24
3.4.1 <i>Plasma Spray</i> .....	24
3.4.2 Sol-gel.....	25
3.4.3 Recobrimento Eletrolítico.....	26
3.4.4 <i>Ion Sputtering</i> .....	27
3.4.5 Recobrimento Biomimétrico.....	27
3.5 BIOATIVIDADE.....	29
3.6 CORROSÃO.....	30
3.6.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	30
3.6.2 Corrosão do Titânio.....	33
3.6.3 Corrosão do Aço Inoxidável Austenítico.....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1 MATERIAIS.....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE DUREZA DO TITÂNIO E DO AÇO INOXIDÁVEL.....	37
4.2.1 Análise Química .....	37
4.2.2 Medidas de Dureza.....	37
4.2.3 Microscopia Ótica.....	37
4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura.....	38
4.2.5 Difração de Raios X.....	38

4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa.....	39
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO.....	40
4.4 RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO DAS AMOSTRAS.....	41
4.5 ENSAIO DE BIOATIVIDADE.....	42
4.6 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	43
4.6.1 Método de extrapolação de Tafel.....	44
4.6.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	46
5.1.1 Composição Química.....	46
5.1.2 Medidas de Dureza.....	46
5.1.3 Caracterização Microestrutural.....	47
5.2 TRATAMENTO ÁLCALI-TÉRMICO.....	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS.....	50
5.4 ENSAIO DE BIOATIVIDADE.....	55
5.5 ENSAIO DE CORROSÃO.....	66
5.5.1 Potencial de Circuito Aberto.....	66
5.5.2 Curvas de Polarização anódica.....	67
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>
APÊNDICE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	82

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos pesquisadores se dedicam na busca de materiais com propriedades adequadas para a substituição e restauração de ossos. Biomateriais são definidos como qualquer material ou combinação de materiais sintéticos ou naturais, inseridos no corpo a fim de substituir uma parte ou função de forma segura, confiável e fisiologicamente aceitável.<sup>1</sup>

Sabe-se que a hidroxiapatita (HA) é o principal componente mineral dos ossos, tendo como propriedades importantes sua biocompatibilidade e bioatividade, despertando interesse do uso desta substância como biomaterial.<sup>1,2</sup>

Outros biomateriais difundidos são os metais, que vêm sendo utilizados na substituição de tecidos duros (como quadril e joelho) e em implantes dentários e próteses, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão.<sup>1</sup> De acordo com pesquisadores,<sup>3,4</sup> do ponto de vista da resistência mecânica, as ligas metálicas são os melhores materiais nas aplicações de implantes ortopédicos e dentários.

Desta forma, estudos<sup>4</sup> tentam melhorar a interação das ligas metálicas, que possui ótima resistência mecânica, com o sistema biológico através de técnicas de recobrimentos do material metálico com uma camada de hidroxiapatita, um material bioativo, favorecendo a regeneração do tecido ósseo.

Atualmente na literatura existem várias técnicas empregadas<sup>4</sup> para recobrir ligas metálicas com a hidroxiapatita, como exemplo, *Plasma Spray*, Sol-gel, Recobrimento Eletrolítico, *Ion Sputtering* e Recobrimento Biomimético, produzindo recobrimentos de alta qualidade.

O estudo da resistência à corrosão de um implante metálico é um fator importante na escolha do material para esta aplicação, pois o corpo humano apresenta um ambiente agressivo para esses implantes, podendo liberar elementos tóxicos no organismo.<sup>1</sup>

Este trabalho teve como objetivo estudar o recobrimento da hidroxiapatita sobre o titânio e o aço inoxidável austenítico, pelo método biomimético, e posteriormente, avaliar o efeito deste recobrimento na bioatividade e na resistência à corrosão desses materiais.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudou-se o recobrimento de hidroxiapatita em ligas metálicas através do método biomimético, e posteriormente, realizou-se a caracterização microestrutural, ensaio de bioatividade e ensaio de corrosão.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliou-se o processo de recobrimento com hidroxiapatita sobre os substratos: titânio (Ti c.p.) e aço inoxidável austenítico AISI 316L, pelo método biomimético. A camada depositada foi caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (DRIFT). Avaliou-se a bioatividade dos substratos metálicos sem e com recobrimento de hidroxiapatita. E também foi realizado o ensaio de corrosão para avaliar o efeito da camada de hidroxiapatita nas propriedades de corrosão em meio de fluido corporal simulado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMATERIAIS

A partir das últimas décadas, pesquisas têm sido direcionadas ao desenvolvimento e obtenção de biomateriais, visando a reparação de tecidos, órgãos ou funções do corpo.

Biomateriais são definidos como todo material (metal, cerâmico, polímero ou composto), de origem sintética ou natural, inseridos no corpo a fim de tratar, melhorar ou substituir algum tecido, órgão ou função.<sup>5</sup>

Os biomateriais precisam apresentar características como biofuncionalidade e biocompatibilidade para que exerçam as funções desejadas. A biofuncionalidade representa a habilidade do biomaterial em desempenhar a função desejada, enquanto que a biocompatibilidade é a aceitação do biomaterial pelo corpo.<sup>6</sup> Os materiais usados como implantes podem ser classificados como:

- Bioativo: provoca uma resposta biológica específica na interface do material, resultando na formação de uma ligação química entre o tecido e o implante. Exemplos: vidro cerâmica, biovidros e hidroxiapatita.<sup>4,7,8</sup>
- Bioabsorvíveis: degradam-se quando implantados no corpo. Esses materiais são muito importantes em aplicação clínica devido ao fato de serem desnecessárias novas intervenções cirúrgicas para a retirada do material. Exemplo: fosfatos tricálcico.<sup>7,8</sup>
- Bionerte: não induz resposta local com o sistema biológico. Exemplo: alumina, carbono, zircônia e titânio.<sup>4,7,8</sup>
- Biotoleráveis: são materiais tolerados pelo organismo que induz uma resposta mínima, aceito pelo organismo receptor. Exemplo: aços inoxidáveis.<sup>4,7,8</sup>

Em relação aos materiais bioinertes e biotoleráveis, o tecido ósseo produz uma encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso.

A área biomédica tem estudado cada vez mais o uso de biomateriais para construção ou substituição de porções do tecido ósseo humano, dando destaque para os materiais cerâmicos e metálicos, a fim de combinar a bioatividade da hidroxiapatita com a resistência mecânica do metal.<sup>4</sup>

### 3.2 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio e principal constituinte da fase inorgânica dos ossos e dentes, assegurando rigidez e resistência a estes tecidos.<sup>1,9</sup> Em 1926, De Jong<sup>2</sup> foi o primeiro a observar através da difração de raios X, a semelhança da fase mineral do osso com a hidroxiapatita.

A hidroxiapatita estequiométrica (HA),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , possui estrutura hexagonal (Figura 1),<sup>9</sup> sendo os parâmetros de rede da célula unitária igual a:  $a = b = 0,9423 \text{ nm}$  e  $c = 0,6875 \text{ nm}$  e pertence ao grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Apresenta razão molar Ca/P de 1,67, sendo o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos.<sup>8,10,11</sup>

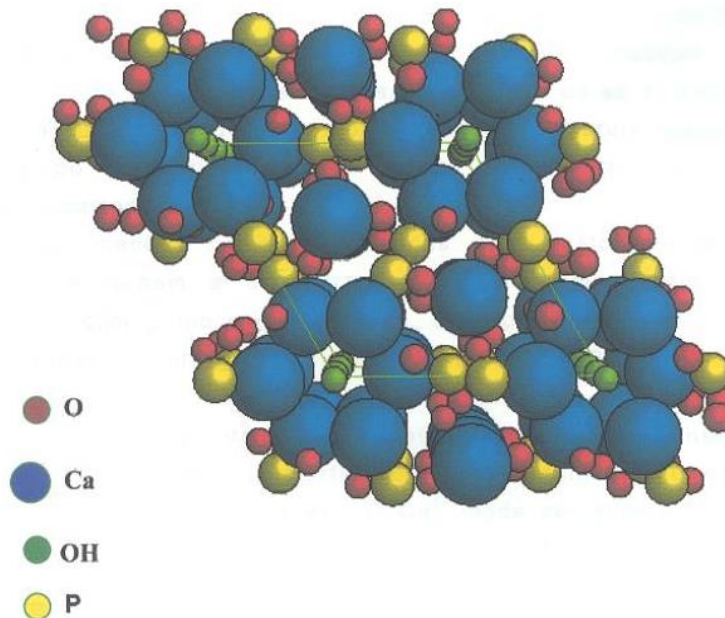


Figura 1- Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita estequiométrica.  
Fonte: COSTA et al (2009, p. 31)

No entanto, apatitas biológicas diferenciam da hidroxiapatita estequiométrica, que contém elementos adicionais substituídos na estrutura da hidroxiapatita. Um dos principais substituintes na hidroxiapatita é o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), a qual recebe o nome de hidroxiapatita carbonatada (HAC)  $[\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y]$ .<sup>12</sup>

O carbonato pode fazer substituições no grupo da hidroxila,  $\text{OH}^-$  ou no grupo do fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ , chamadas de substituições do tipo A ou B, respectivamente. Ambas substituições podem ocorrer, formando a hidroxiapatita carbonatada do tipo AB. Entretanto, essas substituições

alteram as propriedades estruturais da hidroxiapatita, mudando conseqüentemente suas propriedades físico-químicas e biológicas.<sup>5,8,13,14</sup>

A hidroxiapatita sintética é amplamente usada em implantes dentários e ortopédicos, devido a sua biocompatibilidade, bioatividade, osteointegração e afinidade química e biológica com os tecidos ósseos.<sup>8,9,11,13</sup> Entretanto, como a HA apresenta baixas propriedades mecânicas, como, fragilidade, tenacidade, baixa resistência mecânica e à fadiga, seu uso como implante é limitado para algumas aplicações específicas.

Assim, diferentes métodos<sup>4</sup> vêm sendo desenvolvidos para produzir recobrimentos de hidroxiapatita em implantes metálicos, como o titânio e o aço inoxidável, a fim de combinar as propriedades biológicas da HAC com a resistência mecânica dos metais. A utilização dos recobrimentos apresenta as seguintes vantagens:<sup>13</sup>

- Melhor adesão implante/tecido;
- Menor tempo de cicatrização;
- Maior tolerância às imprecisões cirúrgicas;
- Não formação de tecido fibroso;
- Rápida adaptação óssea.

Logo, a HAC revela-se um material importante nos enxertos de próteses, aproximando bem a realidade da regeneração óssea evitando as rejeições.

### 3.3 LIGAS METÁLICAS PARA IMPLANTES

Um grande número de metais e ligas tem sido utilizado como implantes. Vários estudos<sup>1,5</sup> são encontrados na literatura, demonstrando satisfatoriamente a sua aplicação.

Os principais metais utilizados como biomateriais são os aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Neste trabalho, os biomateriais utilizados foram o titânio (Ti c.p.) e o aço inoxidável austenítico AISI 316L. A escolha do titânio se deve à boa biocompatibilidade, resistência à corrosão e é o biomaterial mais recomendado, porém, como no Brasil a maior parte dos casos é coberto pelo Sistema Único de Saúde (SUS), o aço inoxidável austenítico tende a ser o mais utilizado,<sup>15</sup> já que seu custo é bem inferior ao do titânio. Segundo dados,<sup>16,17</sup> os implantes a base de titânio custam cerca de US\$ 4,5 mil, enquanto que os de aço inoxidável saem por US\$ 600.

### 3.3.1 Titânio

O titânio (Ti) é o material mais utilizado em implantes odontológicos e seu uso em próteses ortopédicas vem crescendo continuamente. O uso do Ti em implantes começou a ser utilizado no final do ano 1930, devido as suas boas características<sup>1,13,18-23</sup> que incluem:

- Baixa densidade ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) comparado aos outros biomateriais, por exemplo, o aço inoxidável austenítico 316L possui densidade de  $7,9 \text{ g/cm}^3$ ;
- Elevada resistência à corrosão;
- Excelente biocompatibilidade;
- Baixo módulo de elasticidade;
- Boas propriedades mecânicas.

Mesmo o titânio se destacando como o material mais indicado para a fabricação de próteses permanentes, apresenta como desvantagem o alto custo da matéria prima e grande parte precisa ser importada.<sup>17</sup>

O titânio é um elemento alotrópico, ou seja, possui duas formas cristalográficas. À temperatura ambiente, tem forma hexagonal densamente agrupada, chamada de fase  $\alpha$ . Acima de  $883^\circ\text{C}$ , o titânio sofre uma transformação cristalina, se tornando uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase  $\beta$ . Na Figura 2,<sup>20</sup> estão representadas as duas estruturas cristalinas do titânio.

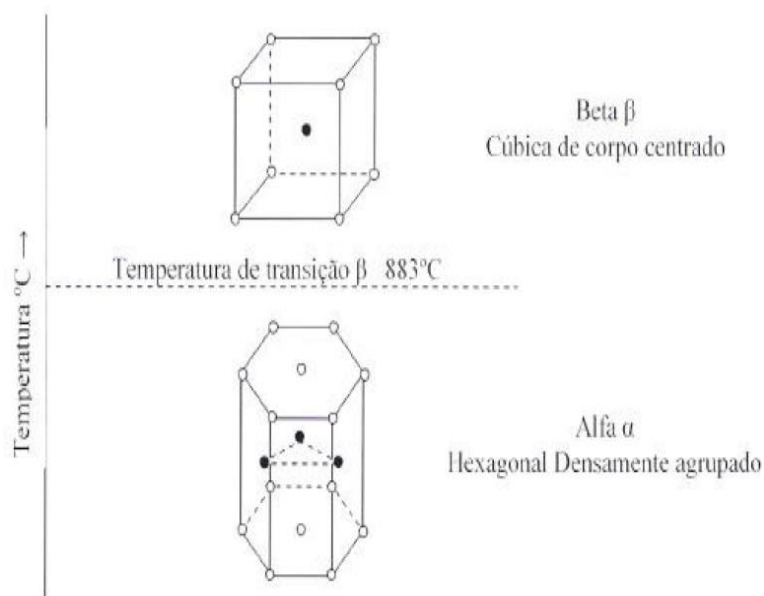


Figura 2 - Estruturas Cristalinas do Titânio.  
Fonte: VAZ (2007, p. 7)

A Figura 3 apresenta a micrografia da superfície do titânio<sup>13</sup>, após ser submetida ao polimento e ataque químico com reagente de Kroll, essa figura mostra os grãos com estrutura granular equiaxial, característico da fase alfa deste material.

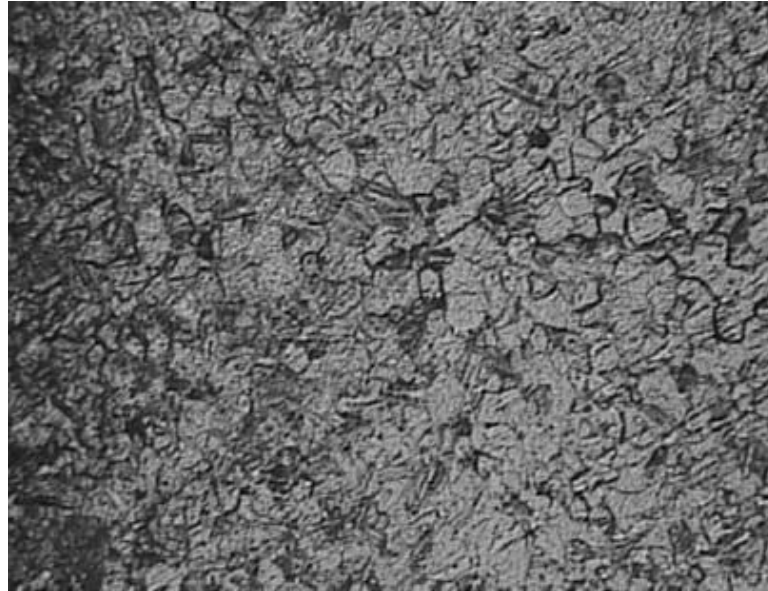


Figura 3 - Microestrutura do Titânio comercialmente puro com aumento de 200x.

Fonte: APARECIDA (2006, p. 74)

O titânio comercialmente puro (Ti c.p.) normalmente é classificado em quatro graus,<sup>24</sup> como apresentada na Tabela 1, cuja principal diferença está relacionada com a composição de elementos como o oxigênio, ferro, nitrogênio, hidrogênio e carbono no material. As quantidades desses elementos influenciam na dureza, na resistência mecânica e na resistência à corrosão.<sup>1,13</sup>

Tabela 1 - Composição química do Titânio, em % peso, recomendado pela ASTM F-67-06.

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	balanço	balanço	balanço	Balanço

Fonte: ASTM (2006)

A biocompatibilidade e a resistência à corrosão do titânio estão relacionadas à sua estabilidade química no organismo, devido a formação de uma fina camada de óxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, sobre sua superfície.

Assim, vários estudos<sup>4,13,20-23,25-27</sup> têm sido desenvolvidos, para modificar a superfície do material a fim de melhorar a atividade biológica, gerando uma integração mais rápida entre o implante e o osso, reduzindo o tempo total de cicatrização. A utilização de recobrimentos bioativos em implantes metálicos para produzir uma resposta mais rápida tem sido investigada, sendo a hidroxiapatita, o material mais utilizado para esta finalidade.

### 3.3.2 Aço Inoxidável

O aço inoxidável também se destaca como um dos biomateriais aplicados em implantes ortopédicos e odontológicos. Sua aplicação se deve a resistência à corrosão, boa usinabilidade, elevada resistência mecânica e baixo custo<sup>7,8</sup> quando comparado a outros biomateriais como o titânio (e suas ligas), cobalto (e suas ligas) e similares.

De forma geral, os aços inoxidáveis são classificados como: aço inoxidável ferrítico, aço inoxidável martensítico e aço inoxidável austenítico. O que diferencia esses aços é a fase constituinte predominante na sua microestrutura, sejam essas ferrítica, martensítica ou austenítica, respectivamente. Dentre estes aços inoxidáveis, o austenítico é o que apresenta maior resistência a corrosão, devido ao alto teor de cromo e níquel. Uma característica que o aço inoxidável austenítico possui para aplicação em implantes frente aos outros aços inoxidáveis é que sua fase é não-magnética.<sup>28</sup>

A austenita possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo o níquel o elemento de liga estabilizador dessa fase.<sup>8</sup> A Figura 4 apresenta a microestrutura dos grãos equiaxiais com a presença de maclas, ao longo da matriz de um aço inoxidável austenítico AISI 316L.<sup>29</sup>

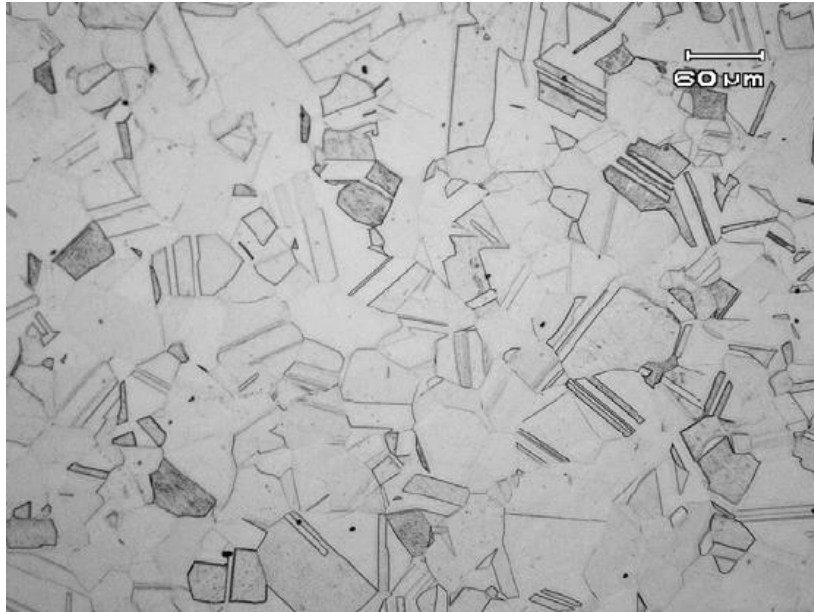


Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L com aumento de 200x.

Fonte: APARECIDA (2006, p. 74)

A ASTM F-139-12<sup>30</sup> recomenda o uso do aço inoxidável AISI 316L para a fabricação de implantes, cuja composição está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do aço inoxidável AISI 316L recomendado pela ASTM F-139-12.

Elemento	Composição (% peso)
Carbono	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.
Fósforo	0,03 máx.
Enxofre	0,03 máx.
Silício	0,75 máx.
Cromo	17,00-20,00
Níquel	12,00-14,00
Molibidênio	2,00-4,00

Fonte: ASTM (2012)

O que confere maior resistência à corrosão neste tipo de aço inoxidável AISI 316L é o baixo teor de carbono (0,03% máx.) e a adição de cromo em sua composição química, já que ocorre o processo de passivação da superfície do material, justificada pela presença de óxido de cromo, muito aderente e impermeável.<sup>1,7,31</sup> A inclusão de molibidênio também melhora a resistência à corrosão e o níquel além de estabilizar a estrutura CFC, ajuda na resistência à corrosão.



Apesar de suas excelentes propriedades, o aço inoxidável apresenta algumas desvantagens<sup>7,32</sup> como:

- Baixa resistência à corrosão ao meio do fluido sanguíneo do corpo humano;
- Não apresenta capacidade de promover o crescimento ósseo entre a prótese e o tecido;
- É um material biotolerável, assim, quando implantado no organismo induz a formação de uma camada fibrosa, não gerando nenhuma ligação química entre o tecido e o implante;
- A literatura menciona que estes implantes podem liberar íons, como o níquel, interagindo com os tecidos e causando alergias, infecções e doenças como o mal de Alzheimer.

Estudos<sup>4,32-34</sup> vêm sendo desenvolvidos a fim de modificar a superfície do aço inoxidável, assim como o titânio, promovendo um recobrimento com um material cerâmico na superfície do material, geralmente a hidroxiapatita, para facilitar a formação química entre o implante e o tecido.

### 3.4 TÉCNICAS DE RECOBRIMENTO

A principal função do recobrimento é induzir uma resposta rápida da formação de osso durante o período inicial de cicatrização. O emprego de recobrimentos bioativos, como a hidroxiapatita em implantes metálicos, oferece a possibilidade de combinar a resistência mecânica do metal e a bioatividade da cerâmica.<sup>4,11</sup>

Na literatura, observam-se vários métodos<sup>4</sup> disponíveis para a aplicação de recobrimentos em implantes metálicos com uma camada de hidroxiapatita, dentre esses podemos citar: *Plasma Spray*, Sol-gel, Recobrimento Eletrolítico, *Ion Sputtering* e Recobrimento Biomimético.

#### 3.4.1 *Plasma Spray*

Dentre os métodos conhecidos, o *Plasma Spray* é o mais popular no que diz respeito ao recobrimento de hidroxiapatita em substratos metálicos.<sup>11,35</sup> Esse método é o único utilizado para fins comerciais devido ao preço acessível do equipamento tecnológico e a produtividade adequada.<sup>4</sup>

O *Plasma Spray* é uma técnica de spray térmico que trabalha em alta temperatura e alta velocidade. O método consiste de uma pistola contendo um gás transportador, o qual se ioniza ao passar por um arco elétrico estabelecido por dois eletrodos (um ânodo de cobre e um cátodo de tungstênio), produzindo um plasma de alta temperatura. O pó de HA é injetado pelo gás transportador em alta velocidade, onde é parcialmente fundido e projetado sobre o substrato metálico, assumindo a forma de gotas que se depositam na superfície do metal, sofrendo um rápido resfriamento.<sup>4,11</sup>

O *Plasma Spray* produz um recobrimento com espessura de 40 a 60  $\mu\text{m}$ . A ligação do osso com o implante recoberto com hidroxiapatita apresenta uma rápida estabilização da região implantada em curto prazo, como relatado por Jarcho.<sup>36</sup>

Entretanto, apesar de bem difundido, este método apresenta algumas desvantagens no desempenho biológico em longo prazo, como<sup>4,11,35,37</sup>

- A ligação entre o recobrimento e o implante metálico se dá mecanicamente, não existindo nenhuma ligação química entre eles.
- O recobrimento formado se comporta como uma cerâmica frágil quando submetida a uma carga de tração.
- Como o processo envolve elevadas temperaturas, a hidroxiapatita sofre decomposição térmica, alterando sua bioatividade.

Mesmo com essas desvantagens, o método ainda é o mais utilizado devido à osseointegração rápida durante o período inicial de cicatrização.

### 3.4.2 Sol-gel

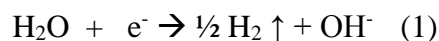
A aplicação do processo sol-gel para obtenção de recobrimentos de hidroxiapatita é bastante recente. Esse método utiliza alcóxidos metálicos, ou outros sais orgânicos ou inorgânicos como fonte de cátions, sendo a água um agente de hidrólise e os alcoóis como solventes.<sup>11</sup>

O processo se dá pela hidrólise do alcóxido metálico, que gera um hidróxido metálico, tornando a solução um sol. As reações continuam, de modo que as partículas se interligam, solidificando o sol em um gel. Assim, o produto final pode ser o gel ou ainda ser submetido à calcinação e/ou sinterização a temperaturas relativamente baixas para obter pós, fibras ou recobrimentos cerâmicos.<sup>4,38,39</sup>

Dentre os vários processos de deposição de hidroxiapatita sobre substratos metálicos, as vantagens<sup>4,38</sup> do processo sol-gel são: alta homogeneidade física e química devido à mistura em escala molecular, baixa temperatura de processamento, utilização de rotas químicas diferentes, facilidade de aplicação em formas complexas, baixo custo das instalações, simplicidade do equipamento. Porém o método apresenta como desvantagens:<sup>4</sup> baixa produtividade e toxicidade das substâncias utilizadas quando aplicado em larga escala.

### 3.4.3 Recobrimento Eletrolítico

Através do método de recobrimento eletrolítico é possível depositar filmes de fosfato de cálcio sobre substratos metálicos, baseando-se na reação eletrolítica da água (1).<sup>4</sup>



A redução catódica da água produz um aumento do pH no eletrodo do cátodo favorecendo a precipitação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  presentes na solução eletrolítica, sobre o substrato metálico na forma de uma camada insolúvel e aderente.<sup>4</sup>

O substrato metálico a ser recoberto é o cátodo e o eletrodo de platina atua como o ânodo. O pH da solução e a densidade da corrente determinarão a quantidade e composição do fosfato de cálcio obtidas no recobrimento.<sup>4,11</sup>

Os conhecimentos técnicos e científicos do método eletrolítico são bem dominados, o equipamento usado no recobrimento é de baixo custo e oferece perspectivas para obtenção de uma camada intermediária, e não definitiva, que posteriormente poderá ser recoberta por uma camada definitiva através de outros métodos.<sup>4,11</sup> Porém essa técnica apresenta algumas desvantagens como:<sup>4</sup>

- A liberação de hidrogênio sobre o cátodo pode afetar a adesão da camada de HA e gerar poros em sua estrutura;

- Permite recobrir apenas substratos metálicos;
- A deposição de HA não condutora sobre o cátodo aumenta a resistência da cuba, estabelecendo-se uma limitação sobre a espessura do recobrimento.

#### 3.4.4 Ion Sputtering

O método Ion Sputtering tem sido aplicado para recobrir implantes de titânio e cobalto com hidroxiapatita, usando como alvo um disco de hidroxiapatita sintética. A técnica consiste em bombardear um alvo do material a ser depositado (HA)<sup>40</sup> com um feixe de íons positivos, o qual por transferência de momento provoca o deslocamento de átomos neutros do alvo, que condensam sobre o substrato desejado na forma de um filme fino.<sup>4</sup>

O equipamento necessário na técnica é bastante comum em laboratórios especializados, embora a produtividade da mesma seja baixa.<sup>4</sup>

#### 3.4.5 Recobrimento Biomimétrico

Neste trabalho, a técnica de recobrimento aplicada foi o método biomimético. Esse método foi desenvolvido por Abe e seus colaboradores<sup>41</sup> em 1990, o qual permite recobrir qualquer substrato metálico, polimérico e cerâmico com uma camada uniforme de HA de baixa cristalinidade, muito similar à biológica, presente no tecido ósseo natural.<sup>4,11</sup>

O método de Abe et al.<sup>41</sup> consiste na imersão do substrato, a ser recoberto, em uma solução sintética (SBF – *Simulated Body Fluid*), de composição iônica, pH e temperatura próximas as condições encontradas no plasma sanguíneo. Coloca-se, em conjunto, uma placa de vidro G bioativo, cujos íons silicato presentes no vidro G dissolvem-se e absorvem-se sobre o substrato, ocorrendo a nucleação da HA.<sup>4,11,41</sup>

Depois de mantido o sistema durante sete dias em pH = 7,4 e à temperatura de 36,5°C, há formação sobre o substrato de uma camada contínua e homogênea de 1µm de espessura composta por cristalitos de hidroxiapatita carbonatada de baixa cristalinidade semelhante à HA biológica muito finos e de aparência fibrosa. Em seguida, os substratos são imersos novamente,

só que em uma solução de SBF 1,5 vezes mais concentrada, obtendo-se um aumento na espessura da camada de até 15  $\mu\text{m}$ .<sup>4,11,27</sup>

A Figura 5a<sup>42</sup> e 5b<sup>32</sup> ilustra a formação dos glóbulos de hidroxiapatita sobre a superfície dos substratos, titânio e aço inoxidável austenítico, respectivamente, após a aplicação do método biomimético.

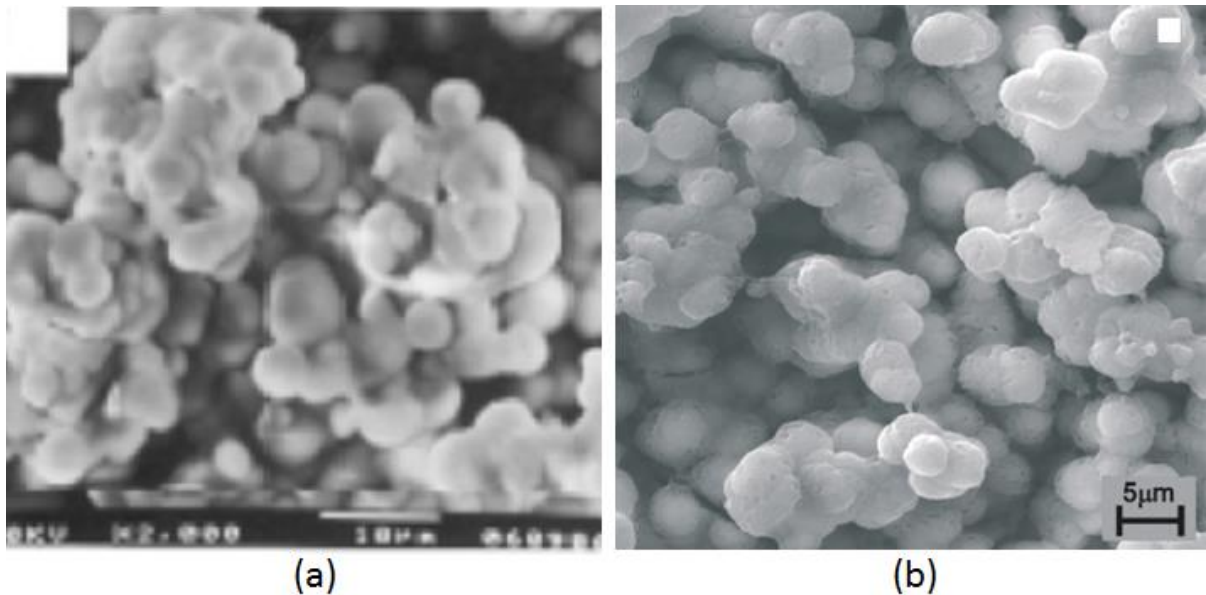


Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura após recobrimento biomimético: (a) Titânio; (b) Aço inoxidável Austenítico.

Fonte: (a) VERCIK et al. (2003, p. 29)

(b) BOSCHI et al. (2007, p.122)

Desde Abe e colaboradores<sup>41</sup>, o método e a solução biomimética sofreram significativas variações,<sup>20,27,32,43</sup> visando acelerar o processo de deposição e alterar a cristalinidade do recobrimento, como:

- Substituição da placa de vidro bioativo G por imersão do substrato em uma solução de silicato de sódio, a fim de formar grupos de Si-OH (silanol) na superfície;<sup>32,44</sup>
- Tratamento de superfícies metálicas por feixe de laser;<sup>45</sup>
- Substituição da solução de silicato de sódio por tratamento em solução de NaOH 5M seguido de tratamento térmico a 600°C;<sup>32,41,46</sup>
- Modificação da composição da solução biomimética com o objetivo de produzir diferentes fases de apatitas com atividade biológica, como relatado por Bharati,<sup>27</sup> Habibovic,<sup>43</sup> Aparecida,<sup>47</sup> Berrère.<sup>48</sup>

Este método vem sendo muito estudado, tornando-se uma boa alternativa a pulverização do plasma e outros métodos de recobrimentos. O recobrimento biomimético apresenta as seguintes vantagens:<sup>4,32,43</sup>

- É aplicável a qualquer substrato sensível ao calor, devido ao uso de temperatura baixa, diferentemente do método *Plasma Spray*, que utiliza altas temperaturas de processo.
- Pode ser depositado em geometrias de implantes porosos ou complexos;
- Não requer equipamento tecnológico sofisticado;
- Baixo custo dos reagentes químicos.

Entretanto, este método oferece algumas desvantagens como: o tempo de recobrimento necessário é longo comparado aos outros recobrimentos, não se sabe se as condições da solução de SBF são ideais para o processo de recobrimento devido a metaestabilidade do SBF, o que pode levar a precipitação ou recobrimento desigual sobre o substrato.<sup>4,11,27</sup>

### 3.5 BIOATIVIDADE

Biomateriais que possuem bioatividade são aqueles nos quais ocorrem ligações químicas entre o tecido ósseo e o material implantado (osseointegração). Pode-se citar como exemplo de materiais bioativos, a hidroxiapatita, muito utilizada no recobrimento de materiais metálicos devido à superfície bioativa.

Segundo Bronzino,<sup>1</sup> o titânio forma em sua superfície o óxido de titânio, que torna-o bastante estável, evitando assim liberação ou interação com a HA. Abe e seus colaboradores<sup>41</sup> descreve o uso do vidro G bioativo para promover a nucleação da hidroxiapatita.

Feng,<sup>46</sup> propôs um tratamento da superfície do titânio com NaOH antes do teste de bioatividade, apresentando resultados favoráveis para a formação de hidroxiapatita.

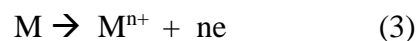
O aço inoxidável austenítico forma uma película de óxido que previne a reação à superfície.<sup>49</sup> Boschi<sup>32</sup> e Lin<sup>50</sup> estudou os efeitos do tratamento álcali térmico na precipitação e crescimento de hidroxiapatita. As ligas de aços inoxidáveis apresentam resultados diversificados, em relação ao poder de bioatividade, pelo fato desses materiais liberarem íons em sua estrutura, que entraram em contato com o organismo, promovendo rejeição ao material implantado.<sup>4,22,32,51</sup>

### 3.6 CORROSÃO

Uma característica importante que se deve levar em conta na escolha de um biomaterial é sua resistência à corrosão. O fluido corpóreo contém água, oxigênio dissolvido, proteínas e diversos íons tais como cloreto e hidróxido. Como resultado, o corpo humano apresenta um ambiente muito agressivo para metais utilizados como implante. A resistência à corrosão de um implante metálico é conseqüentemente um aspecto importante da sua biocompatibilidade.<sup>1</sup>

A corrosão é definida como um processo espontâneo de transformação de um material, principalmente os materiais metálicos, devido à interação química ou eletroquímica em um determinado meio de exposição, aliado ou não a esforços mecânicos.<sup>28,52</sup> Normalmente, a corrosão tem seu início na superfície do material, causando alterações prejudiciais e indesejáveis a sua aplicação.

Segundo Callister,<sup>28</sup> para materiais metálicos, o processo de corrosão normalmente se dá por processo eletroquímico. Os elétrons são transferidos, ou seja, difundem-se através da superfície do sólido (metal ou filme) até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio, oxidante. Esse processo faz com que haja a geração de corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo.<sup>53</sup> Segundo Beech<sup>54</sup>, o processo eletroquímico se baseia numa reação catódica, com a redução da espécie química (2), e de uma reação anódica que envolve a oxidação do metal (3).



#### 3.6.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Polarização é definida como a variação do potencial de um eletrodo em função da corrente elétrica.<sup>28</sup> As curvas de polarização consistem numa varredura contínua de potenciais aplicada a uma velocidade constante, monitorando a densidade de corrente que flui na interface da solução/metal.<sup>28,55</sup> São representadas graficamente em diagramas de potenciais (E) *versus* densidade de corrente (I).<sup>55</sup>

Existem dois métodos para determinar a curva de polarização: o galvanostático, caracterizado pela variação da intensidade de corrente que circula no sistema, e o potenciostático, cuja variável é o potencial do eletrodo, para cada valor de potencial imposto, o sistema gera certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato.<sup>52</sup> Os métodos galvanostático e potenciostático produzem curvas de polarização catódica semelhantes, porém a curva de polarização anódica apresenta aspecto diferente para transição ativo/passivo, sendo o método potenciostático mais indicado para estudar materiais metálicos.

O equipamento utilizado para estudo de curvas de polarização de um material numa solução é o potenciostato. Esse funciona como um circuito elétrico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho (substrato em estudo), o contra-eletrodo (eletrodo inerte) e o eletrodo de referência (permite a leitura do potencial que está sendo submetido o eletrodo de trabalho). A diferença de potencial e a corrente registrada permitem caracterizações de reações eletroquímicas que se estabelecem.<sup>56</sup>

Na Figura 6 está representada uma curva esquemática de polarização do comportamento ativo-passivo de um metal. Pode-se observar na curva as regiões catódicas e anódicas, sendo essa última dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. As divisões da curva em regiões indicam intervalos de potenciais e densidade de corrente sobre a qual as reações catódicas e anódicas ocorrem.

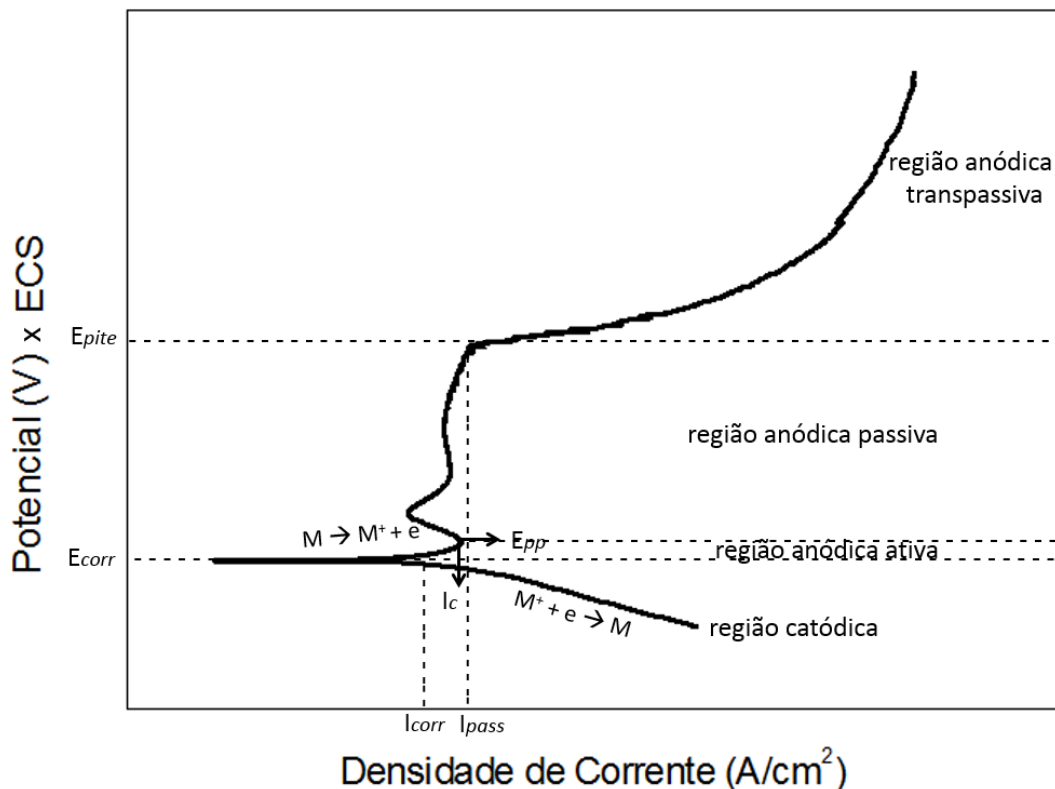


Figura 6 - Curva esquemática de polarização do comportamento ativo-passivo de um metal.



Na região de potencial catódico (potencial abaixo do potencial de corrosão –  $E_{corr}$ ) a taxa de dissolução do metal é muito baixa devido as reações catódicas, como a de evolução do hidrogênio ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ).<sup>56</sup> A região anódica tem início com o aumento de potencial e reversão da corrente no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), onde ocorre a dissolução anódica ou reações de interface metal/solução.<sup>8</sup> Na região anódica ativa há um aumento da taxa de dissolução do metal e consequentemente um aumento do potencial e da densidade de corrente até um potencial chamado de potencial de passivação ( $E_{pp}$ ), a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico chamado de densidade de corrente de transição ativa-passiva ( $I_c$ ).

Em alguns metais e ligas, ocorre à formação de uma película de óxido muito fina e aderente sobre a superfície do metal, protegendo o metal contra uma corrosão adicional, esse fenômeno é conhecido como passivação, caracterizando a região anódica passiva pela baixa e constante densidade de corrente e baixa ou nenhuma taxa de corrosão.<sup>28,57</sup> Se o potencial for continuamente aumentado acima da faixa de potencial passivo, a densidade de corrente volta a crescer acentuadamente, caracterizando a região transpassiva. Nessa região o filme passivo torna-se instável com relação às espécies solúveis em solução e a densidade da corrente aumenta rapidamente.<sup>57</sup>

Alguns metais, como os aços inoxidáveis, alumínio, cromo e suas ligas, são susceptíveis a corrosão por pite em ambientes contendo ânions como  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ . Na região anódica passiva, esses íons são responsáveis pela ruptura localizada da película passiva e desenvolvimento de pites.

Na corrosão por pite uma pequena área do metal sofre corrosão e nesse processo ocorre a nucleação e o crescimento do pite, porém só ocorrem sob determinadas condições eletroquímicas, ou seja, agentes agressivos específicos (como os halogênios).<sup>58</sup> Segundo Uhlig<sup>59</sup> os pites começam com a interrupção da passividade por meio da nucleação favorecida sobre a superfície metálica. A quebra da passivação ocorre sob condições especiais, de forma espontânea ou induzida ocasionada por um aumento da condutividade e pela adsorção de íons agressivos através dos filmes passivos. A interrupção é seguida pela formação de uma célula eletrolítica, onde o anodo é uma pequena área ativa do metal e o catodo uma grande área passiva do metal. Essa célula ativa-passiva apresenta uma grande diferença de potencial, que causa considerável fluxo de corrente com corrosão na pequena região do anodo.

Pesquisadores têm observado oscilações da corrente anódica das curvas de polarização a um potencial constante e abaixo do potencial de pite ( $E_{pite}$  – Figura 6), para diferentes metais e ligas em solução contendo cloretos. As oscilações têm sido explicadas pela consecutiva

formação e repassivação de pites microscópicos, chamados de pites metaestáveis, que crescem e repassivam em poucos segundos.

Quando os pites metaestáveis ocorrem, a corrente aumenta, é quando os pites nucleiam e começam a crescer e depois diminui após um curto tempo. Assim, o potencial de pite,  $E_{\text{pite}}$ , é o valor no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial.<sup>60</sup> A densidade de corrente ( $I_{\text{pass}}$ ) do pite metaestável tende a aumentar com o aumento do potencial.<sup>58,61</sup>

### 3.6.2 Corrosão do Titânio

Segundo Bronzino,<sup>1</sup> o titânio forma uma camada passiva na sua superfície em condições fisiológicas, os implantes de titânio permanecem praticamente inalterados à corrosão. A elevada resistência à corrosão se deve a formação de uma película passiva de  $\text{TiO}_2$  na sua superfície.

Robin,<sup>62</sup> estudou o comportamento eletroquímico do Ti c.p. de grau 1 e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-xNb-13Zr (em que  $x=5, 13$  e  $20$  % em peso de Nb) em solução de Ringer (solução fisiológica) a  $37 \pm 2^\circ\text{C}$ . Notou-se que o Ti c.p. e suas ligas eram passivo nessa solução. Após o potencial de corrosão, a densidade de corrente aumenta com o potencial. À medida que o potencial foi aumentando houve formação de uma camada passiva estável e a densidade de corrente permaneceu baixa e constante (Figura 7).<sup>62</sup>

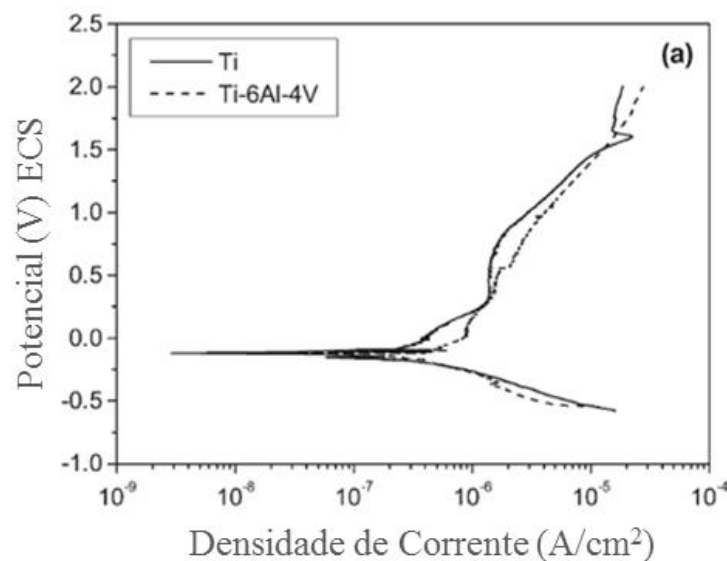


Figura 7 - Curva de polarização do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em solução de Ringer a  $37^\circ\text{C}$ .

Fonte: ROBIN (2008, p. 931)

Para Sasikumar,<sup>63</sup> o Ti c.p. exibiu um valor de densidade de corrente constante após o potencial de corrosão indicando a formação de película passiva compacta sobre a superfície do metal. Sasikumar estudou também o comportamento eletroquímico do Ti recoberto de hidroxiapatita carbonatada em solução de SBF a 37°C. Observou-se um aumento do potencial de corrosão e uma diminuição da densidade de corrente para essa condição, sendo atribuídas as alterações na natureza da superfície da película formada devido aos íons presentes de Ca e P.

Mariano,<sup>64</sup> observou o comportamento do Ti c.p. sem e com recobrimento de hidroxiapatita carbonatada em solução de SBF a 25°C, em que ambos apresentaram uma região passiva com baixa densidade de corrente, caracterizando a formação de uma película protetora na superfície do substrato. A densidade de corrente foi menor para o Ti c.p. sem recobrimento, indicando a formação de uma película passiva mais resistente à corrosão do que com a camada de recobrimento de hidroxiapatita depositada.

Já Mittal,<sup>65</sup> relatou que o titânio com recobrimento de hidroxiapatita pelo método de *Plasma Spray* apresentou maior potencial de corrosão e menor densidade de corrente, quando comparado ao titânio sem recobrimento, sugerindo que o recobrimento produziu uma melhor resistência à corrosão ao comparar com o titânio sem recobrimento.

### 3.6.3 Corrosão do Aço Inoxidável Austenítico

Os implantes de aço inoxidáveis austenítico apresentam resistência à corrosão devido à adição de cromo em sua composição química. Sobre a superfície desse metal à formação de uma fina película quimicamente estável de óxido de cromo. Em termos de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos são inferiores em relação ao titânio e suas ligas. No entanto, o aço inoxidável austenítico ainda é o mais usado em implantes, devido seu custo ser bem menor.<sup>1,17,66</sup>

Sinha,<sup>66</sup> estudou o aço inoxidável austenítico 316L e 316 LVM (liga de baixo carbono fundido a vácuo) em duas soluções de plasma sanguíneo, de Hanks e Ringer. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos por Sinha,<sup>66</sup> cujo “I” no eixo x corresponde a densidade de corrente e no eixo y, E e SCE representa Potencial e Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), respectivamente. Para ambas as condições, as curvas de polarização apresentaram o mesmo perfil, uma região catódica e outra anódica. Na região anódica é observado uma região passiva, caracterizado pela baixa e constante densidade de corrente, devido a formação do óxido. Na

região passiva em um potencial mais alto é observada uma oscilação da densidade de corrente, que foi atribuído à formação de um pite. Depois da quebra da camada passiva, há um aumento no potencial e na densidade de corrente.

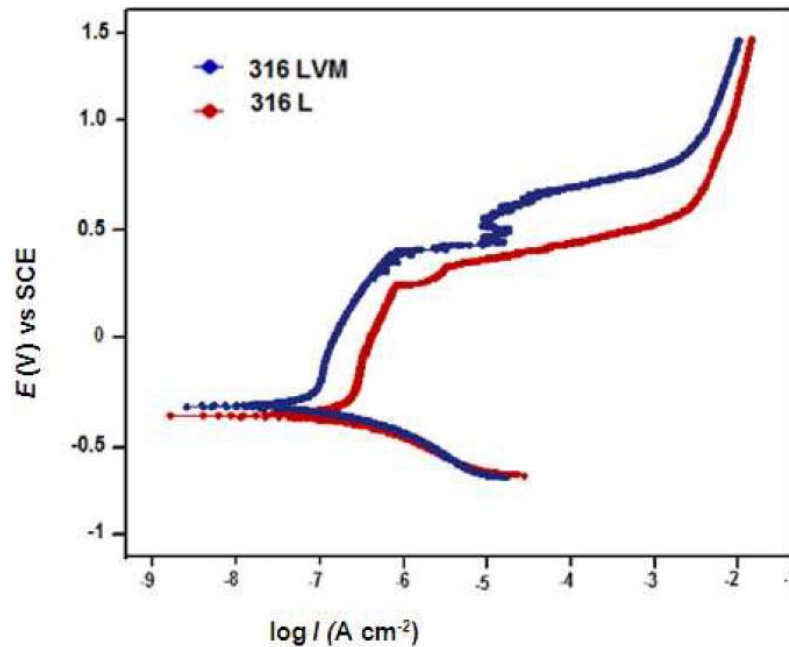


Figura 8 - Curva de polarização para aço inoxidável austenítico 316L e 316LVM em solução de Hanks a 37°C.

Fonte: SINHA (2012, p. 207)

Mittal,<sup>65</sup> relatou a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 316L sem e com recobrimento de hidroxiapatita pelo método de *Plasma Spray*. O aço inoxidável austenítico 316L com recobrimento de hidroxiapatita apresentou maior potencial de corrosão e menor densidade de corrente, sugerindo que o recobrimento produziu uma melhor resistência à corrosão ao substrato.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do recobrimento pelo método biomimético foram feitos para o Ti c.p. e o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Inicialmente foram preparados os corpos de prova do Ti c.p. e do aço inoxidável AISI 316 L para análise microestrutural, em seguida, foi feito o recobrimento com a solução de SBF (*Simulated Body Fluid*). Após o processo de recobrimento, as amostras foram submetidas à caracterização microestrutural, ao ensaio de bioatividade e de corrosão. A Figura 9 apresenta o fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

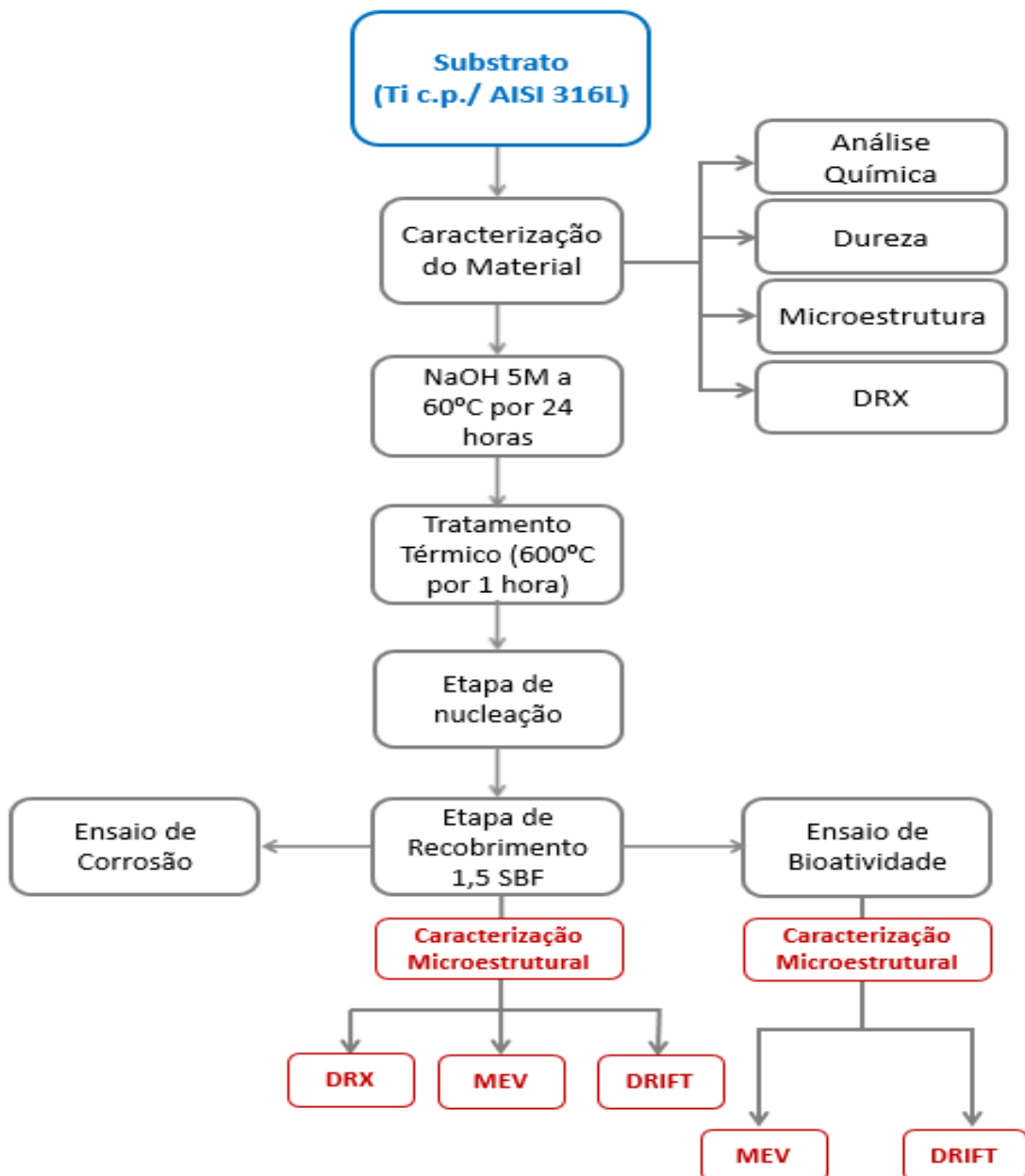


Figura 9 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

## 4.1 MATERIAIS

Para este estudo foram utilizadas amostras de titânio comercialmente puro na forma de discos com 8 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. O aço inoxidável austenítico AISI 316L também estava na forma cilíndrica com 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE DUREZA DO TITÂNIO E DO AÇO INOXIDÁVEL

### 4.2.1 Análise Química

A determinação da composição química das amostras foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) da marca Varian.

### 4.2.2 Medidas de Dureza

As medidas de dureza do titânio e do aço inoxidável foram feitas no Durômetro, marca Pantec, modelo RASN RS E RB da UNIFAL-MG Poços de Caldas. Foi usado um penetrador cone 120° para o titânio aplicando uma força de 150 Kgf e para o aço inoxidável, utilizou-se um penetrador de esfera com 1/16" de diâmetro e 100 Kgf de carga.

### 4.2.3 Microscopia Ótica

As amostras de titânio e aço inoxidável foram preparadas segundo a norma ASTM E3-95,<sup>67</sup> sendo embutidas em baquelite, lixadas, polidas e atacadas quimicamente para revelar a microestrutura. Nas amostras de titânio empregou-se a solução de Kroll (5% de ácido nítrico,

10% de ácido fluorídrico e 85% em volume de água destilada), enquanto que para o aço inoxidável foi usada solução de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3). As amostras foram observadas no microscópio ótico acoplado ao analisador de imagens, marca Zeiss, modelo AxioVision 4.8.2 SP1, da UNIFAL-MG Poços de Caldas, com objetivo de caracterizar a microestrutura, a forma e a homogeneidade da distribuição dos grãos, além da detecção de falhas.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura permite realizar a análise microestrutural de um material e entender as correlações entre microestrutura-defeitos-propriedades, além de prever as propriedades do material quando as correlações são estabelecidas. O microscópio eletrônico de varredura geralmente é acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), que permite a determinação dos elementos de cálcio, fósforo e oxigênio constituintes da hidroxiapatita. No presente trabalho, a Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Microscópio marca FEI, modelo Inspect 550, acoplado a um detector de EDS da marca EDAX, modelo Apollo X, da UFSCar- São Carlos. As amostras foram fixadas com uma fita de carbono.

#### 4.2.5 Difração de Raios X

A Difração de Raios X é uma técnica usada para obter características importantes sobre a estrutura de materiais. Isto se deve a ordenação dos átomos em planos cristalinos na maior parte dos sólidos. Ao incidir um feixe de raios X sobre o sólido, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

Através da difração de raios X, é possível a identificação das fases cristalográficas no material e a determinação dos parâmetros da célula unitária da fase ou fases presentes. Neste trabalho é importante a determinação da fase da hidroxiapatita formada durante o recobrimento.

As análises foram feitas no difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV na UNIFAL-MG em Alfenas e no difratômetro de marca RIGAKU, modelo Gergerflex, da

UFSCar em São Carlos. As análises foram realizadas com radiação Cu K $\alpha$ , em uma faixa de 2 $\theta$  de 10 ° a 90°, com passo de 0,02° por 2 s/passos.

#### 4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa

O Infravermelho é uma técnica muito utilizada para a determinação de grupos funcionais de um dado material. Isto é possível, pois cada grupo fornece bandas de absorção em frequência característica de radiação, na região do infravermelho. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância difusa (DRIFT) possui uma grande vantagem devido a sua habilidade em analisar recobrimentos.

O uso da Espectroscopia no Infravermelho permite avaliar nos recobrimentos de apatitas, possíveis bandas de absorções para os grupos fosfato PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e hidroxilas OH<sup>-</sup>, o que permite acompanhar o desenvolvimento da camada de hidroxiapatita carbonatada sobre o metal.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, do Laboratório de Materiais Vítreos - LAMAV - Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa - UFSCar.

Para a interpretação das bandas de absorção obtidas para os grupos presentes nos recobrimentos de apatitas, utilizou-se dados da literatura,<sup>14,48,68,69</sup> os quais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Bandas de absorção do espectro de Infravermelho (DRIFT) para apatitas.

(continua)

Banda de Absorção	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Química
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1200-1000	Estiramento assimétrico do fosfato
	960-950	Estiramento simétrico do fosfato
	570-560	Vibração da ligação assimétrica do fosfato
OH <sup>-</sup>	3670-3570	Vibração de estiramento do íon OH <sup>-</sup>
	630	
OH(H <sub>2</sub> O)	3000-3700	Deformação da ligação H <sub>2</sub> O (água absorvida nas amostras)
	1600-1650	



Tabela 3 - Bandas de absorção do espectro de Infravermelho (DRIFT) para apatitas.

(conclusão)

Banda de Absorção	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação Química
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> do tipo A	1450, 1514	Estiramento assimétrico da ligação do carbonato
	880	Vibração da ligação fora do plano do carbonato
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> do tipo B	1412, 1465	Estiramento assimétrico da ligação do carbonato
	870	Vibração da ligação fora do plano do carbonato

Fonte: LAFRON et al. (2008)

BARRÈRE et al. (2001)

SLÓARCZYK et al. (2005)

SANTOS et al. (2005)

#### 4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO

As soluções empregadas para o recobrimento foram SBF (solução sintética que simula o plasma sanguíneo), 1,5 SBF (mesma solução 50% mais concentrada) e SS (solução de silicato de sódio), cujas concentrações estão descritas na Tabela 4.<sup>11,70</sup> As soluções de SBF e 1,5 SBF foram preparadas dissolvendo-se quantidades pré-determinadas de NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tris(hidroximetil) aminometano ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>) em água destilada e deionizada. Já para a solução de silicato de sódio (SS) foi utilizado (Na<sub>2</sub>O).SiO<sub>2</sub> de grau analítico.

Tabela 4 - Concentrações iônicas das soluções empregadas (mmol.dm<sup>-3</sup>).

Condições	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>SBF</b>	142,0	5,0	2,5	1,5	4,2	147,8	1,0	0,50	-
<b>1,5 SBF</b>	213,0	7,5	3,8	2,3	6,3	221,7	1,5	0,75	-
<b>SS</b>	2,0	-	-	-	-	1,0	-	-	3,6
<b>Plasma</b>	142,0	5,0	2,5	1,5	27,0	103,0	1,0	0,50	-

Fonte: GUASTALDI et al. (2010)

ISO (2012)

A Tabela 5 apresenta os reagentes empregados no recobrimento da HAC.<sup>70</sup> O pH das soluções foi ajustado para 7,40 a 36,5°C com HCl 0,1M e tris (hidroximetil) aminometano ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>) 0,05M, as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas na geladeira.

Tabela 5 - Reagentes empregados no recobrimento da HAC.

Reagentes	SBF	1,5 SBF	SS
NaCl	8,035 g	12,053 g	-
NaHCO <sub>3</sub>	0,355 g	0,533 g	-
KCl	0,225 g	0,338 g	-
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,176 g	0,264 g	-
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,311 g	0,467 g	-
HCl 1,0M	39,0 mL	58,5 mL	-
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,386 g	0,579 g	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072 g	0,108 g	-
Tris*	6,118 g	9,177 g	-
HCl 1,0M	0 a 5 mL	0 a 7,5 mL	-
(Na <sub>2</sub> O).SiO <sub>2</sub>	-	-	0,276 g

Fonte: ISO (2012)

Nota: \* Modificado

#### 4.4 RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, as amostras foram lixadas com 180 mesh, de modo a promover uma superfície rugosa, proporcionando o aumento da área específica e da energia superficial. Segundo Vercik,<sup>42</sup> esta característica é necessária para favorecer a precipitação de apatitas. Assim os substratos foram lavados com detergente, enxaguados com água destilada. Em seguida, as amostras foram lavadas com álcool, acetona e água destilada em banho ultrassônico e secas à temperatura ambiente.

Após essa limpeza, todos os substratos foram imersos em solução aquosa de NaOH 5M a 60°C e mantidos nesta condição por 24 horas, a fim de produzir sítios ativos sobre a superfície do metal para favorecer a precipitação da hidroxiapatita.<sup>32,42,46,50</sup> Terminado o tratamento alcalino, os substratos foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente. Em seguida, foram tratados termicamente a 600°C por uma hora em forno, segundo Lin<sup>50</sup> essa temperatura é considerada ideal para eliminar a fase hidratada e formar uma camada estável.

As amostras foram submetidas à etapa de nucleação, imersas em solução de silicato de sódio a 36,5°C por sete dias.<sup>32,44</sup> Essa solução substitui o vidro bioativo G usado por Abe e seus colaboradores<sup>41</sup> para aumentar a nucleação das apatitas através de grupos Si-OH formados.

Terminada a etapa de nucleação, as amostras foram imersas em solução de 1,5 SBF a 36,5°C por sete dias (Figura 10), para o processo de deposição de apatitas através do método biomimético que possibilita uma nucleação mais lenta e organizada da apatita a ser depositada.

A solução foi trocada a cada 48 horas, a fim de favorecer as condições de supersaturação da solução e induzir a formação do recobrimento.<sup>13</sup>

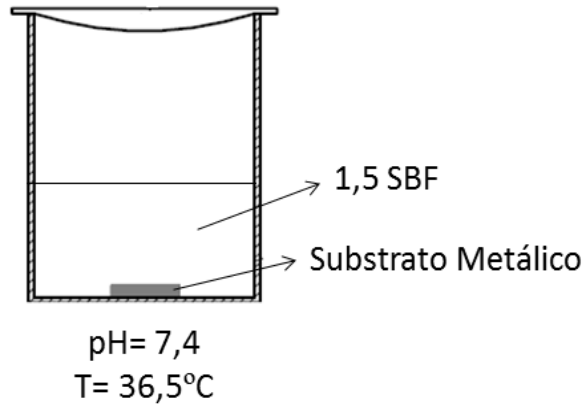


Figura 10 - Sistema montado para imersão do substrato na solução de 1,5 SBF.

#### 4.5 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

Este ensaio foi feito segundo a norma ISO 23317:2012,<sup>70</sup> a qual descreve o método para detecção de apatita formada sobre uma superfície de um material em fluido corporal simulado (SBF).

Após a etapa de recobrimento dos substratos de titânio e aço inoxidável, os mesmos foram colocados em incubadora a 36,5°C e imersos em solução de SBF por períodos de 1, 2, 3 e 4 semanas. Segundo a norma,<sup>70</sup> materiais de ligação óssea costumam formar apatita em suas superfícies em até 4 semanas.

Ao final de cada período, as amostras foram retiradas dos recipientes em questão, lavadas com água destilada e secas em dessecador.

Além de realizar o ensaio de bioatividade para os substratos recobertos com hidroxiapatita, foi feito também o ensaio no titânio e no aço inoxidável austenítico sem nenhum recobrimento, a fim de avaliar a bioatividade destes materiais sem receber nenhum recobrimento ou tratamento prévio.

#### 4.6 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Após o recobrimento com 1,5 SBF, as amostras foram submetidas aos ensaios de corrosão eletroquímica. Foi realizado o ensaio para as amostras sem recobrimento para confrontar os resultados. Essa análise é importante para avaliar o processo de corrosão e liberação de substâncias no organismo, causando reações adversas ao corpo humano.

Os ensaios de polarização foram realizados com o auxílio de um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 1.8 do mesmo fabricante, conforme mostra a Figura 11a. No ensaio foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 11b) constituída por um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (ECS), um contra-eletródo de platina e o eletrodo de trabalho, cujas amostras foram fixadas em um suporte (Figura 12) com 0,12 cm<sup>2</sup> de área exposta. A solução eletrolítica usada foi a solução de SBF com pH de 7,4, nas temperaturas de 25°C (temperatura ambiente) e 36,5°C (temperatura corpórea).

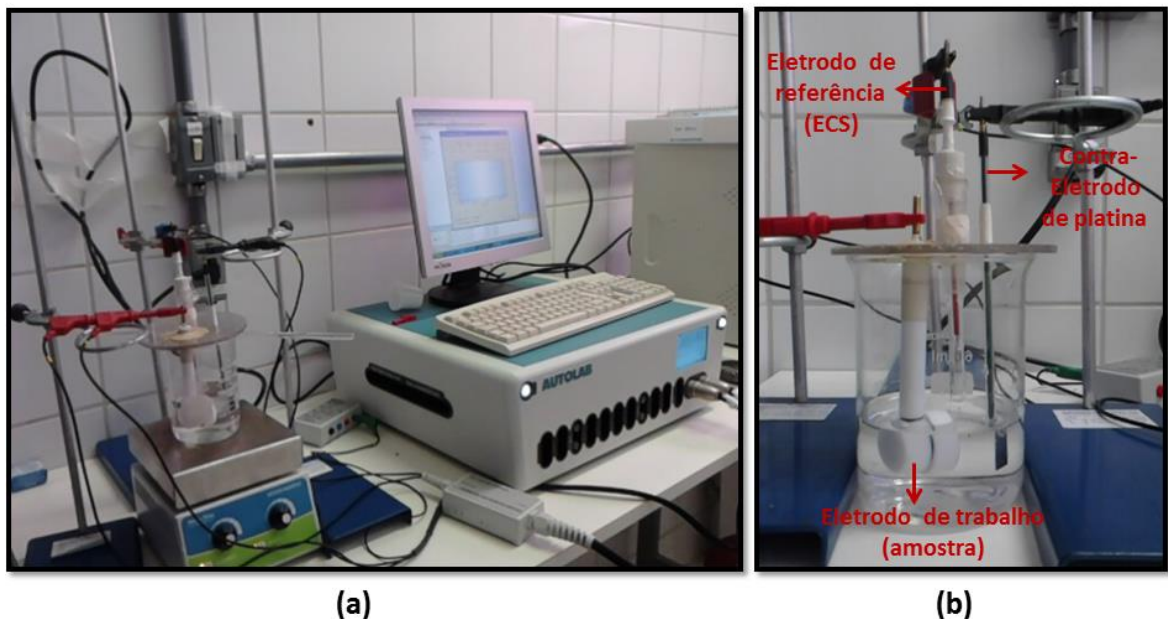


Figura 11 - (a) Sistema eletroquímico para a obtenção das curvas de polarização anódica (b) célula eletroquímica.



Figura 12 - Suporte de amostra usado como eletrodo de trabalho para ensaio.

Iniciou-se o ensaio de corrosão com o potencial de circuito aberto em função do tempo, cujos eletrodos permaneciam em solução eletrolítica durante 1 hora. Caso a variação do potencial se tornasse desprezível antes de completar o tempo estabelecido, o ensaio de polarização era iniciado, pois indicava estabilização do potencial. Foram realizadas três réplicas do ensaio para cada condição.

As curvas de polarização foram medidas com uma velocidade de varredura de potencial de 0,001 V/s, a partir de -1 V (ECS) a 2V (ECS).

A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente ( $I$ ).

#### 4.6.1 Método de extrapolação de Tafel

Informações quantitativas do processo de corrosão podem ser obtidas com o método de extrapolação de Tafel (“método de inserção”), através das conhecidas curvas de Tafel, como ilustra a Figura 13.<sup>71</sup> A representação gráfica da lei de Tafel<sup>52</sup> é feita numa curva de polarização de potencial *versus* log da densidade de corrente. A extrapolação dos referidos ramos, que culmina com sua interseção, gera um par de valores coordenados, os quais são: o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) do sistema.

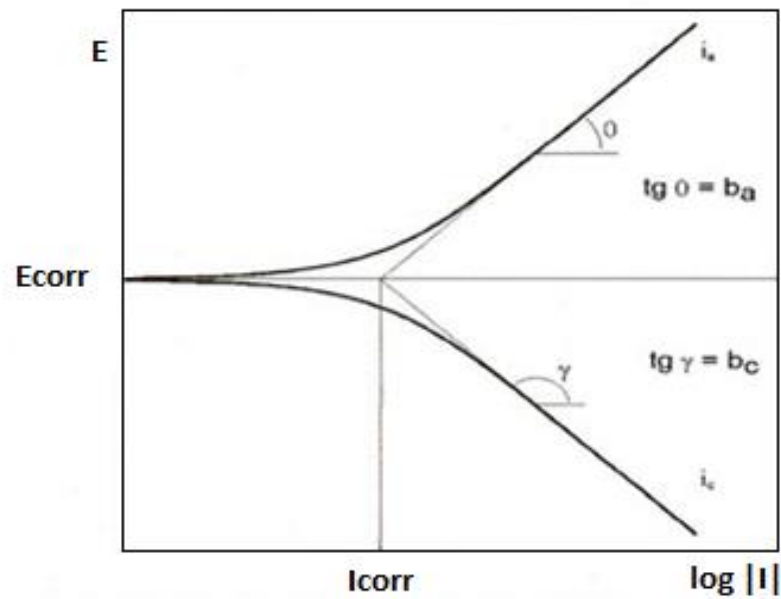


Figura 13 - Curvas de polarização potenciadinâmica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).  
Fonte: Adaptado de MENUCCI (2006, p. 34)

#### 4.6.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

É uma técnica simples determinada pela diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, quando o metal é imerso em uma solução eletrolítica, em função do tempo.

No início da indução, a interface metal/solução é caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas, que com o tempo ocorrem processos de transferência de cargas, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no meio, de forma que célula é estabilizada a essas condições.<sup>72</sup>

Segundo Sinha,<sup>66</sup> o potencial de circuito aberto é uma maneira simples para estudar a formação do filme e passivação de implantes/ligas em uma solução. Um aumento de potencial na direção positiva indica a formação de uma película passiva e um potencial constante indica que a película se mantém intacta e protetora. Uma queda de potencial no sentido negativo indica quebra do filme, a dissolução do filme, ou não há a formação da película.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

#### 5.1.1 Composição Química

Na Tabela 6 estão apresentados os valores para composição química do titânio – Ti c.p. – segundo a norma ASTM F67-06<sup>24</sup> e o utilizado neste trabalho. A composição química do Ti c.p. está de acordo com as especificações da norma e equivale ao Ti c.p. de Grau 1. Os valores para composição química do aço inoxidável AISI 316L utilizado neste trabalho e segundo a norma ASTM F139-12<sup>30</sup> estão descritos na Tabela 7. A composição química do aço inoxidável AISI 316L está de acordo com as especificações da norma. Ambos os substratos podem ser empregados como biomateriais.

Tabela 6 - Composição química do Ti c.p. em % peso.

Amostra	N	C	H	Fe	O	Ti
ASTM F67-06 <sup>24</sup>	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	balanço
	máx	máx	máx	máx	Máx	
Ti c.p. utilizado	0,006	0,09	0,013	0,11	0,14	balanço

Tabela 7 - Composição química do aço inoxidável AISI 316L em % peso.

Amostra	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
ASTM F139-12 <sup>30</sup>	0,03	2,00	0,03	0,03	0,75	17,00	12,00	2,00 a
	max	max	max	max	max	a	a	4,00
						20,00	14,00	
316L utilizado	0,01	1,68	-	-	0,18	17,5	14,5	2,5

#### 5.1.2 Medidas de Dureza

A Tabela 8 apresenta os valores médios de dureza para o titânio e o aço inoxidável. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura,<sup>1,73</sup> para uso como biomateriais.

Tabela 8 - Valores de dureza medidos e relatados na literatura para o Ti c.p. e aço inoxidável AISI 316L.

Amostra	Dureza	Valor da literatura
Ti c.p.	34,4 ± 1,5 (HR C)	33,2 (HR C) <sup>73</sup>
Aço inoxidável AISI 316L	90,5 ± 6,6 (HR B)	95 (HR B) <sup>1</sup>

### 5.1.3 Caracterização Microestrutural

As micrografias obtidas pelo analisador de imagens das amostras do titânio puro e do aço inoxidável austenítico AISI 316L usados no trabalho estão apresentadas na Figura 14.

A Figura 14a apresenta a microestrutura do Ti c.p., observa-se que os grãos apresentam morfologia homogênea com estrutura granular equiaxial e os grãos estão bem distribuídos ao longo da matriz, característica da fase  $\alpha$  deste material. Essa fase pode ser confirmada através dos picos do difratograma (Figura 15a).

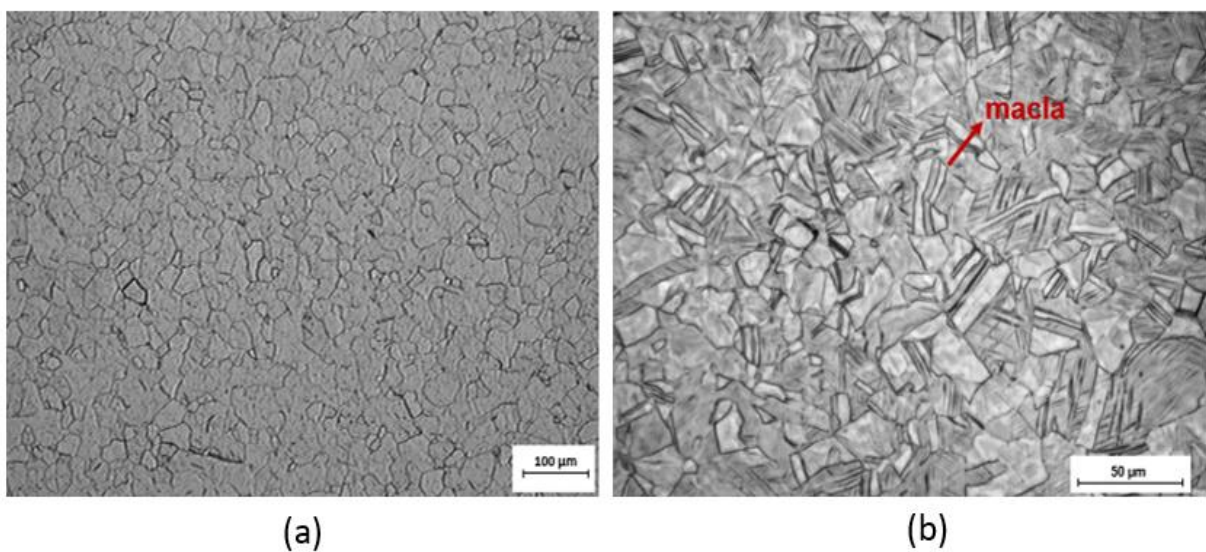


Figura 14 - Microestrutura das amostras: (a) Ti c.p. com aumento de 100x; (b) aço inoxidável austenítico AISI 316L com aumento de 400x.

A Figura 14b apresenta a microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L, observa-se que os grãos equiaxiais estão distribuídos homogeneamente ao longo da matriz com a presença de maclas. A fase austenita ( $\gamma$ -Fe) pode ser observada também pelo difratograma (Figura 15b).



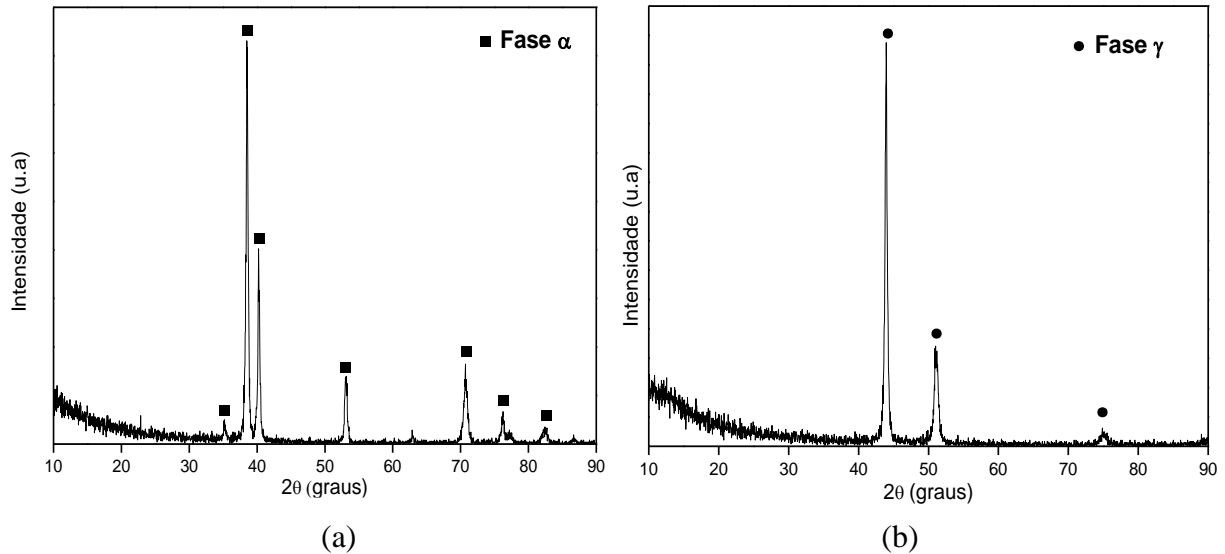


Figura 15 - Difratoograma das amostras. (a) do Ti c.p.; (b) aço inoxidável austenítico AISI 316L.

## 5.2 TRATAMENTO ÁLCALI-TÉRMICO

O tratamento com NaOH é necessário para ambos os metais, devido a formação de uma camada protetora sobre a superfície do metal. Essa camada é muito estável e torna o metal pouco reativo à deposição de apatitas. Sobre a superfície do titânio é formado espontaneamente o óxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , que influencia na deposição das apatitas, como relatado por Aparecida<sup>13</sup> e Vercik.<sup>42</sup> Do mesmo modo, é formado na superfície do aço inoxidável uma camada passivadora de óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que dificulta a precipitação das apatitas, como observado por Boschi<sup>32</sup> e Lin.<sup>50</sup>

Para o titânio, o tratamento alcalino promove a reação entre o  $\text{TiO}_2$  com NaOH formando um hidrogel de titanato. Durante o tratamento térmico ( $600^\circ\text{C}$  por uma hora), a camada hidrogel de titanato desidrata e estabiliza na forma de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ) parcialmente cristalizada.

Portanto, a imersão do substrato em uma solução de NaOH, possibilitará o aumento de sítios ativos sobre a superfície do Ti c.p..<sup>42</sup>

Na Figura 16a, observa-se uma distribuição homogênea sobre a superfície do Ti c.p. de estruturas semelhantes a agulhas. A Figura 16b, mostra a superfície com aumento maior, onde se observa uma estrutura com aparência de uma camada microporosa e algumas estruturas na forma de agulhas dispersas sobre essa camada, como observado por Vercik.<sup>42</sup> As Figuras 16c e

16d, mostram o EDS dos pontos A e B da Figura 16b, que confirmam a presença dos elementos Na e O provenientes do tratamento alcalino.

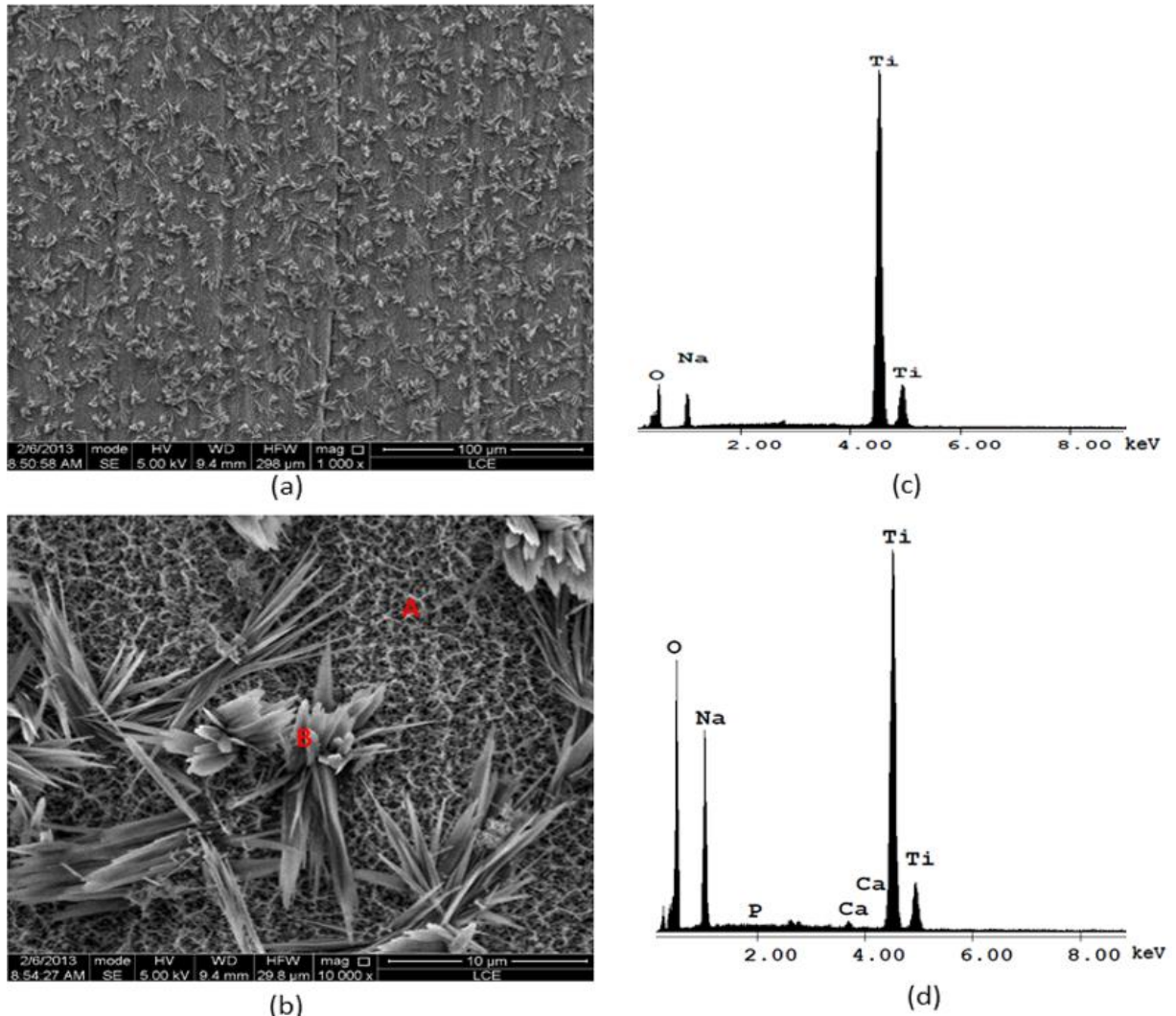


Figura 16 - Micrografia e EDS do Ti c.p. após tratamento alcalino com NaOH e tratamento térmico à 600°C, (a) visão geral com aumento de 1000x; (b) em detalhe com aumento de 10000x; (c) EDS do ponto A; (d) EDS do ponto B.

Na superfície do aço inoxidável austenítico AISI 316L, após tratamento com NaOH e tratamento térmico a 600°C por uma hora, não foi possível observar qualquer tipo de formação sobre a superfície do metal, conforme mostra a Figura 17, isso pode ser decorrente do fato que as condições empregadas no tratamento não foram adequadas para a formação do  $\text{Na}_4\text{CrO}_4$ .

Segundo Lin,<sup>50</sup> o tratamento álcali-térmico visa o desenvolvimento de uma camada estável de óxido de cromo de sódio ( $\text{Na}_4\text{CrO}_4$ ), para produzir um aumento na superfície de grupos hidroxil, que agem como pontos de nucleação. Lin<sup>50</sup> observou a formação de uma camada fina com estruturas na forma de prisma sobre a superfície do aço inoxidável austenítico.

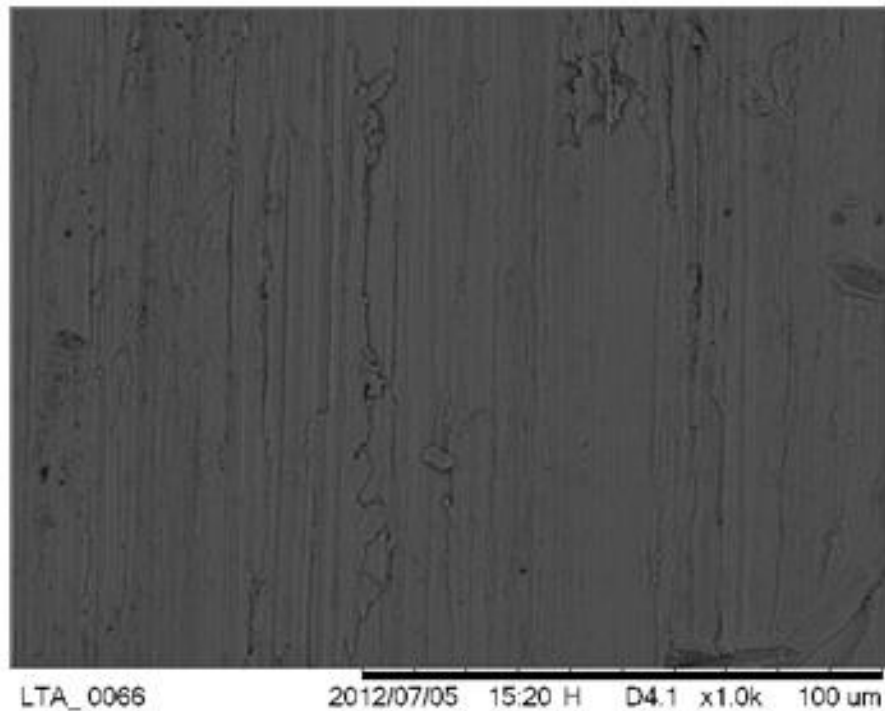


Figura 17 - Aço inoxidável austenítico AISI 316L após tratamento com NaOH à 600°C.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS

Após a imersão em 1,5 SBF por sete dias, foi realizado MEV para verificar a superfície do substrato. As Figuras 18a e 18b, mostram a superfície do Ti c.p. após recobrimento e observa-se a formação de uma camada homogênea de pequenos glóbulos compactos e sem porosidade, característica morfológica das camadas de hidroxiapatita carbonatada, conforme observado por Vercik.<sup>42</sup> Os glóbulos formados possuem diâmetro menor que 5  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 18c é observada a análise qualitativa EDS do ponto A, a qual é evidenciada a presença dos elementos de Ca, P e O.

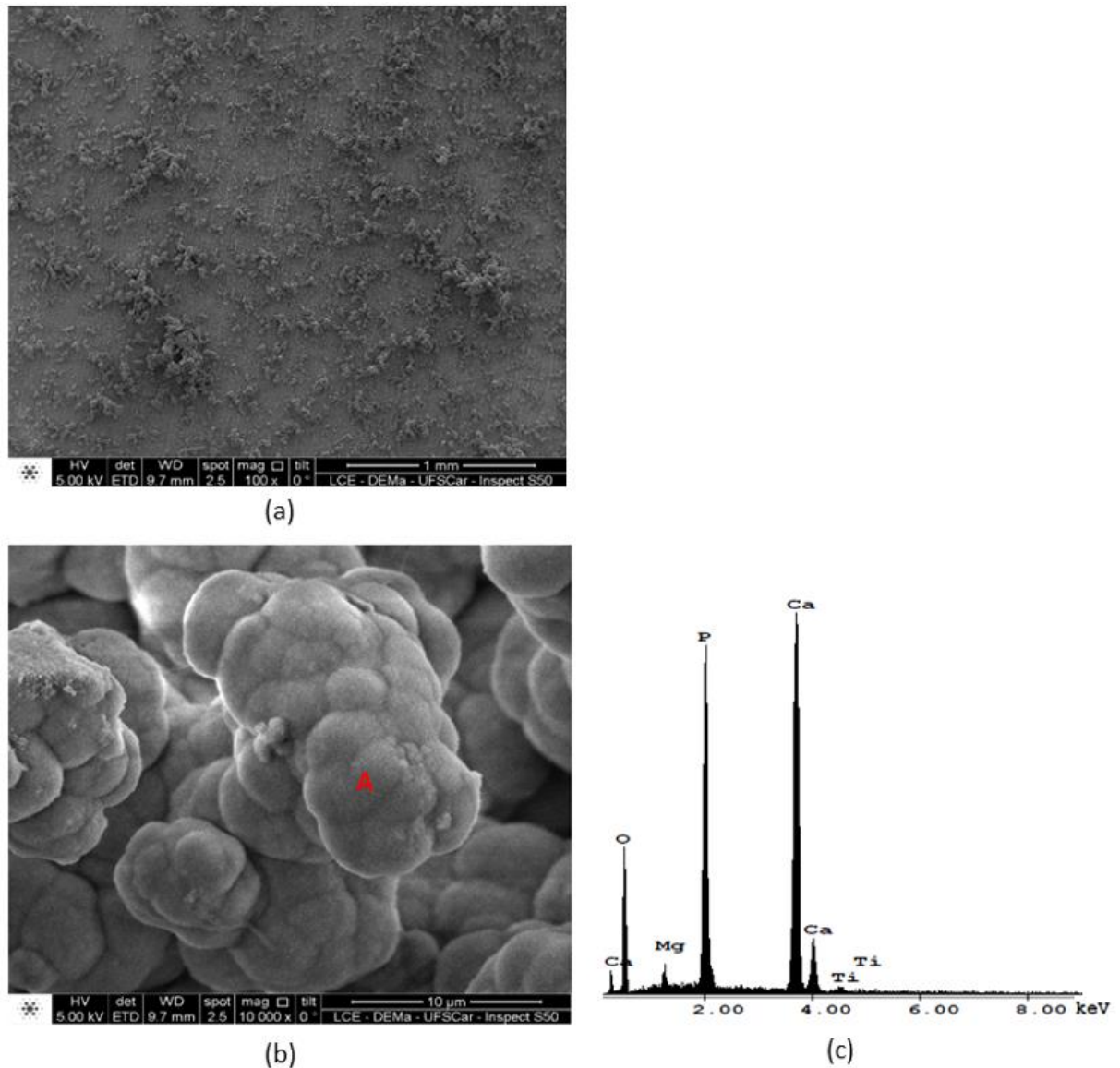


Figura 18 - Microscopia Eletrônica de Varredura do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF: (a) vista geral com aumento de 100x; (b) em detalhe com aumento de 10000x; (c) EDS do ponto A.

A Figura 19a mostra o recobrimento de HAC sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316L e observa-se que esse não é tão homogêneo como acontece no titânio. Observam-se pequenos glóbulos dispersos sobre a superfície, com diâmetro menor que 10  $\mu\text{m}$ . Na Figura 19b, o EDS no ponto A mostra a presença dos elementos Ca, P e O da hidroxiapatita carbonatada, enquanto que no ponto B, o EDS (Figura 19c) indica uma alta intensidade para o elemento cloro (Cl), possível contaminante do processo de recobrimento.

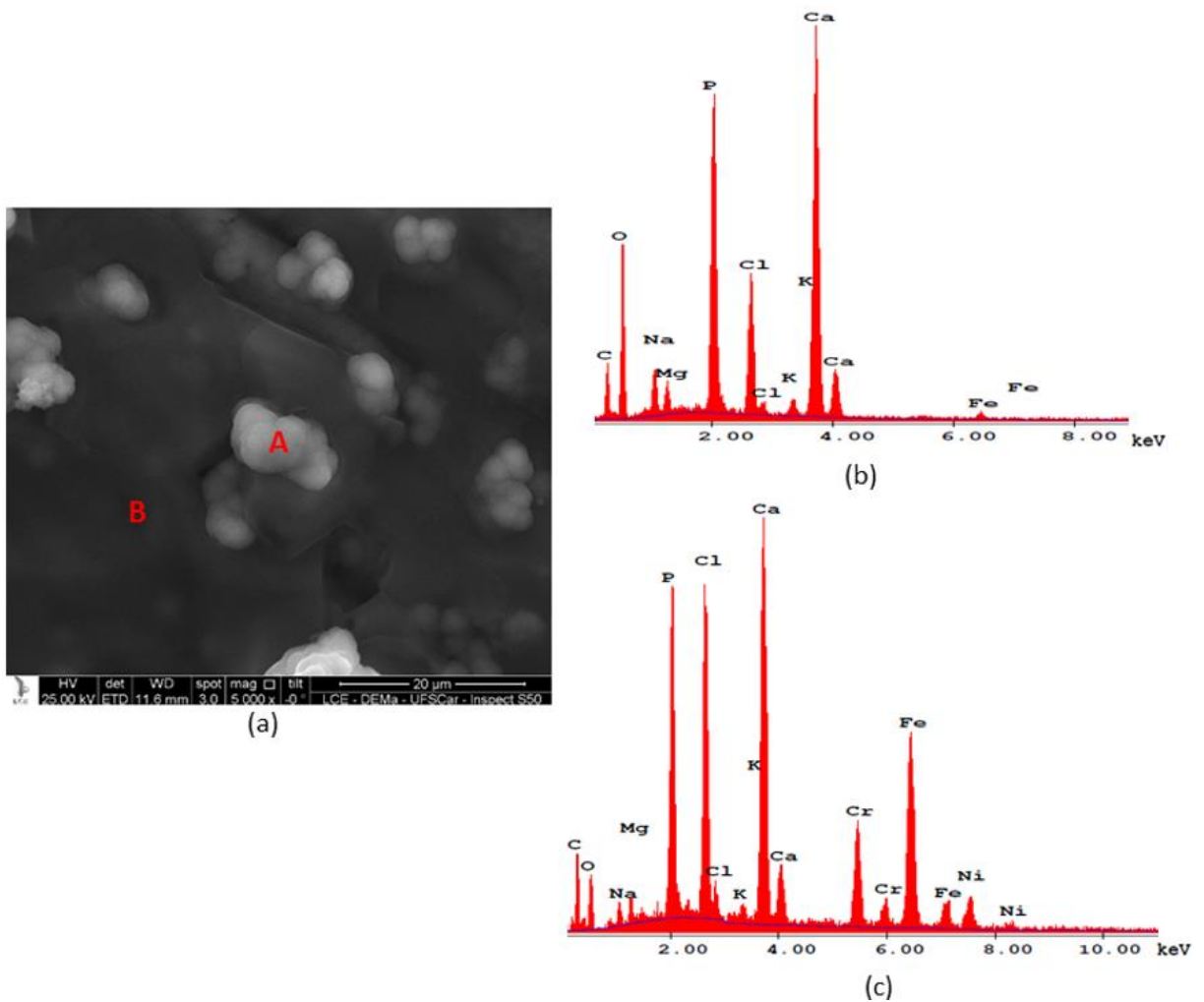


Figura 19 - (a) Micrografia por MEV do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF com aumento de 5000x; (b) EDS do ponto A; (c) EDS do ponto B.

Nas Figuras 20 e 21, estão representados os difratogramas do titânio e aço inoxidável respectivamente, após o recobrimento com 1,5 SBF, em que é possível observar a presença dos picos característicos da estrutura cristalina da HAC, após o recobrimento.

Na Figura 20, os picos definidos são referentes à estrutura cristalina hexagonal densamente agrupada da fase  $\alpha$  do Ti c.p. E a Figura 21, apresenta no difratograma os picos definidos referentes à estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da fase austenita, do aço inoxidável AISI 316L.

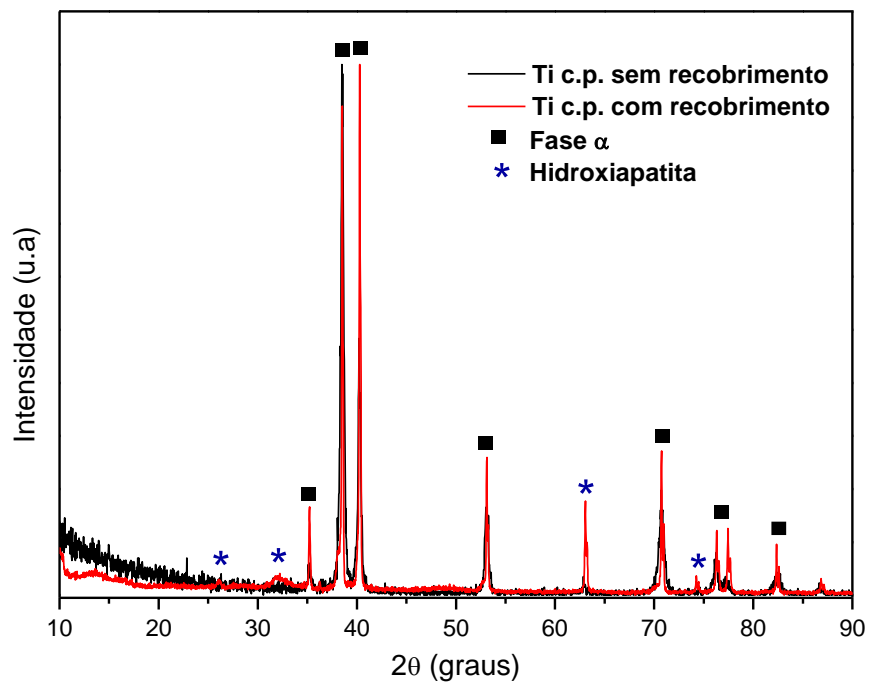


Figura 20 - Difratoograma do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF.

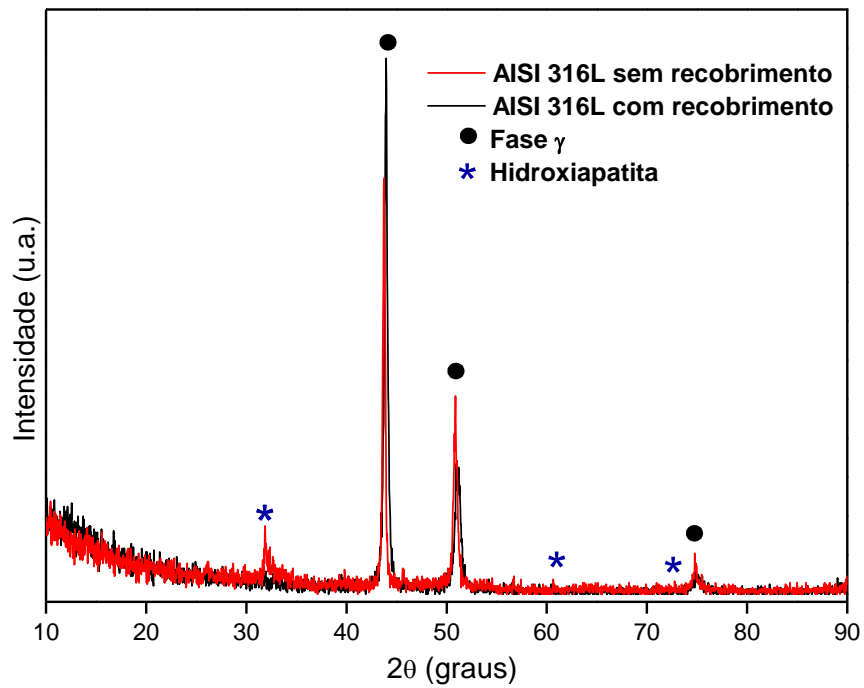


Figura 21 - Difratoograma do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF.

A hidroxiapatita possui bandas de absorção no infravermelho referentes às vibrações dos grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). A presença de bandas referentes às ligações de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) se deve a formação de uma hidroxiapatita carbonatada, como observado por Aparecida<sup>13</sup> e Almeida Filho.<sup>74</sup>

O espectro de infravermelho do Ti c.p. após o recobrimento com 1,5 SBF (Figura 22), confirmou os resultados obtidos por DRX com a identificação da hidroxiapatita, pois apresentou bandas características dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (560, 580, 993, 1100  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{OH}^-$  (620, 3500  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda em 1634  $\text{cm}^{-1}$  e a banda larga em 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$  são referentes às moléculas de águas incorporadas. Bandas de  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B apareceram em 803, 1417 e 1471  $\text{cm}^{-1}$  e do tipo A em 879 e 1494  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando assim uma hidroxiapatita carbonatada do tipo AB, como observado por Aparecida<sup>47</sup> e Barrère.<sup>48</sup>

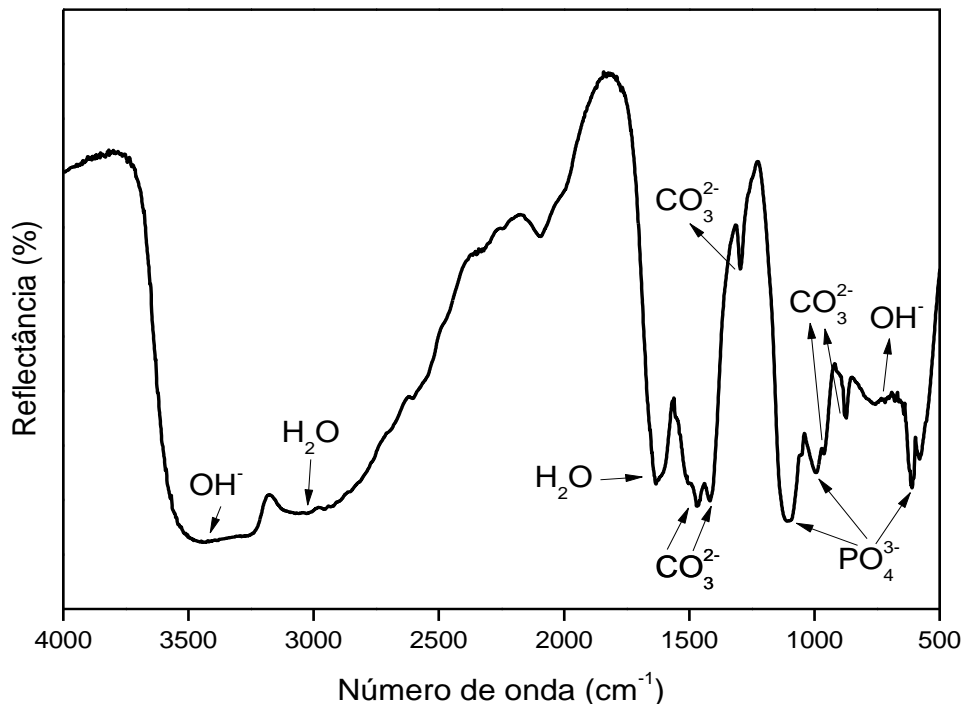


Figura 22 - Espectro de infravermelho do Ti c.p. após recobrimento com 1,5 SBF.

O recobrimento com 1,5 SBF sobre o aço inoxidável AISI 316L, apresentou o espectro de infravermelho (Figura 23) com bandas características dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (582, 950, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{OH}^-$  (650, 3450  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A (885, 1465  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B (865, 1412, 1470  $\text{cm}^{-1}$ ), caracterizando uma hidroxiapatita carbonatada do tipo AB, como observado por Chakraborty.<sup>33</sup> A banda em 1650  $\text{cm}^{-1}$  e a banda larga próximo de 2900-3200 $\text{cm}^{-1}$  são referentes às moléculas de águas incorporadas.

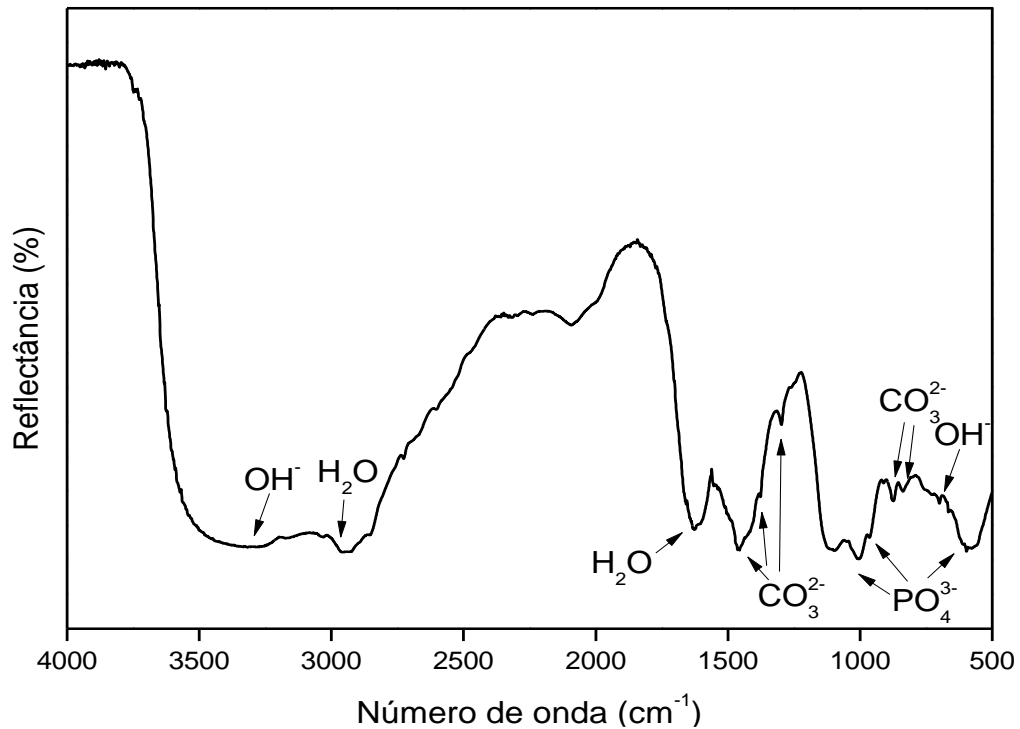


Figura 23 - Espectro de infravermelho do aço inoxidável AISI 316L após recobrimento com 1,5 SBF.

#### 5.4 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

A Figura 24 apresenta a mudança da superfície do titânio no decorrer das semanas do ensaio de bioatividade, após recobrimento com 1,5 SBF. Observa-se que nas quatro semanas (Figura 24a a 24d) há uma grande quantidade de glóbulos de hidroxiapatita carbonatada com diâmetro menor 3  $\mu\text{m}$ , porém a partir da segunda semana do ensaio de bioatividade é possível observar a formação de uma camada sobreposta de HAC, em que os glóbulos estão bem compactos. Assim, com o decorrer do tempo há um acréscimo na formação de HAC, isso sugere que quando o biomaterial for implantado no organismo facilitará a osseointegração.<sup>20</sup>



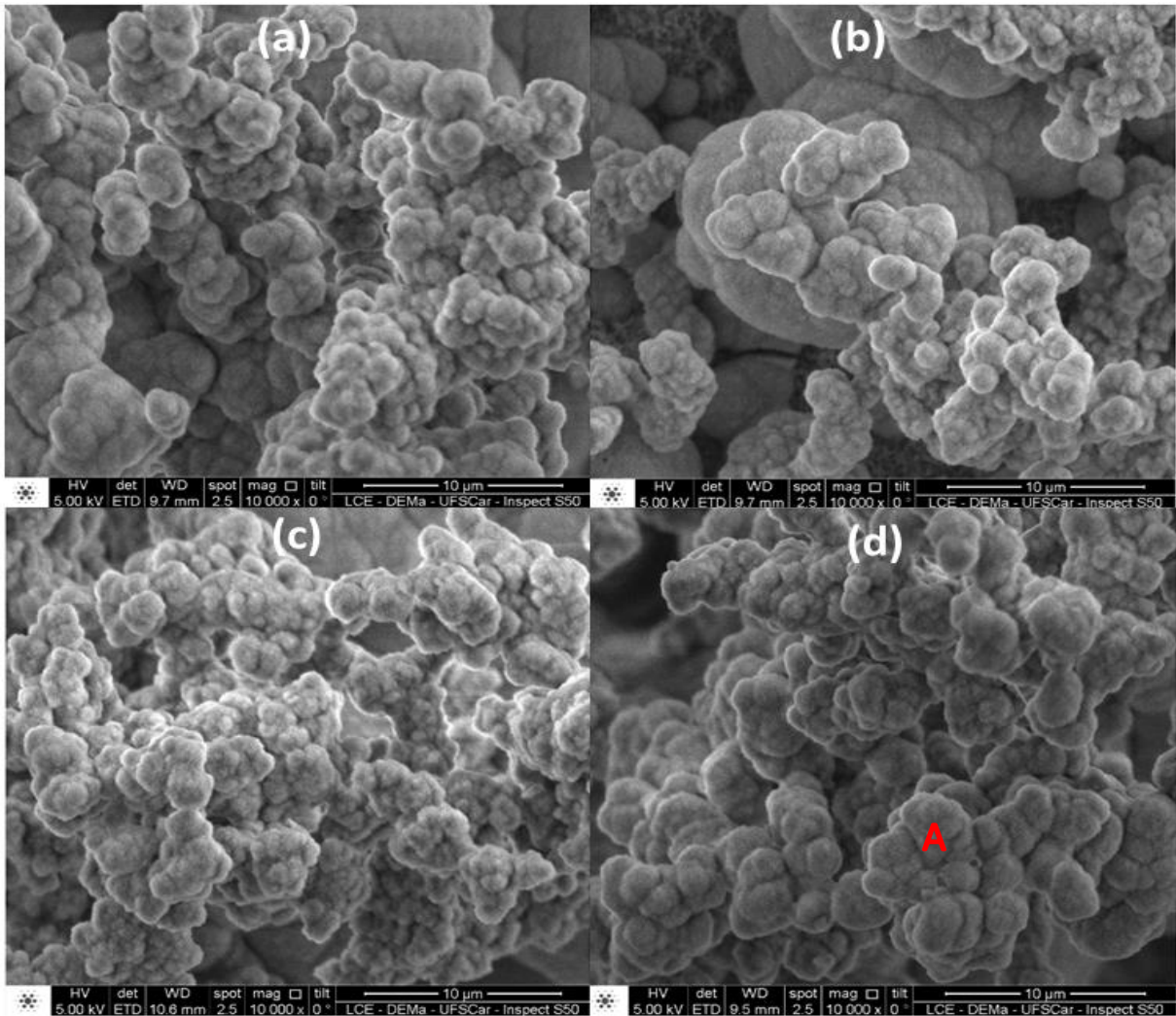


Figura 24 - Ensaio de Bioatividade do Ti recoberto com 1,5 SBF: (a) 1ª semana com aumento de 10000x, (b) 2ª semana com aumento de 10000x, (c) 3ª semana com aumento de 10000x, (d) 4ª semana com aumento de 10000x.

No EDS do ponto A da Figura 24d representado na Figura 25, pode-se observar a presença de hidroxiapatita carbonatada pelos picos dos elementos de Ca, P e O.

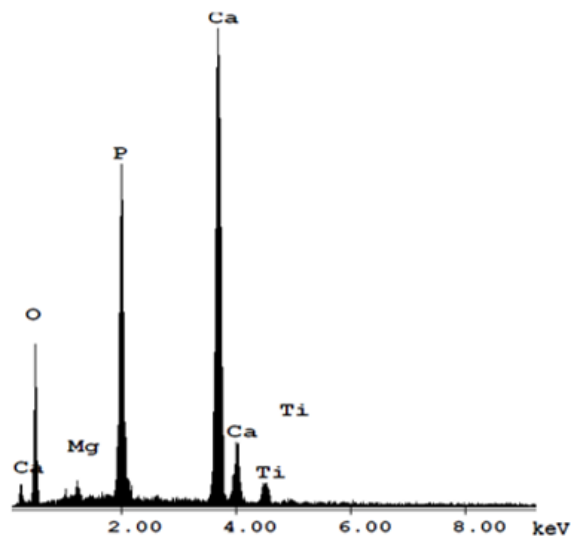


Figura 25 - EDS do ponto A (Figura 24d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do Ti com recobrimento de 1,5 SBF.

No ensaio de bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento, foi observado nas Figuras 26a e 26b que no decorrer das semanas houve a formação de pequenos glóbulos compactos característicos de hidroxiapatita. Nas primeiras semanas, ainda é possível ver a superfície do titânio e alguns aglomerados de hidroxiapatita carbonatada distribuídos sobre a superfície, o que não acontece na terceira semana, onde se observa que já há formação de uma segunda camada de HAC. Os glóbulos da primeira camada da Figura 26c apresentam poros entre eles, enquanto que na Figura 26d, esses glóbulos estão bem compactos. O EDS (Figura 27) correspondente ao ponto A da Figura 26d comprova a formação da camada de HAC, através dos elementos Ca, P e O dos aglomerados de glóbulos correspondentes a hidroxiapatita carbonatada.

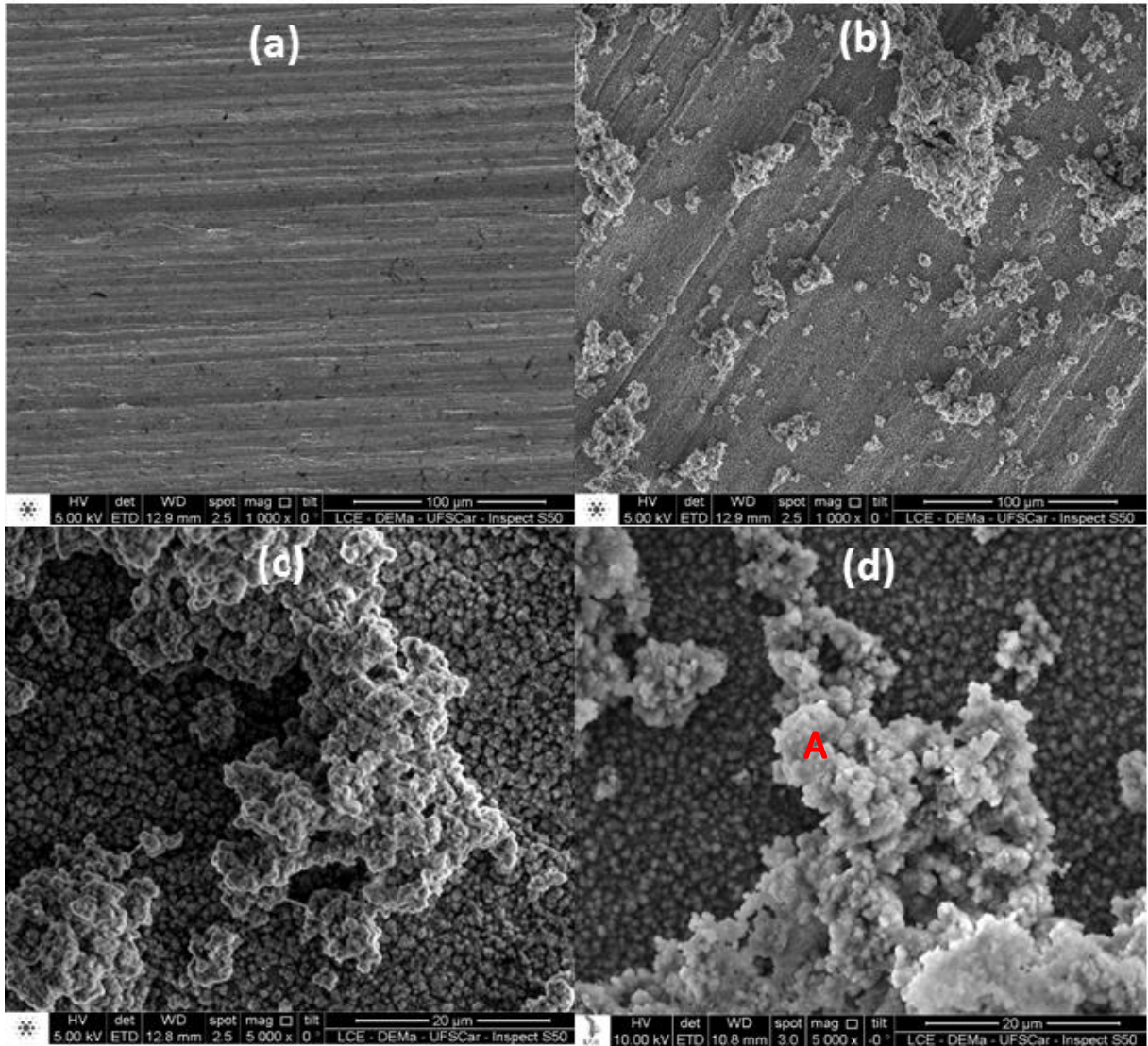


Figura 26 - Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento: (a) 1ª semana com aumento de 1000x, (b) 2ª semana com aumento de 1000x, (c) 3ª semana com aumento de 5000x, (d) 4ª semana com aumento de 5000x.

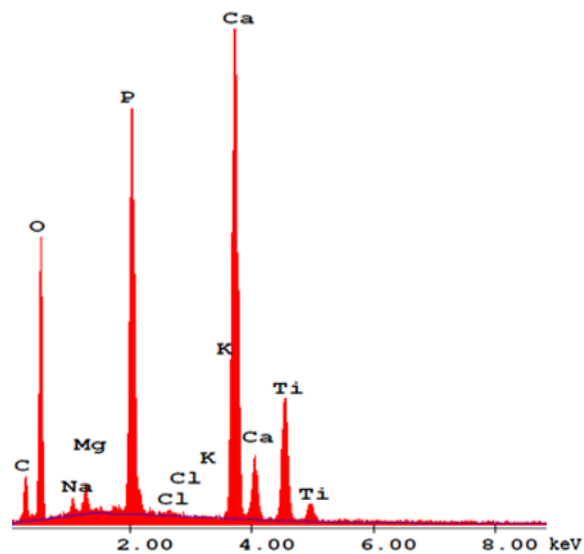


Figura 27 - EDS do ponto A (Figura 26d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento.



A Figura 28 apresenta a mudança da superfície do aço inoxidável AISI 316L com recobrimento 1,5 SBF no decorrer das semanas do ensaio de bioatividade. Observa-se na primeira semana (Figura 28a) a presença de pequenos glóbulos de HAC. Na segunda semana (Figura 28b) há um aumento na formação de glóbulos de hidroxiapatita carbonatada, porém é possível observar um espaçamento entre os aglomerados destes glóbulos, como observado por Habibovic.<sup>43</sup> Na Figura 28d, houve o crescimento dos glóbulos de hidroxiapatita carbonatada, sendo que os glóbulos estão mais compactos e o espaçamento entre eles é mínimo. A análise de EDS (Figura 29) confirma a presença dos elementos de Ca, P e O da HAC para o ponto A da Figura 28d.

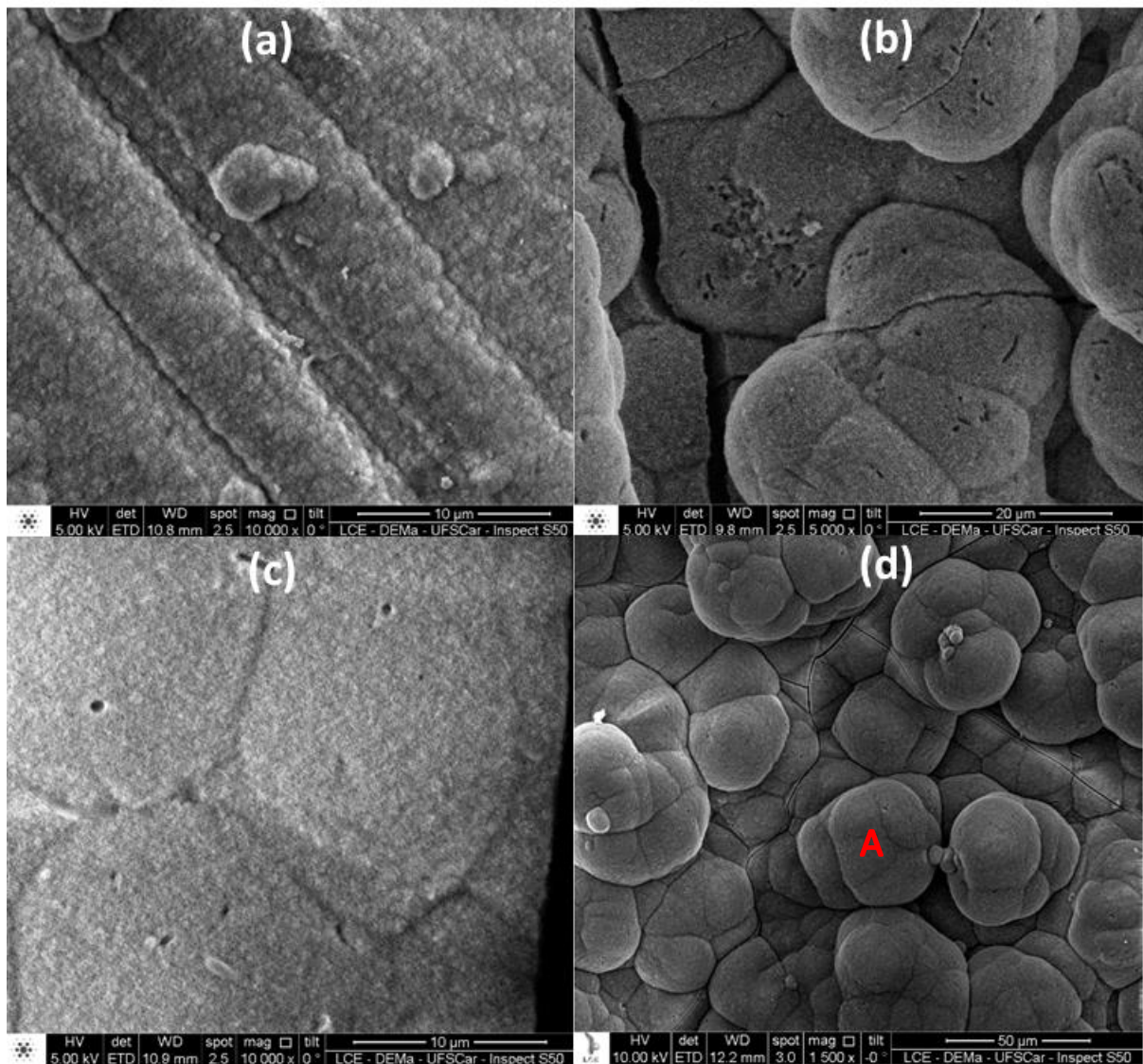


Figura 28 - Ensaio de Bioatividade do aço inoxidável austenítico 316L recoberto com 1,5 SBF: (a) 1ª semana com aumento de 10000x; (b) 2ª semana com aumento de 5000x; (c) 3ª semana com aumento de 10000x; (d) 4ª semana com aumento de 1500x.

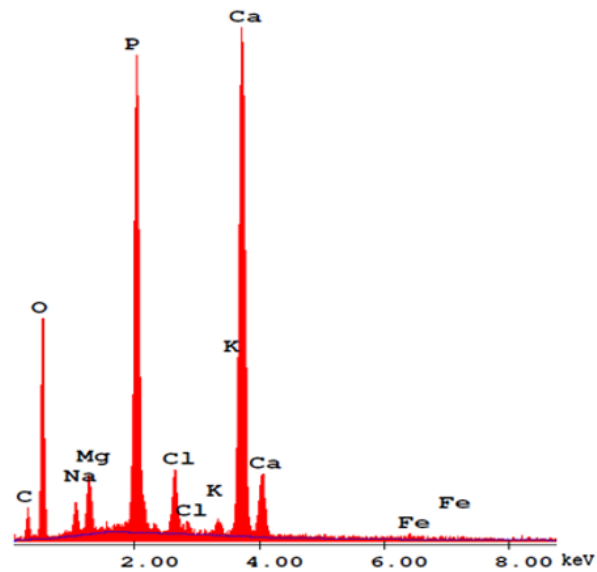


Figura 29 - EDS do ponto A (Figura 28d) da 4ª semana do ensaio de bioatividade do aço inoxidável AISI 316L com recobrimento de 1,5 SBF.

A Figura 30 mostra a superfície do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento, no decorrer das semanas do ensaio de bioatividade. E observa-se que não houve formação de nenhuma estrutura característica de hidroxiapatita carbonatada sob o substrato no decorrer das semanas. As análises de EDS apresentadas nas Figuras 31a e 31b, respectivamente, dos pontos A e B da Figura 30d comprovam esta observação, pois os elementos identificados (Fe, Cr e Ni) se referem ao substrato.

Assim, como observado por Costa<sup>75</sup>, pode-se concluir que o aço inoxidável austenítico AISI 316L desempenha uma bioatividade considerável somente quando recebe um recobrimento prévio.

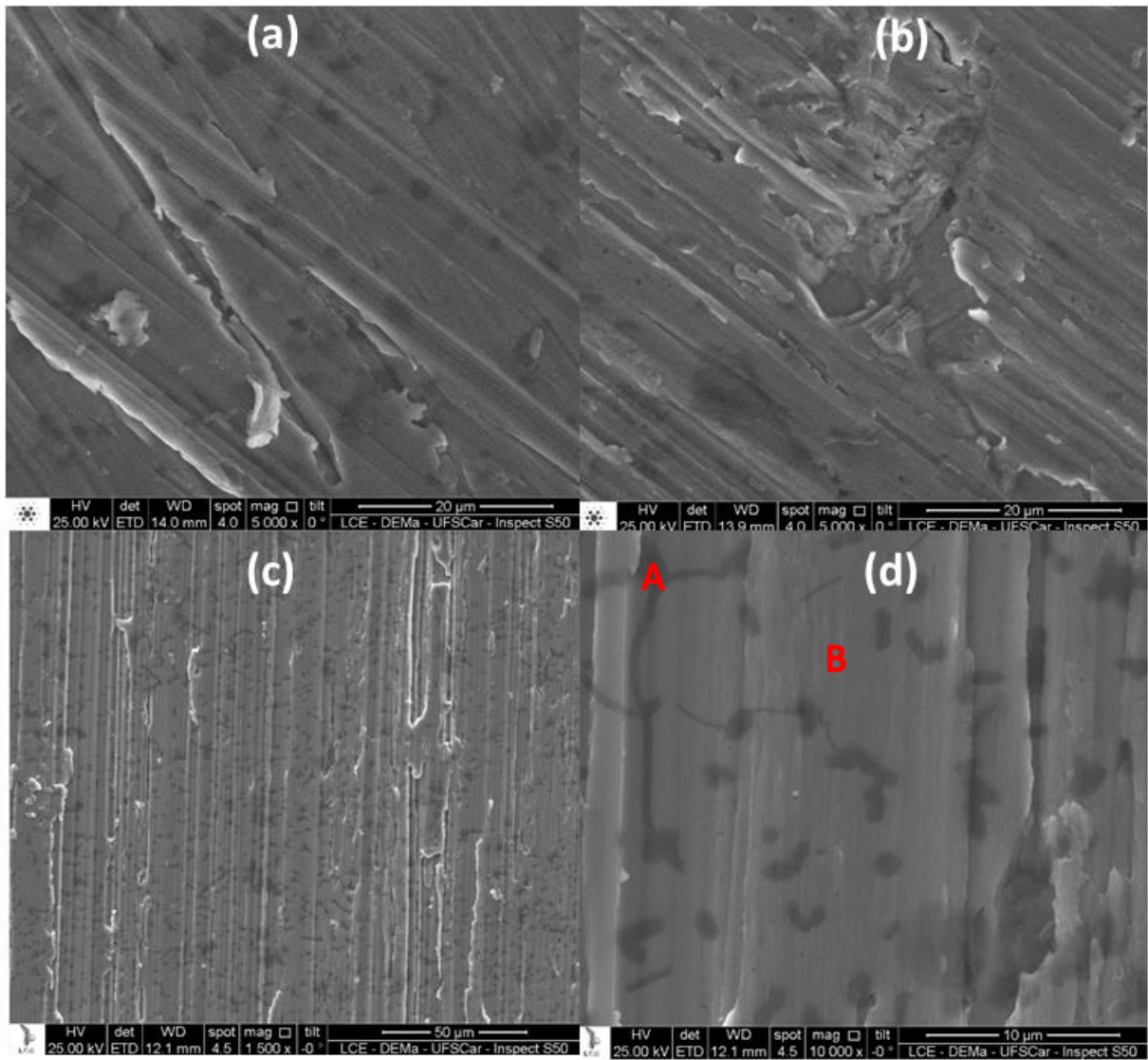


Figura 30 - Ensaio de Bioatividade do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento: (a) 1ª semana com aumento de 5000x; (b) 2ª semana com aumento de 5000x; (c) 3ª semana com aumento de 1500x; (d) 4ª semana com aumento de 10000x.

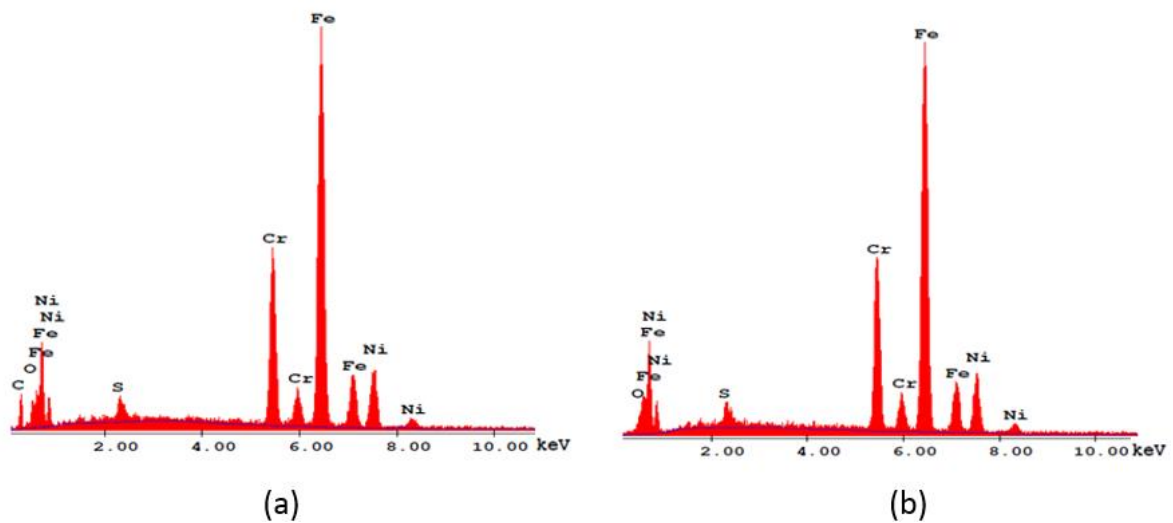


Figura 31 - EDS da 4ª semana do ensaio de bioatividade do aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento (Figura 30d): (a) do ponto A; (c) EDS do ponto B.

A Figura 32 mostra a mudança das bandas no infravermelho no decorrer do ensaio de bioatividade para o Ti c.p. recoberto com 1,5 SBF. É possível identificar a partir da Tabela 3, as bandas características em 561, 601, 963 e 1019  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas ao grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , em 1658  $\text{cm}^{-1}$  uma banda característica de  $\text{H}_2\text{O}$  formada e em torno de 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , existe uma banda larga que pode ser atribuída à presença de hidroxila e de água incorporada. É possível observar também bandas em 873 e 1461  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação de  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B enquanto que à ligação  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A foi observado em 1455  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando uma HAC do tipo AB.

Essas bandas aparecem nas quatro semanas do ensaio e está coerente com as Figuras 24a a 24d, onde são observadas a formação de glóbulos característicos da HAC sobre a superfície do substratos nas quatro semanas de ensaio.

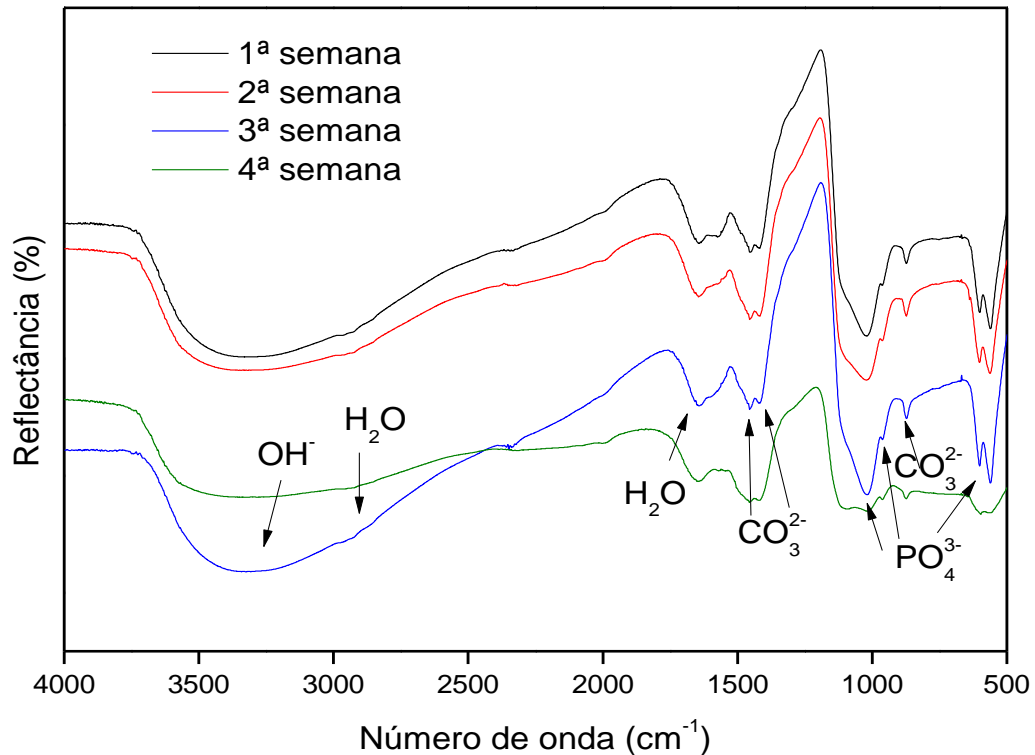


Figura 32 - Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. recoberto com 1,5 SBF.

O espectro de infravermelho para o ensaio de bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento está apresentado na Figura 33. Na primeira semana não há bandas referentes às ligações  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  correspondentes à hidroxiapatita carbonatada, o que está coerente com a Figura 26a, onde não foi observado nenhuma estrutura de HAC sobre a superfície do substrato. A partir da segunda semana é possível identificar de acordo com a Tabela 3, bandas do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  em 563, 603, 950 e 1025  $\text{cm}^{-1}$ , do grupo  $\text{OH}^-$  próxima de 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Ligações de  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B são observadas pelas bandas em 874  $\text{cm}^{-1}$  e em 1417  $\text{cm}^{-1}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A em 1455  $\text{cm}^{-1}$ . O aparecimento das bandas na segunda semana em diante está coerente com as Figuras de 26b a 26d, onde é possível observar glóbulos de HAC sobre a superfície.



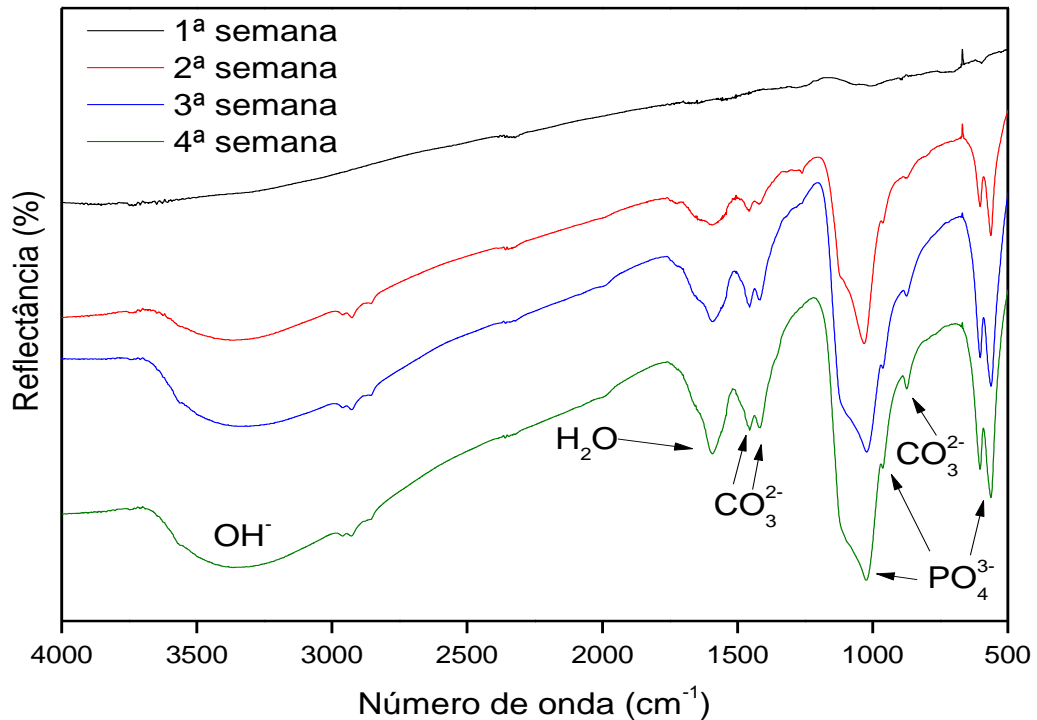


Figura 33 - Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Ti c.p. sem recobrimento.

Comparando o ensaio de bioatividade para o titânio com e sem recobrimento de 1,5 SBF, é possível observar que a presença do recobrimento desempenha um desenvolvimento melhor de hidroxiapatita carbonatada sobre a superfície, sugerindo uma rápida osseointegração do osso com o implante.

A Figura 34 mostra a evolução das bandas no infravermelho no decorrer do ensaio de bioatividade para o aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento de 1,5 SBF. As bandas deste ensaio não estão bem definidas. Mas é possível identificar a partir da Tabela 3, que as bandas em 569, 973 e 1172  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao  $\text{PO}_4^{3-}$ , em torno de 3370  $\text{cm}^{-1}$  a banda pode ser atribuída à presença de hidroxila e a banda em 1622  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se a presença de água incorporada. Bandas de  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo A são identificadas em 1456  $\text{cm}^{-1}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  do tipo B em 870 e 1417  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando uma HAC. O aparecimento das bandas de ligações correspondentes a hidroxiapatita carbonatada está coerente com as Figuras de 28a a 28d, onde é possível observar glóbulos característicos de HAC.

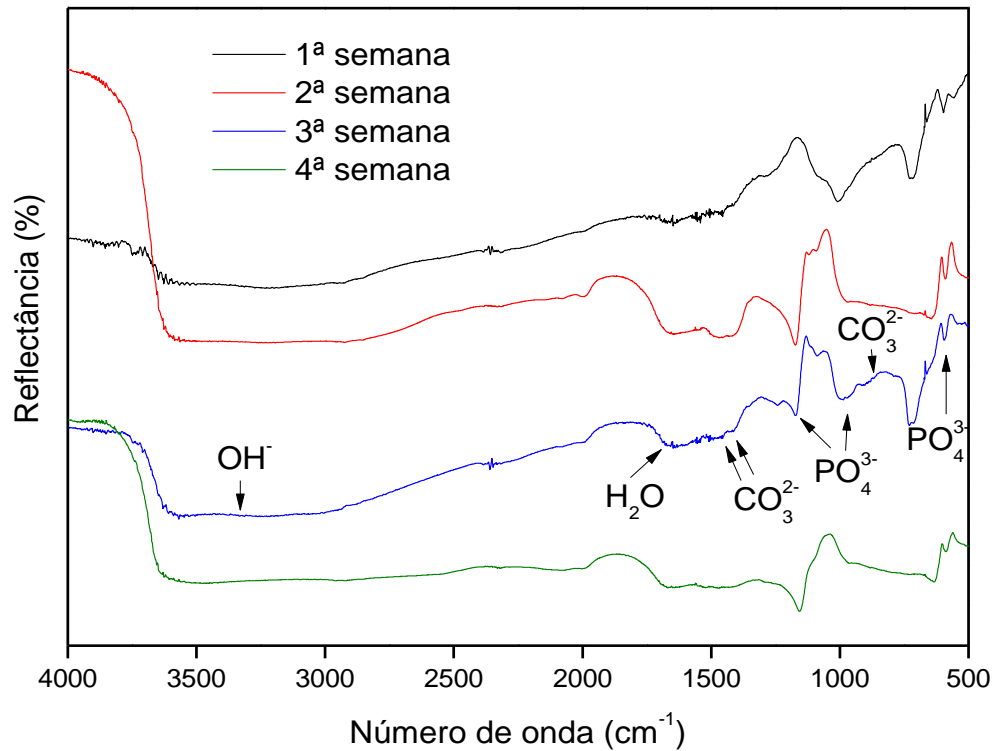


Figura 34 - Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Aço inoxidável AISI 316L recoberto com 1,5 SBF.

No espectro de infravermelho do ensaio de bioatividade do aço inoxidável AISI 316L sem receber recobrimento, na Figura 35, não foi observado nenhuma banda referente às ligações de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$ , correspondente a hidroxiapatita carbonatada. Este resultado está coerente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura do ensaio de bioatividade (Figuras de 30a a 30d), onde não foi observado nenhuma estrutura de glóbulos de HAC sobre a superfície do substrato.

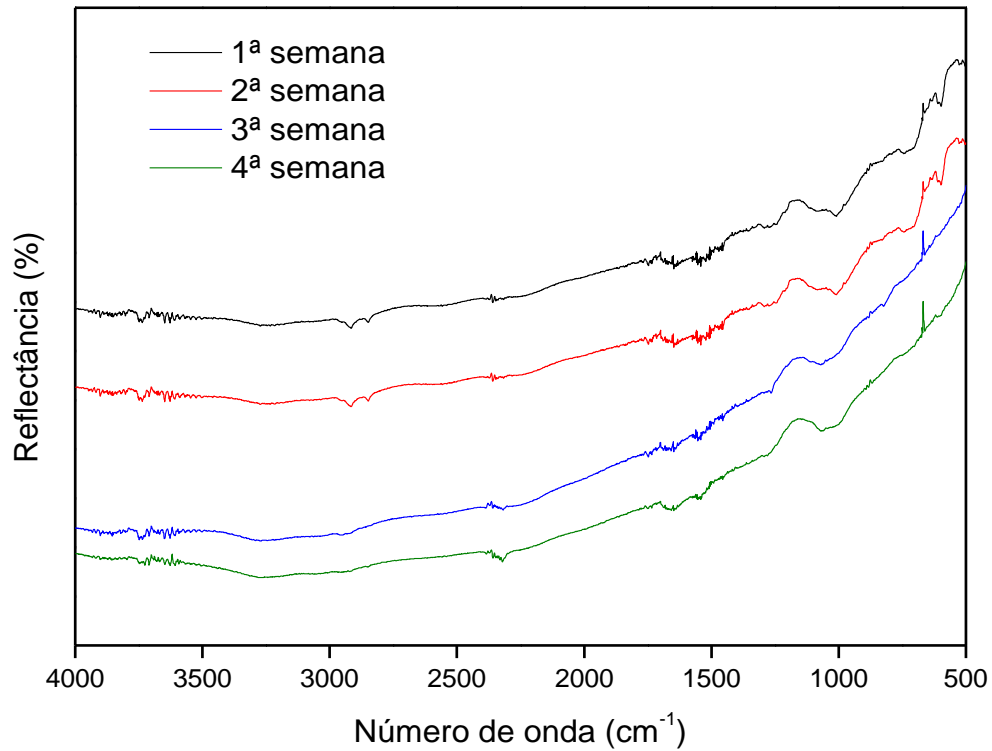


Figura 35 - Espectro de infravermelho do Ensaio de Bioatividade do Aço inoxidável AISI 316L sem recobrimento.

Comparando o ensaio de bioatividade do aço inoxidável austenítico AISI 316L com e sem recobrimento, é possível confirmar que a presença de um recobrimento promove o desenvolvimento de hidroxiapatita carbonatada sobre o substrato, o que não acontece ao substrato sem receber recobrimento prévio.

## 5.5 ENSAIO DE CORROSÃO

### 5.5.1 Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos de aço inoxidável austenítico AISI 316L e titânio c.p. sem e com recobrimento estão apresentados na Figura 36a, a temperatura de 25°C e na Figura 36b, a temperatura de 36,5°C, respectivamente.

Os substratos que não receberam recobrimento de HAC apresentaram um aumento no potencial com o decorrer do tempo para ambas às temperaturas, indicando a formação de uma película passiva pela formação dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , respectivamente na superfície, que tende a proteger o substrato, enquanto para os substratos que receberam o recobrimento de HAC para ambas as temperaturas ( $25^\circ\text{C}$  e  $36,5^\circ\text{C}$ ), o potencial com o decorrer do tempo se manteve constante, o que sugere que o recobrimento está estável e aderente à superfície do substrato, resultado também observado por Sinha.<sup>66</sup>

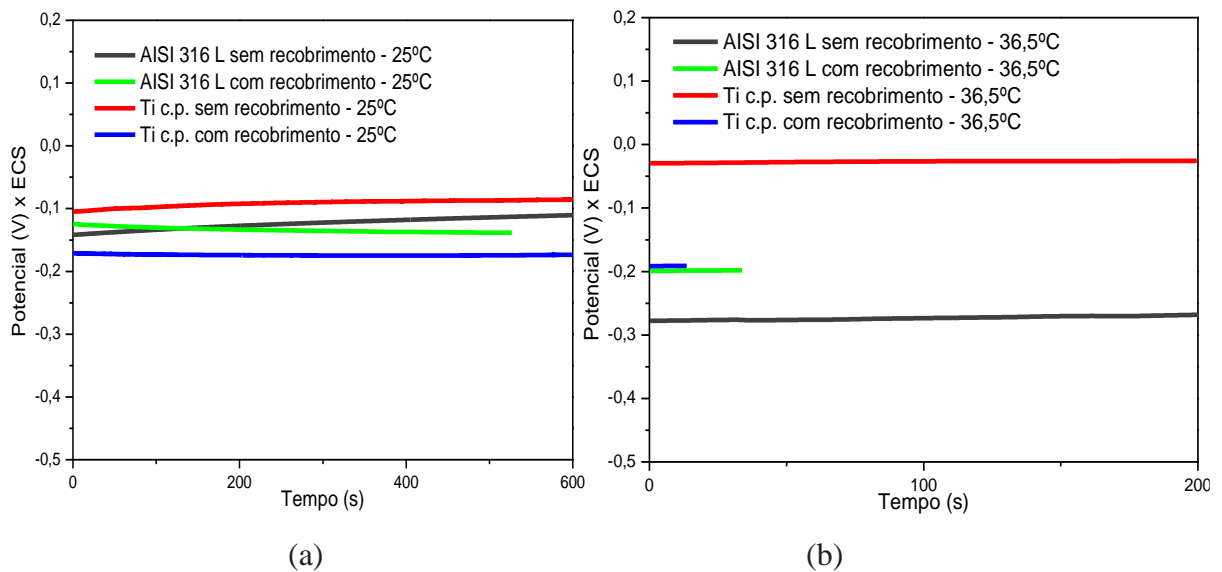


Figura 36 - Potencial de Circuito aberto do aço AISI 316L e do titânio c.p.: (a) Ensaio realizado a  $25^\circ\text{C}$  e (b) Ensaio realizado a  $36,5^\circ\text{C}$ .

### 5.5.2 Curvas de Polarização anódica

Através das curvas de polarização do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em solução de SBF a  $25^\circ\text{C}$  e a  $36,5^\circ\text{C}$ , apresentadas nas Figuras 37 e 38 respectivamente, foi possível determinar o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente ( $I_{\text{corr}}$ ), conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e Densidade de corrente ( $I_{\text{corr}}$ ) em meio SBF para AISI 316L.

Condição	$E_{\text{corr}}$ ( $\text{V}_{\text{ECS}}$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
AISI 316L sem recobrimento a $25^\circ\text{C}$	-0,6736	$5,40 \times 10^{-7}$
AISI 316L com recobrimento a $25^\circ\text{C}$	-0,1954	$2,32 \times 10^{-7}$
AISI 316L sem recobrimento a $36,5^\circ\text{C}$	-0,7545	$4,15 \times 10^{-6}$
AISI 316L com recobrimento a $36,5^\circ\text{C}$	-0,3254	$1,37 \times 10^{-6}$

Observou-se que os potenciais de circuito aberto estabilizado para o aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em ambas às temperaturas apresentaram valores maiores do que os obtidos para o potencial de corrosão nas curvas de polarização. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a varredura do potencial na curva de polarização teve início em potenciais mais negativos do que no potencial de circuito aberto, que sugere a remoção parcial do filme passivo e/ou do recobrimento.

As curvas de polarização do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em solução de SBF a temperatura de 25°C está apresentada na Figura 37, e a temperatura de 36,5°C na Figura 38.

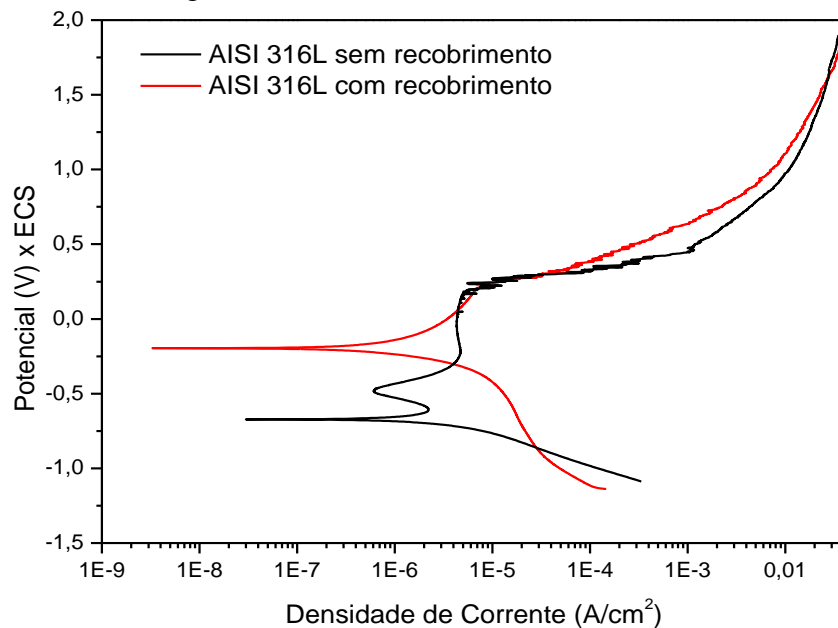


Figura 37 - Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 25°C.

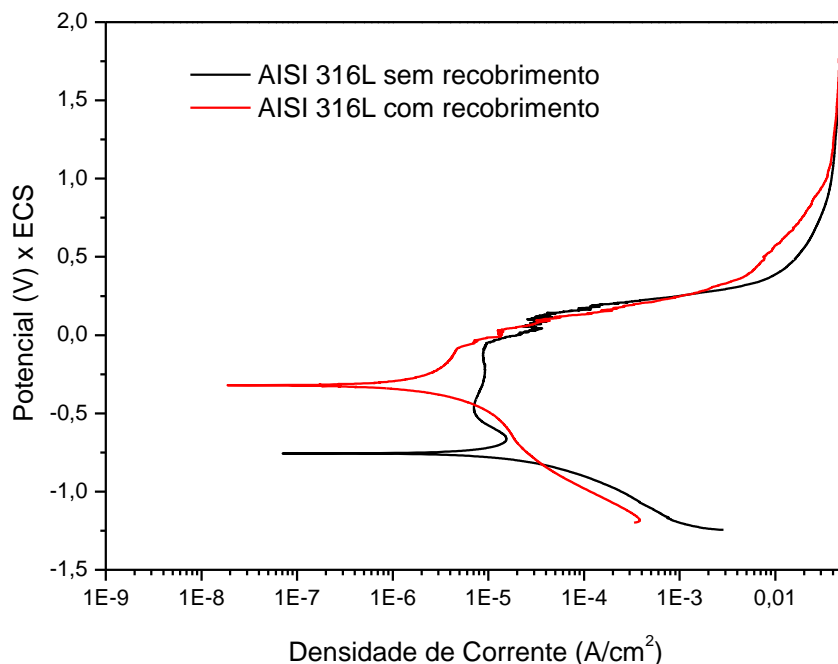


Figura 38 - Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 36,5°C.

Observa-se que o aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento a 25°C e a 36,5°C apresentou maior potencial de corrosão (-0,1954 V e -0,3254V, respectivamente) para ambas as temperaturas comparadas ao sem recobrimento (-0,6736 V e -0,7545V, respectivamente). A densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) para o aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento ( $2,32 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> e  $1,37 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente) nas temperaturas de 25°C e 36,5°C foi menor do que o substrato sem recobrimento ( $5,40 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> e  $4,15 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente).

Em ambas as temperaturas, foi possível identificar uma nítida região passiva para o aço inoxidável austenítico sem recobrimento. Conforme o potencial aumenta (após a região passiva) há uma instabilidade na densidade de corrente, este fato se deve a formação de pites meta estável, cujo potencial de pite ( $E_{pite}$ ) foi 0,2336 V a 25°C e 0,080 V a 36,5°C, e a densidade de corrente passiva ( $I_{pass}$ )  $4,61 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> a 25°C e  $8,97 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> a 36,5°C.

Depois da região passiva, conforme o potencial aumenta, a densidade de corrente volta a crescer rapidamente, caracterização a quebra do filme passivo, como observado por Sinha.<sup>66</sup> Para o aço inoxidável austenítico com recobrimento, não foi observado essa região passiva.

Sugere-se que o recobrimento na superfície do aço inoxidável garante maior resistência à corrosão do que o óxido de cromo formado na superfície do aço inoxidável sem recobrimento, o que pode ser atribuído à homogeneidade e aderência do recobrimento formado.

A Tabela 10 apresenta o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente ( $I_{corr}$ ), obtidos a partir das curvas de polarização do Ti. c.p. sem e com recobrimento em solução SBF a 25°C e a 36,5°C.

Tabela 10 - Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e Densidade de corrente ( $I_{corr}$ ) em meio SBF para Ti c.p.

Condição	$E_{corr}$ (V <sub>ECS</sub> )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Ti c.p. sem recobrimento a 25°C	-0,2518	$8,72 \times 10^{-8}$
Ti c.p. com recobrimento a 25°C	-0,4811	$1,43 \times 10^{-7}$
Ti c.p. sem recobrimento a 36,5°C	-0,3091	$1,47 \times 10^{-7}$
Ti c.p. com recobrimento a 36,5°C	-0,4627	$2,56 \times 10^{-7}$

Os potenciais de circuito aberto para o Ti c.p. sem e com recobrimento em ambas às temperaturas apresentaram valores maiores do que os obtidos para o potencial de corrosão nas curvas de polarização. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a varredura do potencial na curva de polarização teve início em potenciais mais negativos do que no potencial de circuito aberto, que sugere a remoção parcial do filme passivo e/ou do recobrimento.

As curvas de polarização do Ti c.p. sem e com revestimento em solução de SBF a temperatura de 25°C está apresentada na Figura 39, e a temperatura de 36,5°C na Figura 40.

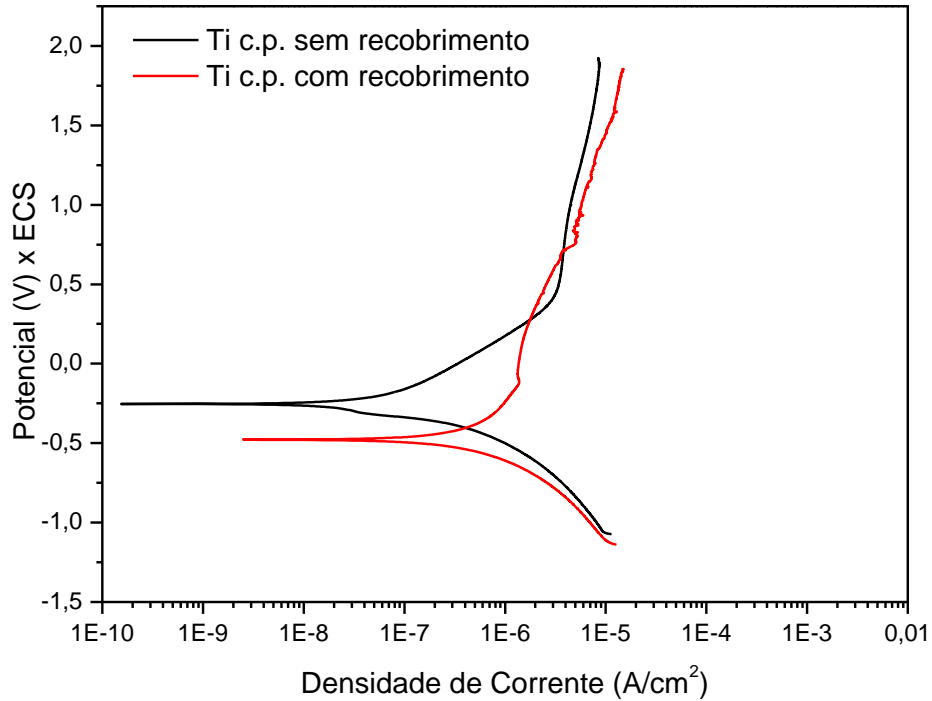


Figura 39: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 25°C.

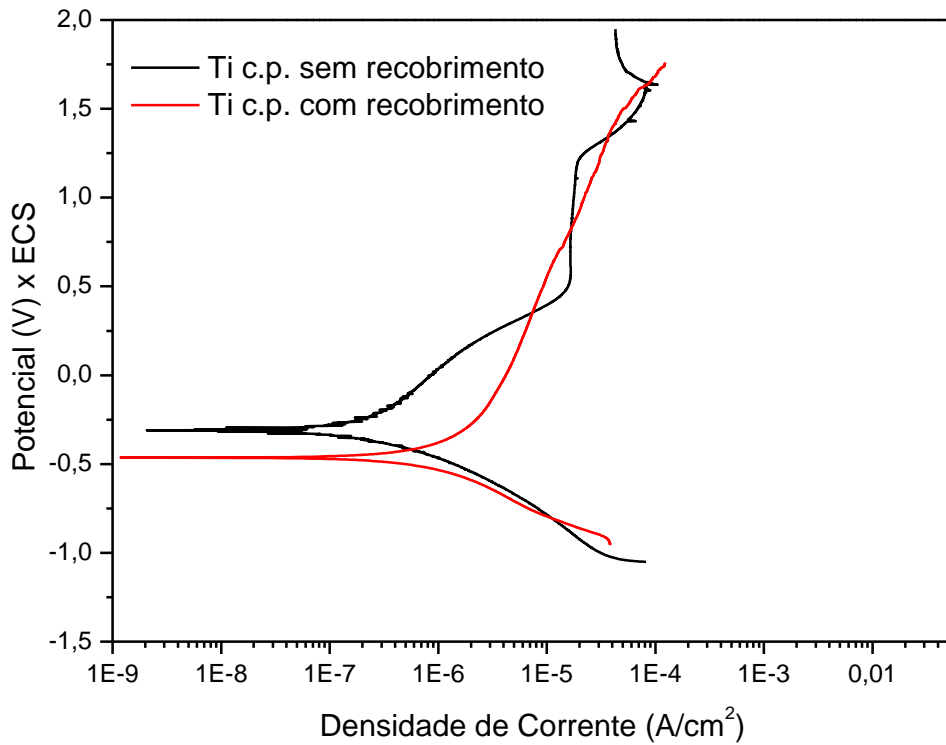


Figura 40: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 36,5°C.

Observa-se que o Ti c.p. sem revestimento apresenta potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais positivo (-0,2518V e -0,3091V) comparado ao com revestimento (-0,4811V e -0,4627V), respectivamente, nas temperaturas de 25°C e 36,5°C, como observado por Mariano.<sup>64</sup> Observou-se que não ocorreu variação significativa na densidade de corrente, a 25°C e a 36,5°C, para o Ti c.p. sem revestimento ( $8,72 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  e  $1,47 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , respectivamente) e para o Ti c.p. com revestimento ( $1,43 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  e  $2,56 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , respectivamente).

O potencial de corrosão do Ti c.p. sem revestimento foi maior que do com revestimento, esse resultado indica que o óxido de titânio formado é mais estável, aderente e homogêneo do que o revestimento de HAC.

As curvas de polarização obtidas para esse substrato, em todas as condições estudadas, mostraram uma nítida região passiva e foi determinada a  $I_{pass}$ , conforme mostra a Tabela 11. A densidade de corrente nessa região foi constante em uma ampla gama de potenciais, indicando a formação de uma película passiva compacta de óxido de titânio sobre a superfície do Ti c.p. sem revestimento, conforme observado por Robin<sup>62</sup> e Sasikumar.<sup>63</sup>

Enquanto que para o Ti c.p. com revestimento, sugere-se que a camada de hidroxiapatita carbonatada na superfície foi protetora e sem porosidade, conforme observado por Mittal.<sup>65</sup>

Tabela 11 - Densidade de corrente passiva ( $I_{pass}$ ) em meio.

Condição	$I_{pass} \text{ (A/cm}^2\text{)}$
Ti c.p. sem revestimento a 25°C	$1,02 \times 10^{-6}$
Ti c.p. com revestimento a 25°C	$4,92 \times 10^{-6}$
Ti c.p. sem revestimento a 36,5°C	$1,83 \times 10^{-5}$
Ti c.p. com revestimento a 36,5°C	$3,80 \times 10^{-5}$

Analisando o efeito da temperatura nos ensaios de corrosão para o aço inoxidável austenítico sem e com revestimento, pode-se observar que a 36,5°C houve uma diminuição no  $E_{corr}$  e um aumento na  $I_{corr}$  para ambas as condições. Enquanto que para o Ti c.p. com e sem revestimento isso não foi observado. Esse fato sugere que o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o revestimento formado na superfície do Ti c.p. foi mais estável que o óxido de cromo e o revestimento formado na superfície do aço inoxidável austenítico em meio SBF a 36,5°C.

Através dos ensaios de corrosão, podemos concluir que o Ti c.p. apresenta resultados superiores ao o aço inoxidável austenítico para a aplicação deste substrato para biomateriais. Comparando os substratos sem e com revestimento, o Ti sem revestimento apresentou melhor comportamento em relação ao potencial de corrosão e a densidade de corrente, enquanto que o aço inoxidável com revestimento apresentou características melhores comparado ao sem revestimento.



Portanto, comparando o ensaio de bioatividade com o de corrosão, o material mais recomendado é o titânio sem a necessidade de um recobrimento, pois no decorrer de quatro semanas promoveu o crescimento de hidroxiapatita na superfície, apresentando boas características de bioatividade e do ponto de vista de corrosão apresentou maior potencial de corrosão e menor densidade de corrente. Como alternativa do ponto de vista de econômico, o aço inoxidável com recobrimento apresentou uma melhora significativa no crescimento e desenvolvimento de hidroxiapatita carbonatada na sua superfície.

## 6 CONCLUSÃO

Pelas análises das micrografias e da difração de raios X obtidos, foi possível concluir que o Ti c.p. apresenta em sua microestrutura predominantemente a fase alfa, e o aço inoxidável austenítico AISI 316L apresenta uma matriz completamente de fase austenítica com a presença de maclas.

Os tratamentos álcali-térmico e a etapa de nucleação se mostraram eficientes para a formação de hidroxiapatita carbonatada sobre os substratos.

O método biomimético se mostrou eficiente para a obtenção de um recobrimento sobre os substratos de titânio e aço inoxidável AISI 316L e a formação de HAC foi confirmada.

O ensaio de bioatividade revelou a formação e desenvolvimento da hidroxiapatita carbonatada sobre os substratos que foram recobertos com HA no decorrer das semanas.

Para os ensaios de bioatividade dos substratos sem receber tratamento prévio ou recobrimento, foi possível verificar que o Ti c.p. apresenta a formação de glóbulos de hidroxiapatita carbonatada sobre a superfície, ao contrário da superfície do aço inoxidável AISI 316L, onde não ocorre a formação de HAC.

O potencial de circuito aberto revelou um aumento do potencial no decorrer do tempo indicando a formação de uma película passiva na superfície dos substratos para o Ti c.p. e o aço inoxidável austenítico AISI 316L sem recobrimento nas temperaturas de 25°C e 36,5°C. Enquanto que para essas mesmas temperaturas, ambos os substratos que receberam recobrimento o potencial permaneceu constante, conferindo a estabilidade e aderência do recobrimento.

As curvas de polarização revelaram uma melhora na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento, devido ao aumento do potencial de corrosão e diminuição na densidade de corrente, nas temperaturas de 25°C e 36,5°C. Para o titânio, as curvas revelaram que o Ti c.p. sem recobrimento apresentou melhores resultados de corrosão comparado ao que recebeu o recobrimento, não havendo necessidade de recobrimento, já que o ensaio de bioatividade revelou o comportamento bioativo do material.

Comparando os substratos, o Ti c.p. sem recobrimento é o mais indicado para aplicação em implantes, já que não há necessidade de recobrimento e apresenta maior resistência à corrosão.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar ensaio de corrosão em outros meios eletrolíticos para o Ti c.p. e o aço inoxidável austenítico 316L;
- Realizar testes “in vivo” dos substratos com e sem recobrimento de hidroxiapatita carbonatada;
- Avaliar outras técnicas de recobrimento de hidroxiapatita em implantes metálicos;
- Testar outros materiais e ligas usados em implantes;
- Fazer ensaio de adesão da camada de hidroxiapatita carbonatada formada no substrato;
- Realizar o perfil de nano dureza da camada depositada;
- Analisar a superfície do Ti c.p. e aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento por XPS.

## REFERÊNCIAS

- [1] BRONZINO, J. D.; PARK, J. B. **Biomaterials Principles and Applications**, CRC PRESS LLC, 2003.
- [2] ALVES, O. et al. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.
- [3] WANG, M; KUMAR, R. R. Functionally Graded Bioactive Coatings of Hydroxyapatite/Titanium Oxide Composite System, **Materials Letters**, n. 55, p. 133-137, 2002.
- [4] RIGO, E. C. S. et al. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita, **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.
- [5] SILVA, M. H. P. **Apostila de Biomateriais**. Disponível em:< <http://pt.scribd.com/doc/59405932/Apostila-Biomateriais>>. Acesso em: 18 fev. 2013.
- [6] MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. 105 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública), Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.
- [7] FEDERMAN, S. R. **Recobrimento de aço inoxidável ABNT 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel**. 2007. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [8] MELO, M. C. B. **Recobrimento eletroquímico de liga de aço 316L a base de fosfato de cálcio**. 2011. 50 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica), Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2011.
- [9] COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29-38, 2009.
- [10] KAY, M. I.; YOUNG, R. A.; POSNER, A. S. Crystal Structure of Hidroxyapatite. **Nature**, v. 204, p. 1050-1052, 1964.
- [11] GUASTALDI, A. C; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedade e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.

[12] MERRY, J. C. et al. Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, n. 12, p. 779-783, 1998.

[13] APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o Método Biomimético: estudo da influência dos Íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $HCO_3^-$  na formação da hidroxiapatita**. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

[14] LAFRON, J. P.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D. Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite  $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y$  ceramics with controlled composition, **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, n. 1, p. 139-147, 2008.

[15] Disponível em: <<http://www.renorbio.org.br/portal/noticias/biomaterial---congressistas-mostram-beneficio-e-desvantagem-do-implante-de-aco.htm>> Acesso em: 3 jul. 2013.

[16] VASCONCELOS, Y. **Inovações nos aços**. Disponível em:<<http://www.pmt.usp.br/Pesquisa%20FAPESP.htm>> Acesso em: 3 jul. 2013.

[17] SOARES, G. A. **Biomateriais**. Disponível em: <[http://www.redetec.org.br/publicue/media/tr10\\_biomateriais.pdf](http://www.redetec.org.br/publicue/media/tr10_biomateriais.pdf)>. Acesso em: 3 jul. 2013.

[18] HERNÁNDEZ-TEJEDA, P. H. et al. Characterization of Hydroxyapatite by Electron Microscopy, **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, p. 516-523, 2005.

[19] AHMED, H. S. T.; JANKOWSKI, A. F. Strain rate sensitivity of hydroxyapatite coatings, **Thin Solid Films**, v.520 ,n.5 , p. 1516-1519, 2011.

[20] VAZ, A. P. **Morfologia dos revestimentos de Titânio**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

[21] BEST, S.M. et al. Dental Implants Electrolytically Coated with Hydroxiapatite, **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 17, n. 2, p. 79-83, 2001.

[22] KOKUBO, T.; KIM, H.; KAWASHITA, M. Bioactive metals: preparation and properties, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, p. 99-107, 2004.

[23] ZHU, L. et al. Biomimetic coating of compound titania and hydroxyapatite on titanium. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 83A, n. 4, p. 1165-1175, 2007.

- [24] ASTM Standard F67, 2006, “**Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications**”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/F0067-06, www.astm.org.
- [25] KRUPA, D. et al. Corrosion resistance and bioactivity of titanium after surface treatment by three different methods: ion implantation, alkaline treatment and anodic oxidation; **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 3, p. 617-625, 2005.
- [26] COUTINHO, M. P. **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do Titânio comercialmente puro**. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.
- [27] BHARATI, S.; SINHA, M. K.; BASU, D. Hydroxyapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF. **Bulletin of Material Science**; v. 28; n. 6; p. 617-621; 2005.
- [28] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed., LTC, 2012.
- [29] CÉ, N. A. **Avaliação da Resistência à corrosão em aços inoxidáveis ASTM F138 empregados em implantes ortopédicos**, 2010. 29 f. Trabalho de Conclusão de graduação (Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [30] ASTM Standard F139, 2012, “**Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants**”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, DOI: 10.1520/F0139-12, www.astm.org.
- [31] ARAÚJO, T. L.; COUTO, A. A. **Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico**; Disponível em: <[http://www.mackenzie.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista\\_online/aco\\_inoxidavel.pdf](http://www.mackenzie.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista_online/aco_inoxidavel.pdf)>. Acesso em: 25 nov. 2012.
- [32] BOSCHI, A. O.; RIGO, E. C. S.; ZANIN, M. S. Recobrimento biomimético de hidroxiapatita com pré-tratamento alcali-térmico sobre aços inoxidáveis austeníticos, **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 23, n.2, p. 117-122, 2007.
- [33] CHAKRABORTY, J.; SINHA, M. K.; BASE, D. Biomolecular Template-Induced Biomimetic Coating of Hydroxyapatite on an 316L Substrate; **Journal American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1258-1261, 2007.

[34] RUAN, J. M. et al. Hydroxyapatite-316L stainless steel fibre composite biomaterials fabricated by hot pressing, **Powder Metallurgy**, v. 49, n. 1, 2006.

[35] DERAM, V. et. al. Microstrutural Characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 166, n. 2, p. 153-159, 2003.

[36] JARCHO, M. Retrospective Analysis of Hydroxyapatite Development for Oral Implant Applications, **Dental Clinics of North America**, v.36, n.1, p. 19-26, 1992.

[37] YANG, Y. C.; CHANG, E. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress; **Thin Solid Films**, v. 444, n. 1-2, p.260-275, 2003.

[38] CHOUDHURY, P.; AGRAWAL, D.C. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates; **Surface & Coatings Technology**, v. 206, n.4; p. 360-365; 2011.

[39] SANTOS, M. L. dos et al. Obtenção de filmes de hidroxiapatita utilizando-se o método sol-gel sobre Ti-6Al-7Nb. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, II, 2004, Joinville. **Anais...** Joinville: Livro de resumos do II SULMAT. 2004. p. 75.

[40] TORRISI, L.; FOTI, G. KeV ion sputtering of hydroxyapatite, **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 3, p. 237, 1993.

[41] ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, n.4, p. 233-238, 1990.

[42] VERCIK, L. C. et. al. Recobrimento de Apatitas “in vitro” sobre Titânio-Influência do Tratamento Térmico, **Eclética química**, v. 28, n. 001, p. 25-31, 2003.

[43] HABIBOVIC, P. et. al. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants; **Journal of the American Ceramic Society**; v. 85; n. 3; p. 517-22; 2002.

[44] MIYAJI, F. et al. Apatite formation on polymers by biomimetic process using sodium silicate solution. In: SEDEL, L.; REY, C. **Bioceramics**, v. 10. Paris: Elsevier Science, 1997

[45] ALMEIDA FILHO, E. et al. Bioactive coating on titanium implants modified by Nd:YVO<sub>4</sub> laser, **Applied Surface Science**, v. 257, n.10, p. 4575-4580, 2011.

- [46] FENG, Q. L. et al. Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment, **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3-4, p. 550-557, 1999.
- [47] APARECIDA, A. H. et al. Estudo da influência dos íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  E  $CO_3^{2-}$  na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP), **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 892-896, 2007.
- [48] BARRÈRE, F. et al. Biomimetic coatings on titanium: a crystal growth study of octacalcium phosphate, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 12, n.6, p. 529-534, 2001.
- [49] MEROLLI, A. et al. Histomorphological study of bone response to hydroxyapatite coating on stainless steel; **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**; v. 14; n. 4; p. 327-333, 2003.
- [50] LIN, F. et al. The effect of Ca/P concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on alkali-treated 316L stainless steel, **Biomaterials**, v. 23, n. 19, p. 4029-4038, 2002.
- [51] KIM, H. M., FURUYA, T., Kokubo T., Miyazaki, T., Nakamura, T. Composition of Apatite Produced in Simulated Body Fluid, **Key Engineering Materials**, v. 218-220, p. 621-624, 2002.
- [52] GENTIL, V. **Corrosão**, 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [53] PAIVA, J. **Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-13Nb-13Zr submetida a diferentes condições de deformação a quente**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Alfenas, Itajubá, 2012.
- [54] BEECH, I.; GAYLARDE, C. C. Recent Advances in the study of biocorrosion – an overview; **Revista de Microbiologia**, v. 30, p. 177-190, n.3, 1999.
- [55] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**; São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
- [56] MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.



- [57] STANSBURY, E. E. Potentiostatic Etching. In: AARONSON, H. I. et al. **Metallography and Microstructures**, ASM Handbook, 1985, p.143-147.
- [58] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and Crevice Corrosion of Metals, **National Association of Corrosion Engineers**, p. 431, 1986.
- [59] Uhlig, H.H. **Corrosion**, Metals Handbook, v.13, p.113, 1987.
- [60] MARIANO, N. A. et al. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas; **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 1, p. 135–139, 2006.
- [61] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of Pit Nucleation by Electrical Breakdown of the passive film, **Corrosion Science**, v.44, n.5, p.1143-1149, 2002.
- [62] ROBIN, A. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution, **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 12, p. 929-933, 2008.
- [63] SASIKUMAR, Y.; RAJENDRAN, N. Influence of surface modification on the apatite formation and corrosion behavior of Ti and Ti-15Mo alloy for biomedical applications, **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n.1, p. 114-123, 2013, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.025.
- [64] MARIANO, N.A. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques in Artificial Saliva and SBF Solution; **Key Engineering Materials**, v. 396-398, p. 315-318, 2009, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.315.
- [65] MITTAL, M.; NATH, S. K.; PRAKASH, S. Characterization of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on AISI 316L SS and Titanium Substrate and their Corrosion Behavior in Simulated Body Fluid; **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 10, n. 11, p. 1041-1049, 2011.
- [66] SINHA, O.P. Potentiodynamic polarization study of Type 316L and 316LVM stainless steels for surgical implants in simulated body fluids, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 4, n.1, p. 203-208, 2012.
- [67] ASTM Standard E3, 1995, “**Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens**”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995, DOI: 10.1520/E0003-95, www.astm.org.

[68] SLÓSZARCZYK, A.; PASZKIEWICZ, Z.; PALUSZKIEWICZ, C. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, **Journal of Molecular Structure**, v. 744-747, p. 657-661, 2005.

[69] SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico, **Eclética Química**, v. 30, n. 3, 2005.

[70] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 23317, “**Implants for surgery - in vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials**”, Geneva, 2012, [www.iso.org](http://www.iso.org).

[71] MENUCCI M. M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA50 usado como armadura de estruturas de concreto**. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[72] SOUZA, A. R. et al. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensaio de Eletroquímica. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32, 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2009.

[73] BAUER, J.R.O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Odontologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[74] ALMEIDA FILHO, E. et. al. Biomateriais: Deposição de Hidroxiapatita sobre superfície de Ti-CP Modificada por Asperção Térmica, **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1229-1232, 2007.

[75] COSTA, T.C. **Avaliação da Interface Osso-Implante em Superfícies de Ti6Al4V e do Aço ISSO 5832-9 tratadas Eletroquimicamente**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

## APÊNDICE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos:

1 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; MARINHO, Diogo Henrique Cota; AQUINO, Fernanda Vilela; GALDINO, Júlio Cezar Andrade Dias; SANTOS, Marcelo Terek. Avaliação da precipitação de Hidroxiapatita na superfície do Ti pelo Método Biomimético. In: **JORNADA CIENTÍFICA DA UNIFAL-MG**, IV, 2011, Alfenas.

2 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; MARIANO, Neide Aparecida; MARINHO, Diogo Henrique Cota; MENDONÇA, Renato; RIGO, Eliana Cristina da Silva. Recobrimento da Hidroxiapatita em Ligas Metálicas para Aplicações em Implantes. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 20, 2012, Joinville.

3 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; MARIANO, Neide Aparecida; RIGO, Eliana Cristina da Silva. Efeito do Recobrimento na Bioatividade do Titânio. In: **SEMANA CIENTÍFICA ODONTOLÓGICA "PROFA. OLINDA MARIA BARROSO DE ARAÚJO"**, XLIV, 2013, Alfenas.

4 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha; MARIANO, Neide Aparecida; RIGO, Eliana Cristina da Silva. Hydroxyapatite Coating by simulated body fluid solution on titanium and stainless steel used in implants. In: **ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS**, XII, 2013, Campos do Jordão.

5 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha; MARIANO, Neide Aparecida; RIGO, Eliana Cristina da Silva. A comparative study biomimetic coating on titanium and stainless steel. In: **INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY**, IX, 2013, Campos do Jordão.

6 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha; MARIANO, Neide Aparecida; MAESTRELLI, Sylma Carvalho; MENDONÇA, Renato; RAMOS, Erika Coágliã Trindade. Study of cooling rate influence on SAF 2205 duplex stainless steel solution

annealed. In: **ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRADE PESQUISA EM MATERIAIS**, XII, 2013, Campos do Jordão.

7 COELHO, Mariny Fabiéle Cabral; CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha; MARIANO, Neide Aparecida; MAESTRELLI, Sylma Carvalho; MENDONÇA, Renato; RAMOS, Erika Coágua Trindade; MELO, Mirian de Lourdes Noronha Motta. Study of cooling rate influence on SAF 2205 duplex stainless steel solution annealed. In: **INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHONOLOGY**, IX, 2013, Campos do Jordão.