

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO E CROMO-
COBALTO**

**Rio de Janeiro
2019**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO E CROMO-
COBALTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.

Rio de Janeiro
2019

c2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1	Soares, Francielly Moura de Souza
S676r	Resistência à corrosão de ligas de titânio e cromo-cobalto / Guilherme Cunha Calazans Fiuza; orientada por Carlos Nelson Elias – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.
	80p.: il.
	Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.
	1. Curso de Engenharia dos Materiais – teses e dissertações. 2. Biomateriais. 3. Corrosão. I. Elias, Carlos Nelson. II. Instituto Militar de Engenharia. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FRANCIELLY MOURA DE SOUZA SOARES

RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO E CROMO-COBALTO

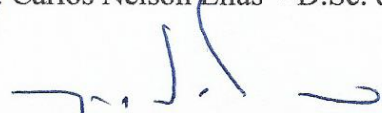
Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.

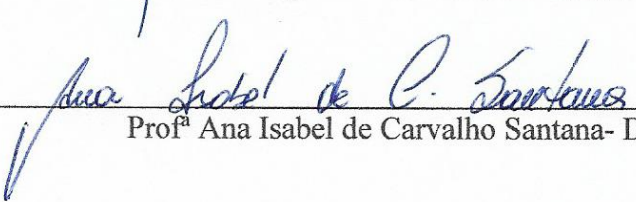
Aprovada em 21 de janeiro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. Sérgio Neves Monteiro - D.Sc. do IME



Prof.^a Ana Isabel de Carvalho Santana- D.Sc. UEZO

Rio de Janeiro
2019

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida. Aos meus pais Lucimar e Nélio e a minha irmã Karol, pois sem eles muitos dos meus sonhos não se realizariam. Ao meu esposo Danilo por todo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me sustentou até aqui e que colocou pessoas maravilhosas no meu caminho, pois sem elas jamais teria chegado até aqui.

Agradeço a minha família e amigos por serem tão importantes na minha vida e me apoiarem para que eu chega-se até aqui.

Ao meu esposo Danilo por todo apoio e carinho. Por não ter me deixado desistir, me fazendo acreditar em minha capacidade e que eu conseguiria. Obrigado por sempre me apoiar.

Agradeço ao Instituto Militar de Engenharia pela oportunidade que me foi dada para que eu pudesse realizar mais esse sonho.

Agradeço ao professor Elias por todo carinho e apoio dado durante o período do curso. Acreditando no meu potencial e sempre disponível a me ajudar.

As Elietes Lúiza, Paula e Emília, pelos momentos divididos juntos. A amizade de vocês tornou mais leve meu trabalho. Obrigada por dividir comigo as angústias e alegrias e ouvirem minhas bobagens. Foi bom poder contar com vocês!

À professora Ana Isabel que com todo o carinho abriu as portas do seu laboratório para enriquecer essa pesquisa, me auxiliando no que foi preciso. Obrigada por toda ajuda.

Ao Héctor por todo auxílio prestado e carinho.

A todos os professores do IME pelos ensinamentos, que contribuíram para a minha formação.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
LISTA DE SIGLAS	14
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO	19
3 JUSTIFICATIVA	20
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1 IMPLANTES ODONTOLÓGICOS	21
4.2 TOXICIDADE DE MATERIAIS METÁLICOS	22
4.3 LIGAS UTILIZADAS NA ODONTOLOGIA	24
4.3.1 Titânio	24
4.3.2 Ligas de Cromo- Cobalto (CRCO).....	26
4.4 CORROSÃO GALVÂNICA EM BIOMATERIAIS	29
4.5 DIAGRAMA DE POURBAIX	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1 MATERIAIS	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	36
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
5.4 RUGOSIDADE.....	37
5.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	37
5.5.1 Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	38
5.5.2 Polarização Potenciodinâmica anódica	39
5.5.3 Cronoamperometria, impedância eletroquímica e medidas galvânicas.	39
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	41
6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	44
6.3 RUGOSIDADE.....	48
6.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	50
6.4.1 OCP	50
6.4.2 Polarização Potenciodinâmica.....	53
6.4.3 Cronoamperometria.....	60
6.4.4 Impedância Eletroquímica.....	65
6.4.5 Medidas galvânicas	68

7 CONCLUSÃO	74
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
9 REFERÊNCIAS	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Processo de colocação de um implante. Retirado de <http://www.bmfacial.com.br/implantes-dentarios> acessado em 25 de julho de 2018..... 22
- Figura 2: Mecanismo de liberação de íons metálicos após o rompimento do filme. Adaptado de Hanawa, 2004..... 23
- Figura 3: Curva de polarização potenciodinâmica do titânio com diferentes morfologias de superfície. Adaptado de Wang et al., 2017. 26
- Figura 4: Curva de polarização potenciodinâmica (a) Ti-Puro, (b) Ti-0,2Pd e (c) Ti-0,3Mo-0,8Ni em meio de H₂SO₄ contendo flúor. Adaptado de Wang et al., 2016. 26
- Figura 5: Representação esquemática da reconstrução do filme de óxido de uma liga CoCrMo após o polimento e durante cultura de células. Adaptado de Hanawa, 2004. 27
- Figura 6: Par galvânico formado em implantes: o metal mais ativo atua como anodo enquanto o metal menos ativo age como catodo. Retirado de Valero et al., 2018. 30
- Figura 7: Comparação das correntes galvânicas medidas de 8 a 10h para todas as combinações de braquetes e fios. Adaptado Bakhtari et al, 2010..... 31
- Figura 8: Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-água, à 25°C, retirado de Pourbaix, 1974. 32
- Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Co-água, à 25°C, retirado de Pourbaix, 1974. 33
- Figura 10: Diagrama de Pourbaix do Mo para o sistema Co-água, à 25°C. 34
- Figura 11: Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-água, 25°C, retirado de Pourbaix, 1974. 35
- Figura 12: Corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos. Foto obtida pelo autor... 38
- Figura 13: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada para os ensaios..... 39
- Figura 14: Diagrama de EDS da liga de TiG4 para avaliação da composição química. 42

Figura 15: Diagrama de EDS da liga de TiG4 Hard para avaliação da composição química.	42
Figura 16: Diagrama de EDS da liga de CrCo para avaliação da composição química.	43
Figura 17: Morfologia da superfície do implante Easy em diferentes aumentos: (a) 80x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x. Característica típica do tratamento com ácido.....	45
Figura 18: Morfologia da superfície do implante Double em diferentes aumentos: (a) 100x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.	46
Figura 19: Morfologia da superfície do componente em diferentes aumentos: (a) 100x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.....	47
Figura 20: Morfologia 3D obtidas no rugosímetro Zygo das superfícies dos materiais. (a) Componente protético, (b) Implante Easy e (c) Implante Double.	49
Figura 21: OCP dos diferentes materiais estudados em meio de NaCl 0,9% com pH igual a 6.	50
Figura 22: OCP da liga TiG4 em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal.....	51
Figura 23: OCP da liga de TiG4 Hard em solução de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).	51
Figura 24: OCP da liga de CrCo em solução de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).	52
Figura 25: Curva de polarização anódica dos diferentes materiais utilizados em meio de NaCl 0,9% pH6.....	54
Figura 26: Curva de polarização anódica TiG4 Hard em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).	55
Figura 27: Curva de polarização anódica TiG4 em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).	56

Figura 28: Curva de polarização anódica da liga de CrCo em solução NaCl 0,9% com diferentes pH e em solução de enxaguante bucal (EB).....	58
Figura 29:Cronoamperometria em NaCl 0,9% das ligas CrCo, TiG4 e TiG4 Hard em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 30: Cronoamperometria liga TiG4 em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.	62
Figura 32: Cronoamperometria da liga de CrCo em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.	64
Figura 33: Diagrama de Nyquist das ligas estudadas em meio de NaCl 0,9% pH2.	65
Figura 35: Diagrama de Nyquist da liga de TiG4 em diferentes meios.	66
Figura 36: Diagrama de Nyquist da liga TiG4 Hard em diferentes meios.....	67
Figura 37: Diagrama de Nyquist da liga de CrCo em diferentes meios.....	67
Figura 38: Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) para o par CrCo-TiG4 utilizando como eletrodo de trabalho a liga de CrCo em meio NaCl pH6.	69
Figura 39: Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio NaCl pH6.	70
Figura 40:Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio NaCl pH2.	71
Figura 41:Potencial (b) e Corrente Galvânica (a) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio de Enxaguante Bucal.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito do excesso de Cr e Co no organismo. Adaptado Chen e Thouas, 2015.....	28
Tabela 2: Composição química do enxaguante bucal. Fabricado pela Colgate Palmolive Industrial LTDA no Brasil em Campo (São Paulo).....	37
Tabela 3: Composição química da liga TiG4 obtida por análise de EDS.....	41
Tabela 4: Composição química da liga TiG4 Hard obtida por análise de EDS.....	41
Tabela 3: Composição química da liga CrCo obtida por análise de EDS.....	42
Tabela 6: Parâmetros de rugosidade superficial dos implantes e do componente.	48
Tabela 7: OCP dos materiais estudados nos diferentes meios.	52
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização anódica.	59
Tabela 9: Valores da corrente galvânica e do potencial galvânico das ligas estudadas em diferentes condições.	73

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – ampère

nA- nanoampére

Co- Cobalto

Cr- Cromo

DRX- Difração de raios-X

E_{corr} – Potencial de corrosão

h – Horas

I_{corr} – Corrente de corrosão

I_{pass} - Corrente de passivação

MO- Microscopia óptica

Mo- Molibdênio

NaCl- Cloreto de sódio

OCP- Open Circuit potencial (Medida de Potencial de Circuito Aberto)

SiC- Carbetto de silício

TiG4- Titânio comercialmente puro ASTM F67 grau 4

V- volts

ZRA- Zero resistance ammeter (amperímetro de resistência zero)

Ti TQ- Titânio com superfície tratada quimicamente

LISTA DE SIGLAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
UEZO	Centro Universitário Estadual da Zona Oeste
CNPq	Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
MEV-	Microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

Na odontologia as ligas de titânio e de CrCo são utilizadas na fabricação de implantes e componentes protéticos. Estas ligas possuem alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas para as aplicações na odontologia. A alta resistência à corrosão dessas ligas está diretamente relacionada à formação de um filme de óxido na superfície do material. Entretanto, fatores como a presença de íons de cloro, flúor, temperatura, variações de pH e entre outros parâmetros, podem afetar as propriedades do filme de óxido. Com isso, é necessária uma investigação da influência destes fatores sobre a resistência à corrosão destas ligas. No presente trabalho foram realizadas análises eletroquímicas medida de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, cronoamperometria, impedância eletroquímica e amperometria de resistência zero. Outras análises como microscopia eletrônica de varredura, EDS e rugosidade foram realizadas para caracterizar os materiais. As análises eletroquímicas mostraram que a resistência à corrosão das ligas de titânio, são superiores à liga de CrCo. O tratamento químico ao qual os implantes de titânio são submetidos aumenta a resistência à corrosão, mesmo ocorrendo variação da acidez oral. Porém, a resistência à corrosão das ligas de CrCo é alterada com modificações do pH. As medidas de corrente galvânica mostraram que o uso do TiG4, TiG4 Hard e do Ti com a superfície tratada quimicamente, gera uma corrente galvânica entre eles. Em meios agressivos essa corrente tende a aumentar.

ABSTRACT

In dentistry, titanium and chromium-cobalt alloys are used in the manufacture of implants and prosthetic components. These alloys have high corrosion resistance, biocompatibility and mechanical properties suitable for dentistry applications. The high corrosion resistance of these alloys is directly related to the formation of an oxide film on the material surface. However, factors such as the presence of chlorine and fluorine ions, temperature, pH variations and other parameters can affect the oxide film properties. Therefore, it is necessary to investigate the influence of these factors on the corrosion resistance of those alloys. In the present work, electrochemical analyzes were performed as: open circuit potential measurement, polarization, chronoamperometry, electrochemical impedance and zero resistance amperometry. Other analyzes such as scanning electron microscopy, EDS and roughness were used to characterize the materials. The electrochemical analysis showed the corrosion resistance of the titanium alloys is higher than the CrCo alloy. The chemical treatment which the titanium implants are submitted increases the resistance to corrosion, even with oral acid variations. However, the corrosion resistance of CrCo alloys is altered with pH variation. The measurements of galvanic current showed that the use of TiG4, TiG4 Hard and Ti with the surface treated chemically, generate a galvanic current between them. In aggressive media this tendency tends to increase.

1 INTRODUÇÃO

Os implantes dentários são artefatos usados para substituir as raízes dos dentes, servindo como suporte da prótese dentária. Os implantes transferem para as mandíbulas as forças mastigatórias de forma adequada para restaurar as funções de mastigação corretamente (REVATHI *et al.*, 2017). Os sistemas das próteses implantossuportadas são compostos pelo implante (fixador), pilar protético e a coroa. O pilar é fixado ao implante e a coroa dentária fixada no pilar, formando a estrutura do sistema implante-prótese (ANUSAVICE *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2015).

Diferentes ligas são utilizadas nas diferentes partes das estruturas das próteses implantossuportadas destacando o aço inoxidável, titânio, Cr-Co e NiTi. As ligas mais comumente utilizadas para a fabricação dos implantes são o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V. Para as demais partes da estrutura são usadas as ligas citadas anteriormente e as ligas de Cr-Co. Estas ligas são utilizadas devido as suas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência à corrosão (HARADA *et al.*, 2017).

A resistência à corrosão das ligas metálicas está diretamente relacionada com a capacidade de formarem um filme protetor de óxido em sua superfície. Este filme de óxido é formado quase que instantaneamente quando o material entra em contato com o oxigênio. Nas ligas de titânio, além de aumentar a resistência à corrosão, também é responsável por aumentar a interação entre o implante e o osso permitindo a osseointegração (AGARWAL *et al.*, 2014; GONÇALVES *et al.*, 2018).

No ambiente bucal diferentes fatores podem interferir na resistência à corrosão dos metais, como a presença de íons de cloro e flúor. No caso específico das ligas de CrCo a presença de bicarbonato altera a resistência à corrosão. Outros fatores como variações no pH, presença de placas bacterianas, variação de temperatura, ingestão de alimentos e micromovimentações, dentre outras variáveis, também podem afetar a resistência à corrosão dessas ligas (HANAWA, 2004; ZAMAN *et al.*, 2017).

A liberação de íons no organismo além de diminuir a durabilidade dos materiais, causam problemas adversos para a saúde dos pacientes. Grandes quantidades de íons de Cr liberados no organismo podem causar câncer e danos ao DNA. Já grandes quantidades de Co pode causar cardiomiopatia, anorexia e policitemia (HANAWA, 2004).

Diferentes tipos de corrosão ocorrem na superfície dos biomateriais como a corrosão por pite, galvânica, fresta e corrosão biológica. A corrosão galvânica ocorre quando há a utilização de diferentes ligas em um mesmo eletrólito, de forma a gerar uma corrente galvânica (BAKHTARI *et al.*, 2011).

Considerando que as ligas de CrCo e de titânio são acompladas como pilares e implantes, é necessário que seja desenvolvido um trabalho com o intuito de identificar se o uso dessas ligas pode ocasionar o surgimento de uma corrente galvânica e se fatores como pH e flúor podem agravar o processo.

Este trabalho tem como objetivo analisar os diferentes fenômenos corrosivos, principalmente a corrosão galvânica e caracterizar as ligas de Ti e Cr-Co usadas em estruturas implantosuportadas. As análise da resistência à corrosão e as medidas de corrente galvânica foram realizadas em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi investigar a resistência à corrosão de diferentes ligas de titânio e de CrCo utilizadas na odontologia e verificar se os fatores aos quais estas são expostas podem influenciar ou não na liberação de íons.

3 JUSTIFICATIVA

As ligas de CrCo e o titânio comercialmente puro são materiais utilizados na odontologia para a fabricação de componentes protéticos e implantes, respectivamente. Estes materiais são expostos ao ambiente bucal a diferentes fatores que podem ocasionar uma diminuição da resistência à corrosão destes materiais. Alguns destes fatores são a presença de íons de flúor e cloro, variações de pH, temperatura, ações microbiológicas, exposição de materiais dissimilares em um mesmo meio, entre outros.

Com o aumento do uso de implantes e componentes protéticos tem-se uma grande necessidade de que seja investigada profundamente a resistência à corrosão destes materiais quando exposto ao ambiente bucal. Desta forma, será possível prevenir o contato destas ligas em próteses implantosuportadas.

A revisão bibliográfica sobre as ligas de titânio e de cromo-cobalto, mostraram que o meio ao qual estes materiais estão expostos pode influenciar na liberação de íons, na vida útil e no desenvolvimento de algumas doenças.

Este trabalho servirá como fundamentação prática e teórica para a continuação do estudo do comportamento destes materiais no ambiente oral e na análise dos processos de corrosão, na vida útil e na biocompatibilidade destes materiais. Este tema é de grande importância, uma vez que o controle da quantidade da liberação de íons no organismo é necessária. Logo, os resultados aqui apresentado servirão como referência para o uso ou não destes materiais em determinadas condições.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 IMPLANTES ODONTOLÓGICOS

Os implantes dentários são usados para substituir a raiz do dente e são inseridos nos maxilares servindo como suporte da prótese. O implante dentário é uma opção para pessoas que perderam um dente ou vários dentes por questões de doença periodontal, lesão ou outras razões. É de grande importância a restauração das funções mastigatórias para preservar a estrutura óssea, evitar a perda ou causar disfunção e distúrbios da fala e também pode ocasionar a deterioração da articulação temporomandibular. Embora existam outros tipos de próteses dentárias, como as pontes e dentaduras, estas não conseguem restaurar as funções de mastigação adequadamente. Por outro lado, durante a mastigação os implantes dentários exercem força adequada sobre os ossos maxilares mantendo sua funcionalidade e a estrutura óssea (REVATHI *et al.*, 2017).

Inicialmente, os implantes eram fabricados com diferentes ligas. Em 1809, Maggiolo utilizou o ouro na forma de uma raiz dentária. Logo após, foi relatado o uso de outras ligas como platina com chumbo, alumínio, latão, entre outras. Porém, em algumas destas ligas foram identificadas ausência de osseointegração, corrosão e danos aos tecidos corporais. Com a busca de novas ligas para serem utilizadas, em 1938 foi introduzida na implantologia oral a liga de CrCoMo que apresentou uma durabilidade maior, porém o sucesso clínico a médio e longo prazo foi pequeno devido a reabsorção do osso peri-implantar (BABÍK *et al.*, 2017).

Na busca por materiais biocompatíveis, o titânio puro e suas ligas começaram a ser utilizados, pois estes possuíam uma característica muito importante para esse tipo de aplicação que é a osseointegração. Essa característica é a capacidade do biomaterial criar uma interação adequada entre o implante e o tecido ósseo. Estes então passaram a ser os materiais mais utilizados na fabricação de implantes odontológicos (GONÇALVES *et al.*, 2018).

Conforme mostrado na figura 1, as partes que formam um sistema de implantes são basicamente iguais. O implante é o componente responsável por fixar toda estrutura da prótese no osso. Para melhorar o desempenho dos implantes dentários eles possuem a forma de parafuso e tratamento da superfície. Os tratamentos da superfície foram desenvolvidos para

melhorar a interação do implante com o osso. O segundo componente da estrutura é o pilar que faz a conexão entre o implante e a prótese. Normalmente, o pilar, também denominado componente protético, é conectado ao implante por meio de um parafuso. Esta conexão varia com a forma do implante, o qual pode ser do tipo hexágono externo, hexágono interno, cone Morse interno e com outras formas de acoplamento do pilar de forma que atua como um dispositivo antirotacional. A última parte da estrutura é a coroa protética, a qual pode ser fixada ao pilar por meio de um parafuso ou cimento (ANUSAVICE *et al.*, 2013).

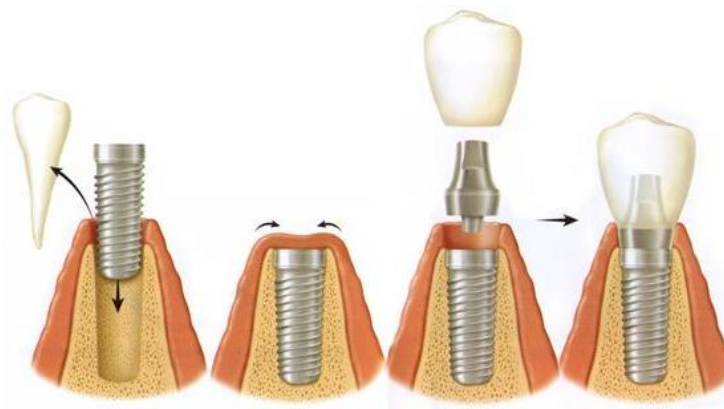


Figura 1: Processo de colocação de um implante. Retirado de <http://www.bmfacial.com.br/implantes-dentarios> acessado em 25 de julho de 2018.

O ambiente oral é um meio complexo, pois devido ao processo de mastigação além da corrosão pode ocorrer a tribocorrosão, que consiste nos movimentos e desgastes com as fricções oriundas da mastigação e influenciada pelo meio corrosivo (saliva). A ingestão de alguns alimentos, variação de pH e temperatura e a presença de micromovimentos podem influenciar diretamente na resistência à corrosão das ligas utilizadas (FERREIRA *et al.*, 2015).

4.2 TOXICIDADE DE MATERIAIS METÁLICOS

Devido à agressividade do organismo, os biomateriais metálicos liberam íons e estes podem induzir efeitos deletérios como: carcinoma, acúmulo de íons em órgãos, alergias,

alteração no metabolismo entre outras coisas. Normalmente, se uma grande quantidade de íons é liberado no organismo surgem danos aos tecidos e problemas para a saúde. É importante analisar o comportamento dos íons liberados, pois nem sempre estes interferem no corpo humano (HANAWA, 2004).

As ligas metálicas utilizadas como biomateriais possuem um filme de proteção, esse filme é um fator muito importante para o uso destas ligas, pois ele é responsável pela resistência à corrosão. Como representado esquematicamente na Fig. 2, quando o filme de óxido é rompido, a liberação de íons continua até que ocorra a regeneração do filme (HANAWA, 2004).

Alguns fatores podem influenciar diretamente na estabilidade do filme de óxido como a variação de pH, presença de alguns íons como flúor e cloro, atrito ou algum outro tipo de perturbação. Estes fatores fazem com que ocorra um processo de ruptura do filme de óxido, ocasionando aumento da taxa de corrosão devido ao processo eletroquímico de repassivação. Durante este processo ocorre aumento da corrente (densidade de corrente) no local que o filme foi rompido até que o material seja capaz de recuperar o filme de proteção. Neste processo há aumento da liberação de íons no organismo e até mesmo uma degradação das propriedades do material. A dissolução do filme também pode ser acelerada por aminoácidos e proteínas (LIU E GILBERT, 2017; ZAMAN *et al.*, 2017)

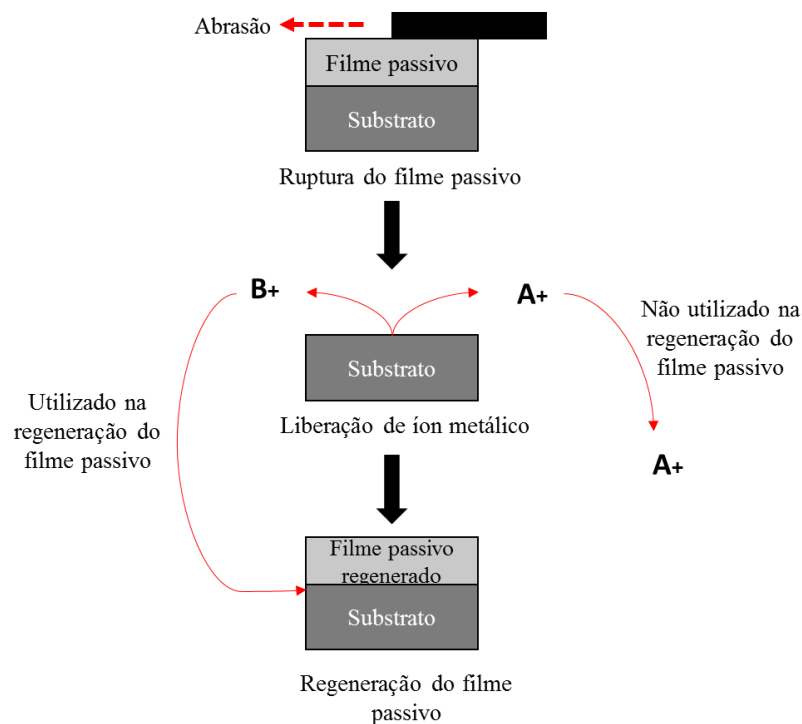


Figura 2: Mecanismo de liberação de íons metálicos após o rompimento do filme. Adaptado de Hanawa, 2004.

No ambiente oral a presença de bactérias específicas, patógenos e outros microorganismos presentes na cavidade oral podem desenvolver um processo de biocorrosão. Produtos metabólicos, incluindo ácido orgânico e inorgânico, afetam o pH da superfície da liga. A adesão de bactéria também afeta as propriedades de resistência à corrosão da liga (LUCCHETTI *et al.*, 2015).

Lopes et al,2010, relata em sua revisão que existe um GAP entre o implante e o componente. Esse GAP influencia diretamente na infiltração de bactérias na interface implante/componente. Eles relatam que a infiltração bacteriana gera nos pacientes a sensação de odor e sabores desagradáveis, devido a presença de bactérias no interior dos implantes. Isso pode acarretar inflamações nos tecidos, comprometendo a resistência e estabilidade do implante (LOPES *et al.*, 2010).

4.3 LIGAS UTILIZADAS NA ODONTOLOGIA

4.3.1 Titânio

Inicialmente as ligas de titânio foram projetadas para emprego em estruturas na indústria aeronáutica. Porém, devido as suas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, o titânio puro e suas ligas ganharam uma grande aplicabilidade na odontologia (PIVETA *et al.*, 2013).

O titânio puro possui menor resistência mecânica quando está isento de elementos de liga, mas quando há a adição de elementos de liga sua resistência mecânica aumenta, diminuindo a biocompatibilidade e elevando a possibilidade de ocorrer processos inflamatórios devido a liberação de íons que são tóxicos ao organismo. Com o intuito de aumentar a resistência mecânica e conseguir microestruturas melhoradas, foram desenvolvidos métodos de deformação plástica severa, capazes de formar materiais com grãos nano ou ultrafinos. Um destes métodos é o processo ECAP, que produz titânio nanoestruturados (Titânio hard) (KAWAŁKO *et al.*, 2018; QARNI *et al.*, 2017).

A excelente resistência à corrosão destes materiais está associado diretamente à formação de um filme passivo na superfície do material. Esse filme passivo é formado pela alta

reatividade do titânio com o oxigênio. A camada de óxido normalmente formado é de TiO_2 . Porém, ele pode coexistir com outros óxidos como: TiO e Ti_2O_3 . Sua espessura formada de modo espontânea, óxido nativo, é da ordem de 10 nm e é suficiente para conferir ao titânio uma alta resistência à corrosão (REVATHI *et al.*, 2017).

O titânio possui uma superfície muito reativa, ele possui um potencial de redução de 1.6 V. Desse modo, este material liga-se facilmente ao oxigênio formando o filme de óxido. Esse óxido formado é caracterizado como um semicondutor. Ele permite que o oxigênio se mova através da camada de óxido, formando uma nova camada, aumentando assim a espessura do filme (PRASAD, *et al.*, 2015).

Esta camada de óxido também auxilia na osseointegração, união firme e funcional entre o osso e a superfície do titânio. Por isso, para alcançar uma osseointegração perfeita e uma maior resistência à corrosão, desenvolveram-se superfícies com diferentes características através de métodos de modificação de superfície. Alguns métodos usados no tratamento da superfície dos implantes são: anodização, ataque ácido, superfícies funcionalizadas, entre outras (ALVES, 2017; WANG *et al.*, 2017).

Wang *et al.* realizaram a resistência à corrosão de uma liga de TiG2 com diferentes morfologias de superfície que consistiu P (superfície lisa), M (superfície microestruturada), MN (superfície micro/nanoestruturada) e Ag-PDA (superfície micro/nanoestruturada funcionalizada com Ag). Os resultados mostraram que as diferentes morfologias de superfície interferem diretamente na resistência à corrosão (Fig. 3). Entretanto, algumas apresentaram um aumento da corrente em potenciais mais anódicos (positivos) e outras em potenciais catódicos (negativos).

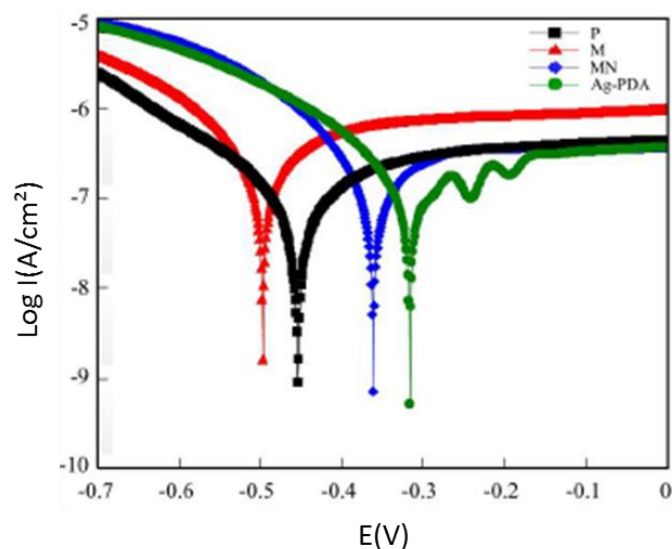


Figura 3: Curva de polarização potenciodinâmica do titânio com diferentes morfologias de superfície. Adaptado de Wang et al., 2017.

Wang et al., 2016, analisaram o comportamento corrosivo das ligas de Ti-puro, Ti-0,2Pd e Ti-0,3Mo-0,8Ni em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) contendo diferentes concentrações de flúor. Os resultados eletroquímicos (Fig. 4) mostraram que as ligas de titânio apresentaram maior resistência que o titânio puro para concentrações de flúor inferiores a 0,002M. Isso se deve ao efeito de aceleração da produção de hidrogênio da Pd e Ni no processo catódico e do efeito de inibição do molibdênio no processo anódico (WANG *et al.*, 2016).

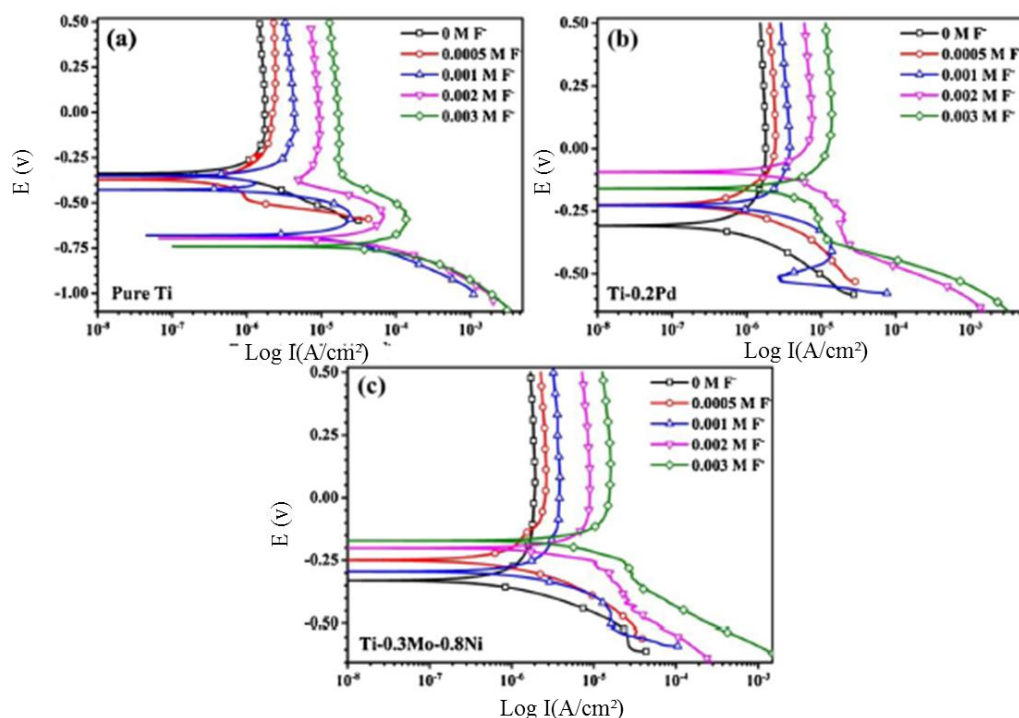


Figura 4: Curva de polarização potenciodinâmica (a) Ti-Puro, (b) Ti-0,2Pd e (c) Ti-0,3Mo-0,8Ni em meio de H_2SO_4 contendo flúor. Adaptado de Wang et al., 2016.

4.3.2 Ligas de Cromo- Cobalto (CRCO)

As ligas de CrCo são amplamente utilizadas como biomateriais devido as suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Sua alta resistência à corrosão está diretamente ligada a formação de um filme passivo em sua superfície formado por óxido de cromo e óxido de cobalto. Esse filme de óxido se forma espontaneamente sob condições normais, possui uma espessura em escala nanométrica e é capaz de isolar o metal

se tornando uma barreira cinética evitando que ocorra uma dissolução (LIU E GILBERT, 2017, ANTUNES E LIMA, 2018).

O filme de óxido formado na superfície das ligas de CrCo é composto de óxido de cromo e óxido de cobalto. Em ligas que possuem também Mo, este não forma óxido, o cromo e o molibdênio ficam mais distribuídos no interior do filme. Sua espessura é entorno de 2,5nm (HANAWA, 2004).

A representação esquemática mostrada na Fig. 4 foi feita a partir de um estudo realizado por Hanawa et al., 2001, que estudaram o filme de óxido de uma liga de CoCrMo. Após o polimento da liga ocorre a formação de um óxido contendo Co, Cr e Mo na superfície. Durante a cultura de célula ocorre a dissolução do Co, ficando assim na superfície da liga um óxido de Cr contendo uma pequena quantidade de óxido de molibdênio. O fosfato de cálcio adere a parte superior da liga (HANAWA et al., 2001).

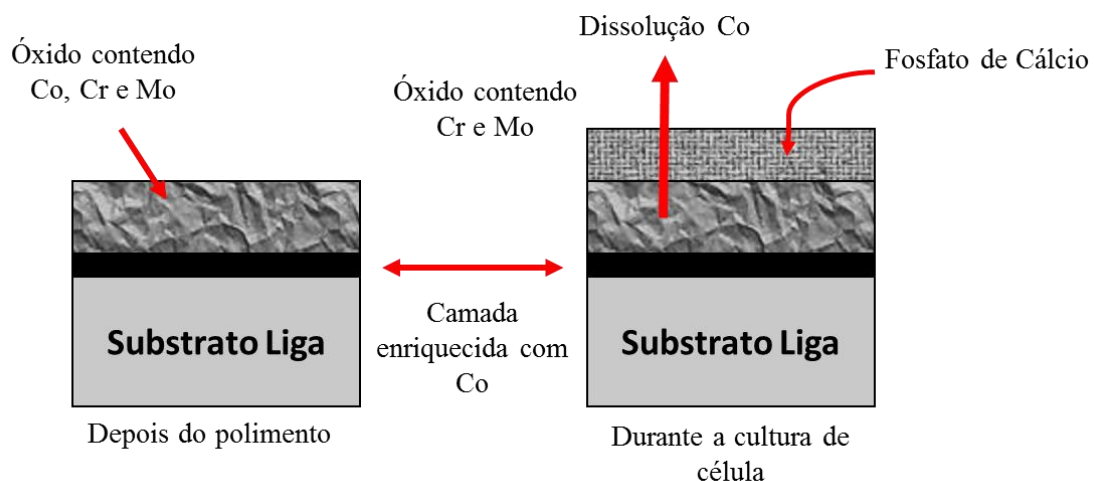


Figura 5: Representação esquemática da reconstrução do filme de óxido de uma liga CoCrMo após o polimento e durante cultura de células. Adaptado de Hanawa, 2004.

Enquanto o óxido de cromo pode ser atacado por íons cloreto e flúor, ocorrendo assim o rompimento do filme. O óxido de cobalto sofre corrosão pelos íons de cloreto e por bicarbonato, este último combinado com o cobalto forma um complexo de carbonato de cobalto (HUKOVIC´ E BABIC´, 2007).

O cromo é um cofator que ajuda na regulação do teor de açúcar no sangue. Quando há uma deficiência de cromo no organismo pode ocorrer hiperglicemia (aumento dos níveis de açúcar no sangue) e glucosúria (glicose na urina). Ele se apresenta em diferentes estados de

oxidação. Entretanto, os mais comuns são Cr III e Cr VI, sendo que o composto trivalente não apresenta nenhum risco à saúde e o hexavalente apresenta alta toxicidade e propriedades cancerígenas. Quando o Cr VI entra em contato com o corpo e vai para a corrente sanguínea, é reduzido a Cr III no sangue antes de entrar na célula e é excretado na urina. Contudo, se estiverem em altas concentrações pode levar danos ao DNA. O motivo do Cr VI ser altamente tóxico é devido à sua grande capacidade oxidativa, que após atingir a corrente sanguínea pode danificar os rins, fígado e células sanguíneas através da oxidação (CHEN E THOUAS, 2015).

O cobalto por sua vez é responsável por favorecer o desenvolvimento dos glóbulos vermelhos no sangue, está presente na vitamina B12. Baixas concentrações de cobalto no organismo faz com que ocorra deficiência metabólica, depressão mental e baixa resistência física. O excesso de cobalto pode acarretar problemas pulmonares, cardiomiopatia, anorexia e policetemia (CHEN E THOUAS, 2015). Os efeitos do excesso de Cr e Co estão listados na tabela (1).

Tabela 1: Efeito do excesso de Cr e Co no organismo. Adaptado Chen e Thouas, 2015.

Elemento	Valores Normais no organismo (mol/L)	Toxicidade	Efeito
Co	1×10^{-10}	Moderada	Cardiomiopatia, Anorexia, Policetemia
Cr	4×10^{-9}	Moderada - Cr ³⁺ Elevada - Cr ⁶⁺	Danos ao DNA Câncer

Lucchetti et al., 2015 estudaram as ligas de CoCr submetidas à diferentes técnicas de processamento (fundição, fresagem e sinterização a laser). Eles submeteram as ligas a ensaio de imersão por 30 dias em solução com diferentes pH e depois com a presença de bactérias. Os autores constataram que ocorreu uma baixa liberação de íons e que a presença de bactérias não fez nenhuma diferença nos resultados, mostrando que esta liga é apropriada para uso na odontologia (LUCCHETTI *et al.*, 2015).

4.4 CORROSÃO GALVÂNICA EM BIOMATERIAIS

Os materiais dentários utilizados no ambiente oral estão sujeitos a reações químicas e eletroquímicas, desgaste e forças mecânicas de mastigação. Reações eletroquímicas destes materiais levam a diferentes formas de corrosão, que causam a liberação de íons metálicos na saliva e nos fluídos corpóreos, causando uma deterioração do material utilizado. As possíveis formas de corrosão que podem ser encontradas são a corrosão por pite, galvânica, fresta, generalizada, crevice e fadiga. O uso de diferentes ligas em um ambiente oral como o uso de suportes ortodônticos, implantes, componentes protéticos e restaurações pode ocasionar o surgimento de corrosão galvânica (Karov, 2001).

No caso específico dos implantes dentários, a corrosão galvânica ocorre quando materiais dissimilares são colocados em contato dentro da cavidade oral ou dentro dos tecidos. A saliva penetra nos componentes protéticos que estão em contato com os implantes, fazendo com que ocorra a dissolução do metal gerando uma corrente, devido a uma diferença de potencial provocada pela formação da célula galvânica (VALERO *et al.*, 2018).

Na odontologia, os implantes acoplados aos componentes protéticos estão diretamente relacionados à formação de uma célula galvânica (Fig. 6) quando são utilizados materiais dissimilares. A liga que sofre corrosão é a liga menos nobre ou mais ativa. Esse par galvânico pode resultar em uma região eletropositiva ao longo da interface do implante com o osso que poderá influenciar na reabsorção óssea (TAHER e JABAB, 2003; JÚNIOR *et al.*, 2013).

O uso de metais diferentes deve ser evitado devido à liberação de íons que podem induzir a perimplantite e falha no tratamento. Os íons liberados pelo processo de corrosão são fagocitados por macrófagos liberando mediadores de inflamação na forma de citocinas, que vão inibir a produção de osteoblastos e promover uma ação osteolítica, que leva a um afrouxamento do implante. Com isso, pode ocorrer a diminuição da resistência do material à fadiga, ocasionando assim a fratura do implante (VALERO *et al.*, 2018).

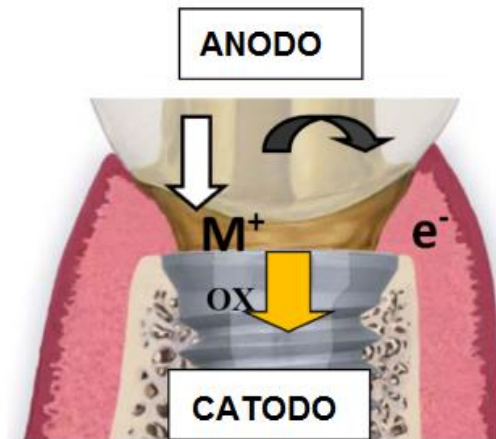


Figura 6: Par galvânico formado em implantes: o metal mais ativo atua como anodo enquanto o metal menos ativo age como catodo. Retirado de Valero et al., 2018.

Milankov e seus colaboradores realizaram um estudo em mais de 250 pacientes com diferentes metais presentes na boca e relataram que os casos que apresentaram uma corrente maior que $5\mu\text{A}$ e voltagem maior que 100mV , era evidente a presença de periimplantite e falha nos implantes. A razão destes problemas é relativo a presença de corrente galvânica (MILANKOV *et al.*, 2015).

Valero e seus colaboradores estudaram a resistência à corrosão de cinco diferentes ligas utilizadas na odontologia, sendo duas ligas de CrCo, uma liga de NiCrTi, uma liga de Au e uma liga de Ti6Al4V e o seu efeito quando acoplados a implantes de TiG2. O meio utilizado para o estudo foi saliva artificial com algumas variações de pH. Os pesquisadores concluíram que o acoplamento do titânio com componente de CrCO só gerou corrente galvânica em solução ácida contendo flúor e que o efeito galvânico é dependente da composição química da solução e do material acoplado, aumentando quando se passa a componentes de Ti-6Al-V (VALERO *et al.*, 2018).

Bakhtari et al., 2010, estudaram a corrosão galvânica entre braquetes e fios ortodônticos em meio de saliva artificial. A (Fig. 7) apresenta as medidas de corrente galvânica obtidas pelos autores, que indica que materiais que apresentam potenciais mais próximos como a liga de NiTi acoplada a Ti apresenta uma menor corrente de corrosão galvânica, do que a liga de Ti-Beta acoplada ao braquete de aço inoxidável.

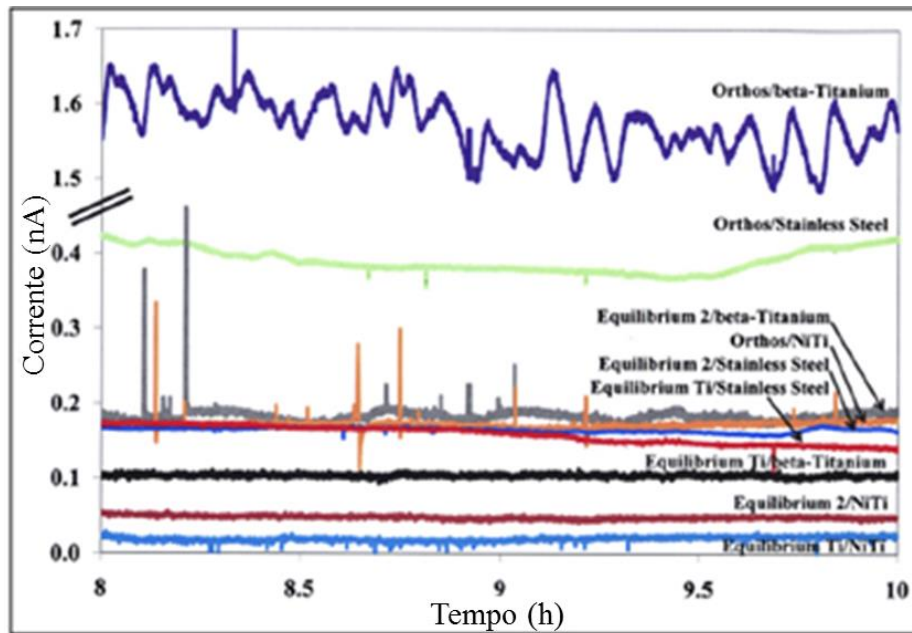


Figura 7: Comparação das correntes galvânicas medidas de 8 a 10h para todas as combinações de braquetes e fios. Adaptado Bakhtari et al, 2010.

A principal técnica utilizada para a realização de medidas galvânicas é a técnica de ZRA (zero resistance ammeter). Cardoso et al., 2012, utilizaram desta técnica para investigar a possibilidade de ocorrência de corrosão galvânica entre juntas dissimilares soldadas e o comportamento delas quando expostas ou não a inibidores de corrosão. Essa técnica permitiu que fosse verificado a existência de uma corrente galvânica entre o metal de base e o cordão de solda. Além disso, permitiu verificar se a adição do inibidor diminuía ou não a corrente galvânica. Com isso, concluiu-se que essa técnica mostrou-se apropriada para esse tipo de análise (CARDOSO *et al.*, 2012).

4.5 DIAGRAMA DE POURBAIX

Os diagramas de Pourbaix constituem em um gráfico que relaciona potencial e pH, permitindo a possibilidade de prever condições sob as quais pode se ter processos de corrosão, regiões de imunidade e regiões de passivação (GENTIL., 2007).

Pourbaix, 1984, afirmou que a corrosão metálica em ambientes aquosos e fluídos corporais envolve o estabelecimento de células de corrosão. A corrosão gerada por estas

células são controladas por fatores termodinâmicos e cinéticos. Os fatores cinéticos conseguem determinar a taxa de corrosão e os fatores termodinâmicos determinam a tendência da corrosão (Pourbaix., 1984).

As regiões presentes no diagrama permitem que possa ser identificado a estabilidade termodinâmica de inúmeras fases do metal, por exemplo íons metálicos, seus óxidos e o metal de acordo com o pH e o potencial do eletrodo. Entretanto, não fornece informação alguma em relação a cinética das reações.

Nas figuras 8, 9, 10 e 11, são apresentados os diagramas de Pourbaix do Cr, Co, Mo e Ti respectivamente.

A liga utilizada na odontologia para a fabricação de componentes costuma-se ter 28% de Cr em sua composição, uma quantidade bastante significativa, seu diagrama está representado na figura 8. O Cr deixa a região de imunidade na faixa de potencial que vai de -1100mV, EH e -910mV, EH, em pH ácido. O Cr apresenta na região de corrosão a formação de íons Cr^{++} e Cr^{+++} , esta região é limitada em relação a valores de pH menores que 3.

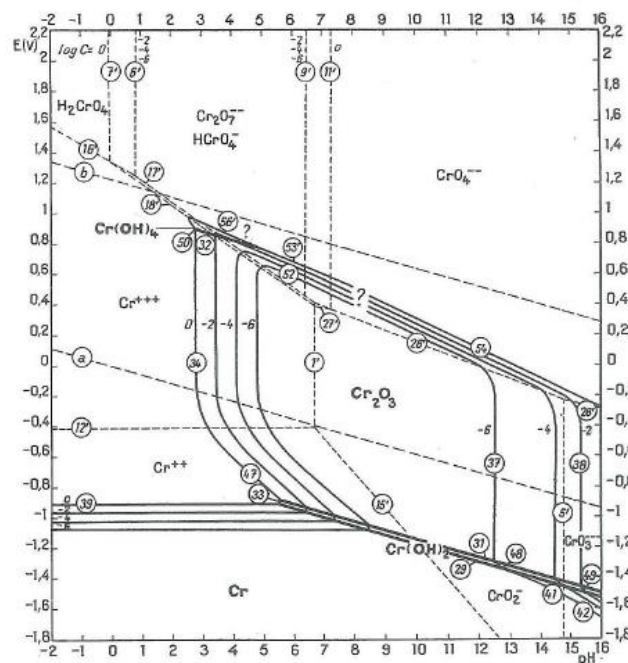


Figura 8: Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-água, à 25°C, retirado de Pourbaix, 1974.

As ligas de cobalto usadas na odontologia apresenta uma maior região de estabilidade em potenciais mais negativos. Nos potenciais que entre -460mV e -280mV, este sai da região de estabilidade e passa para a região de corrosão. Este comparado ao Cr possui maior influência do pH, pois em pH menor que 6 ocorre a dissolução do material.

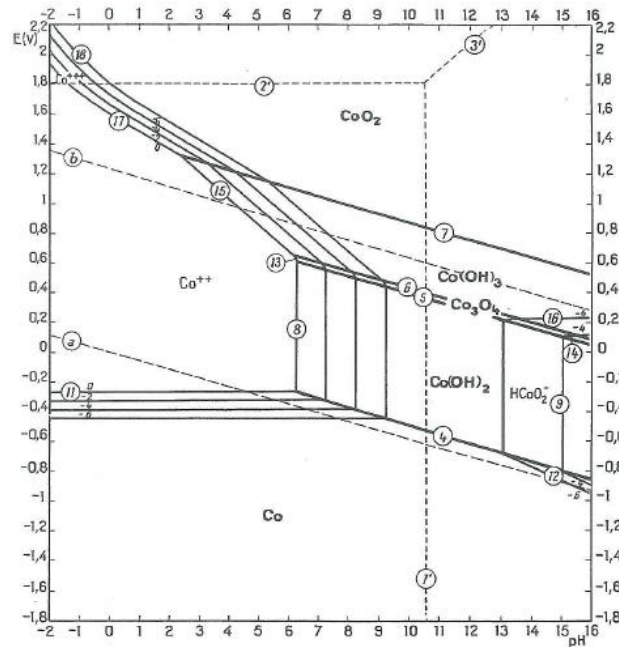


Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o sistema Co-água, à 25°C, retirado de Pourbaix, 1974.

O diagrama de poubaix do Mo está exposto na Fig.10, este elemento encontra-se em menor quantidade nas ligas odontológicas. A sua região de imunidade é grande e está entre -800mV e -400mV. Acima destes potenciais para pH abaixo de 4, encontra-se a região de corrosão do material, nessa região ocorre o processo de dissolução.

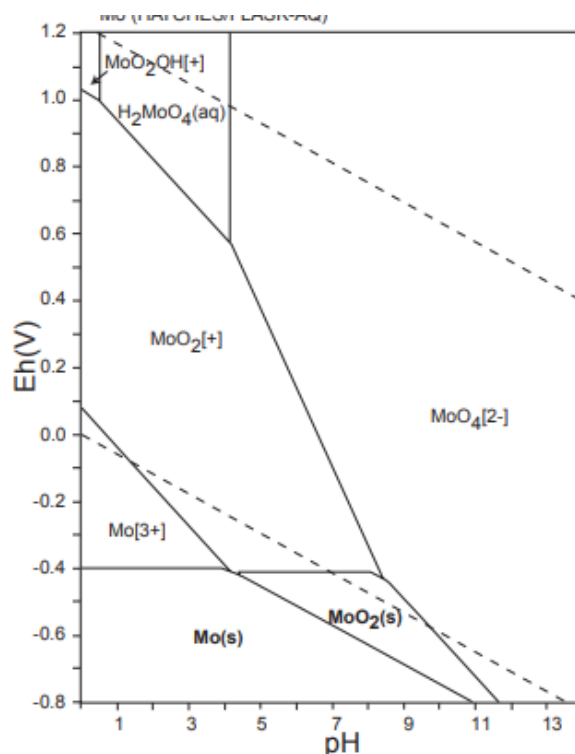


Figura 10: Diagrama de Pourbaix do Mo para o sistema Co-água, à 25°C.

Analisando o diagrama de Pourbaix do titânio observa-se que a região em que ele possui passividade, está diretamente relacionada à região de estabilidade dos óxidos TiO , TiO_2 e TiO_3 . Na região em que o pH encontra-se mais ácido, entre 0 e 5, e entre os potenciais entre 0 e -1.8V, o processo de dissolução do titânio é mais acentuado.

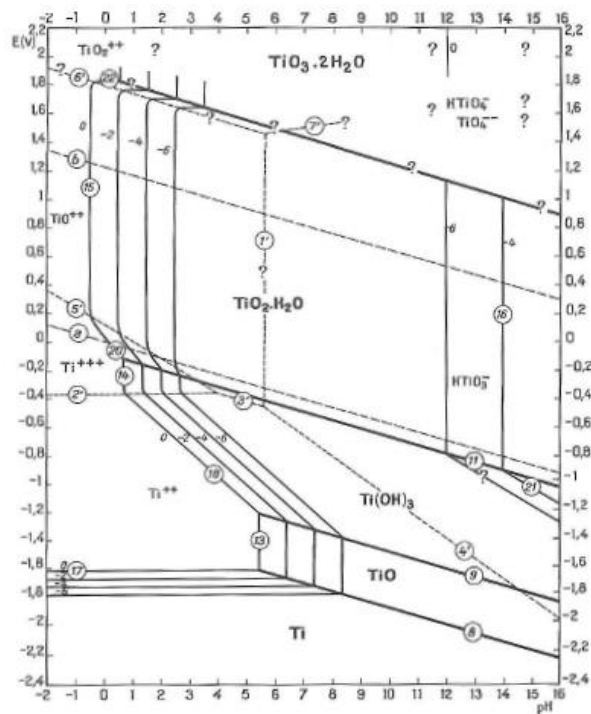


Figura 11: Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-água, 25°C, retirado de Pourbaix, 1974.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram estudadas três ligas comumente utilizadas em sistemas de próteses dentárias implantosuportadas: CrCo, titânio comercialmente puro grau 4 (TiG4) e TiG4 HARD. O Ti HARD (nome comercial) também chamado de titânio nanocristalino é a liga TiG4 submetida a alta taxa de deformação a frio para obter o refino do tamanho do grão e aumentar a resistência mecânica.

As ligas utilizadas neste estudo foram recebidas na forma de cilindros, pilares protéticos e implantes. Os implantes usados foram os com as designações comerciais Easy e Double fabricados com a liga TiG4 Hard e TiG4, respectivamente. Os pilares foram fabricados com a liga CrCo. Todos os materiais utilizados neste estudo foram fornecidos pela empresa Conexão Sistemas de Prótese Ltda (Arujá, SP).

A liga de CrCo usada na fabricação dos componentes protéticos foi a especificada pela norma ASTM F1537 com composição química nominal Cobalto-28Cromo-6Molibdênio.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A caracterização da composição química das ligas foi realizada por análise qualitativa no EDS (Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia por energia dispersiva). O ensaio foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG com microsonda acoplada pertencente ao laboratório de Microscopia Eletrônica do IME.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento MEV FEI Quanta FEG 250, parametrizado e ajustado conforme as características individuais de cada amostra.

5.4 RUGOSIDADE

A rugosidade dos implantes e do pilar de CrCo foram determinadas em um perfilometro 3D da marca Zygo, modelo NEW VIEW 7100.

5.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

As análises eletroquímicas foram realizadas nos seguintes eletrólitos: NaCl 0,9% e uma solução de enxaguante bucal utilizado comercialmente. A composição química do enxaguante bucal está apresentada na Tabela 2. O ajuste do pH na solução de NaCl foi feita utilizando HCl.

Tabela 2: Composição química do enxaguante bucal. Fabricado pela Colgate Palmolive Industrial LTDA no Brasil em Campo (São Paulo).

Componentes químicos	Cloreto de Cetilpiridínio	Água	Glicerina	Sorbato de potássio	Fluoreto de sódio
	0,075%	-	-	-	225ppm

5.5.1 Medida de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Os ensaios eletroquímicos para medida de potencial de circuito aberto (OCP) e a curva de polarização potenciodinâmica foram realizados com o potenciostato da marca Omnimetra Instrumentos, modelo PG-3901 pertencente ao laboratório de Biomateriais do IME.

Os ensaios de cronoamperometria (polarização potencioestática), impedância eletroquímica e medida de corrente e potencial galvânicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N pertencente ao laboratório de pesquisa em Processos Metalúrgicos – LPPM da UEZO.

Inicialmente, foi feita a preparação dos corpos de prova para a realização dos ensaios de corrosão. As amostras recebidas na forma de cilindro foram conectadas a um fio de cobre e embutidas a frio em resina acrílica (Fig.12). Após o embutimento, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica utilizando lixas de carvão de silício (SIC) com granulometrias de 200 a 1200 Mesh. Em seguida, desengorduradas e lavadas.

Para os ensaios utilizando os implantes, estes no estado como recebido, foram conectados a um fio de cobre e isolados com um o-ring para evitar algum problema de contato do material com fio durante o ensaio (Fig. 12).

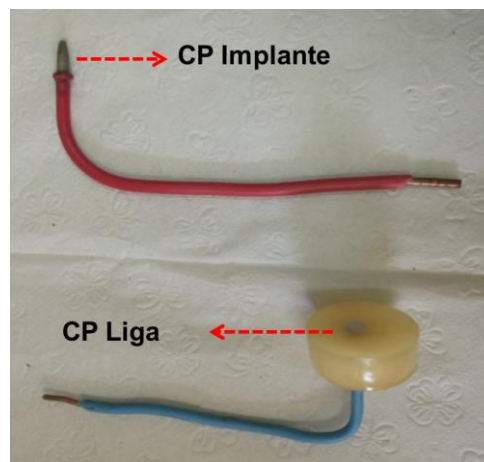


Figura 12: Corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos. Foto obtida pelo autor.

A célula eletroquímica utilizada para os ensaios foi uma célula convencional contendo três eletrodos: eletrodo de referência (Calomelano), contra-eletrodo (platina) e eletrodo de trabalho (corpo de prova). Todos os eletrodos foram conectados ao potenciostato, o qual foi ligado a um computador para a aquisição dos dados.

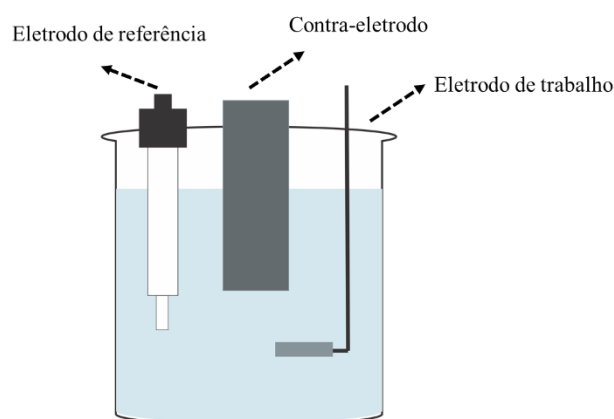


Figura 13: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada para os ensaios.

O ensaio inicial foi o OCP que baseia-se em medir o potencial de equilíbrio do metal no meio ao qual está sendo submetido. O tempo para o potencial entrar em equilíbrio depende do material e não existe uma norma que determina este tempo. Para este ensaio foi adotado o tempo de medição de 1 h.

5.5.2 Polarização Potenciodinâmica anódica

A polarização potenciodinâmica é uma das principais técnicas utilizadas para estudar a resistência à corrosão de diferentes ligas. As curvas foram obtidas após as medidas de OCP, com velocidade de varredura de 0,01 V/s. A faixa de varredura utilizada variou de -1V a 1V em função da condição estudada.

5.5.3 Cronoamperometria, impedância eletroquímica e medidas galvânicas.

A célula eletroquímica utilizada nestes ensaios foi similar a utilizada nos ensaios eletroquímicos realizados no laboratório de Biomateriais, contendo três eletrodos: calomelano (referência), fio de platina (contra-eletrodo) e o eletrodo de trabalho (diferentes amostras metálicas). O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 302N, localizado no LPPM/UEZO.

Os ensaios de cronoamperometria foram realizados utilizando diferentes potenciais que foram escolhidos a partir da curva de polarização potenciodinâmica. Os potenciais escolhidos foram 150mV, -150mV, -300mV e -800mV.

A impedância eletroquímica foi realizada utilizando os parâmetros: amplitude 7mV em relação ao potencial de circuito aberto (obtido em 1800s), resolução de 7 pontos por década e frequência de 3mHZ a 100kHz.

Baseado na norma ABNT NBR 15613-5 de 2016, a medida de corrente galvânica foi realizada utilizando como contra-eletródo o material considerado como cátodo e o ânodo foi o eletródo de trabalho. A medida do potencial de circuito aberto, obtida após um tempo de estabilização de 3600 s foi utilizada como parâmetro para determinar o ânodo e o cátodo dos ensaios de corrente e potencial galvânico nos diferentes meios eletrolíticos.

A determinação do ânodo e do cátodo foi feita a partir da determinação do potencial de circuito aberto para cada material no eletrólito escolhido. A corrente galvânica foi monitorada por um período de 1h e 24h, todas as análises foram realizadas com no mínimo em duplicatas.

Inicialmente, foi utilizado como eletródo de trabalho (ânodo) a liga de CrCo e o Ti G4 como contra-eletródo (cátodo). Entretanto, após as primeiras medições foi observado uma corrente negativa (cátódica) e os demais ensaios foram realizados utilizando o Ti G4 como eletródo de trabalho (ânodo) e a liga CrCo como contra-eletródo (cátodo).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados das análises químicas semi-quantitativa por EDS acoplado ao MEV. Mostra-se nas Figuras 14, 15 e 16 os espectros obtidos.

Tabela 3: Composição química semi-quantitativa da liga TiG4 obtida por análise de EDS.

Elemento	Série	Normalizado %peso	% atômico	Erro 3 sigma (%peso)
Ti	K	99,32	97,34	0,09
C	K	0,68	2,66	0,03
	Total	100,00	100,00	

Tabela 4: Composição química semi-quantitativa da liga TiG4 Hard obtida por análise de EDS.

Elemento	Série	Normalizado %peso	% atômico	Erro 3 sigma (%peso)
Ti	K	96,96	88,90	1,32
C	K	3,04	11,10	0,33
	Total	100,00	100,00	

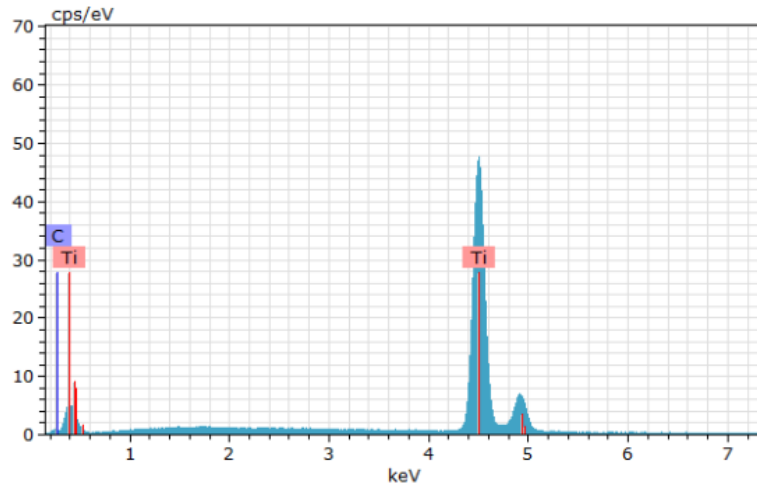


Figura 14: Espectro obtido por EDS da liga de TiG4 para avaliação da composição química.

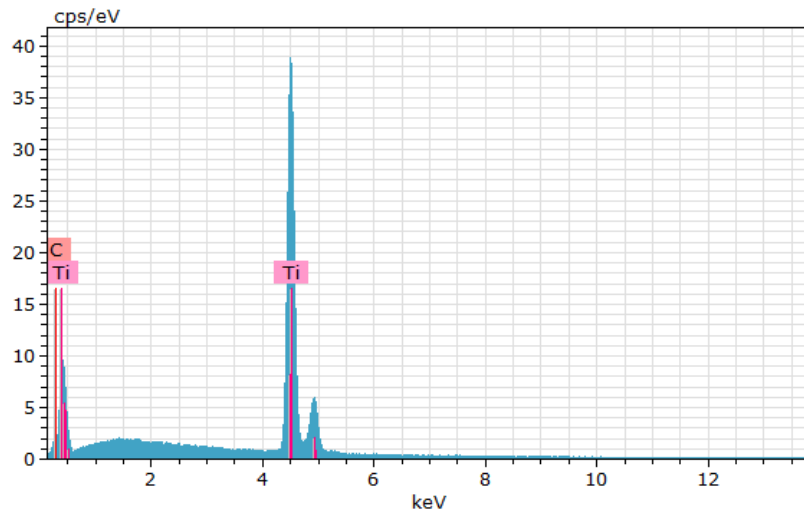


Figura 15: Espectro Obtido por EDS da liga de TiG4 Hard para avaliação da composição química.

Tabela 5: Composição química semi-quantitativa da liga CrCo obtida por análise de EDS.

Elemento	Série	Normalizado %peso	% atômico	Erro 3 sigma (%peso)
Co	k	68,75	66,35	1,78
Cr	k	27,05	29,60	0,69
Mo	k	3,76	2,23	0,15
O	k	0,22	0,80	0,08
C	k	0,22	1,02	0,10
	Total	100,00	100,00	

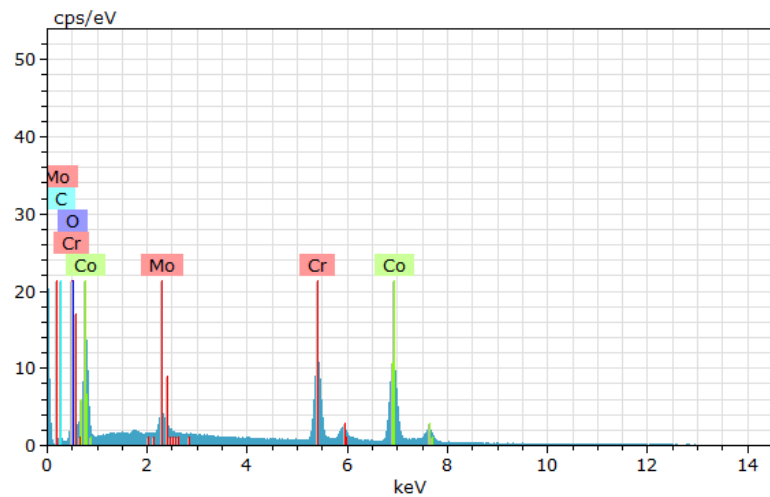


Figura 16: Espectro obtido por EDS da liga de CrCo para avaliação da composição química.

Os valores das composições químicas obtidos nas análises com EDS se aproximam dos valores informados pela empresa e pela norma utilizada para a fabricação das ligas. Levando em consideração o intervalo de confiança para o último item da tabela, o valor da imprecisão do equipamento foi de 99,73%.

6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises das morfologias das superfícies no MEV foram realizadas para avaliar a possível influência do acabamento da superfície na resistência à corrosão dos implantes e dos pilares.

A morfologia da superfície dos implantes é um fator importante para o sucesso da reabilitação oral, determinante a osseointegração e pode ser caracterizada pela identificação do tipo de óxido e por parâmetros de rugosidade. A osseointegração é influenciada pelas propriedades físicas e químicas da superfície do material. Fatores como a morfologia da superfície do implante, energia de superfície da camada do óxido do titânio influenciam nas interações com proteínas e células.

Diferentes tratamentos de superfície foram desenvolvidos para melhorar a resposta celular das superfícies dos implantes. Alguns dos tratamentos desenvolvidos foram: jateamento com fosfato de cálcio, anodização, jateamento com TiO₂ + tratamento com ácido fluorídrico, ataque ácido, entre outros. Entretanto, além de verificar se o tratamento de superfície do implante melhora a osseointegração, é necessário analisar a influência na resistência à corrosão do material.

Na Fig.17 são mostradas as morfologias das superfícies do implante Easy em diferentes aumentos. Este implante é fabricado com a liga de TiG4 submetida a deformação severa, comercialmente chamada de TiG4 Hard. Pode-se observar que a superfície do implante apresenta uma rugosidade característica do tratamento com ácido, onde se verifica a presença de microcavidades. As microcavidades na superfície do implante são responsáveis pelo aumento da rugosidade e melhorias dos mecanismo de interação celular.

Segundo JÚNIOR e VIEIRA, 2013, o ataque ácido na superfície pode ser utilizado na sua forma simples ou após o uso de algum processo de jateamento, fazendo com que ocorra um aumento nos níveis e quantidade de formação óssea sobre a superfície dos implantes. O ataque ácido faz com que surja na superfície diferentes graus de corrosão no implante e modifica a superfície aumentando a sua rugosidade. A maior rugosidade e maior grau de corrosão superficial depende do tempo de exposição ao ataque e a concentração da solução química de tratamento.

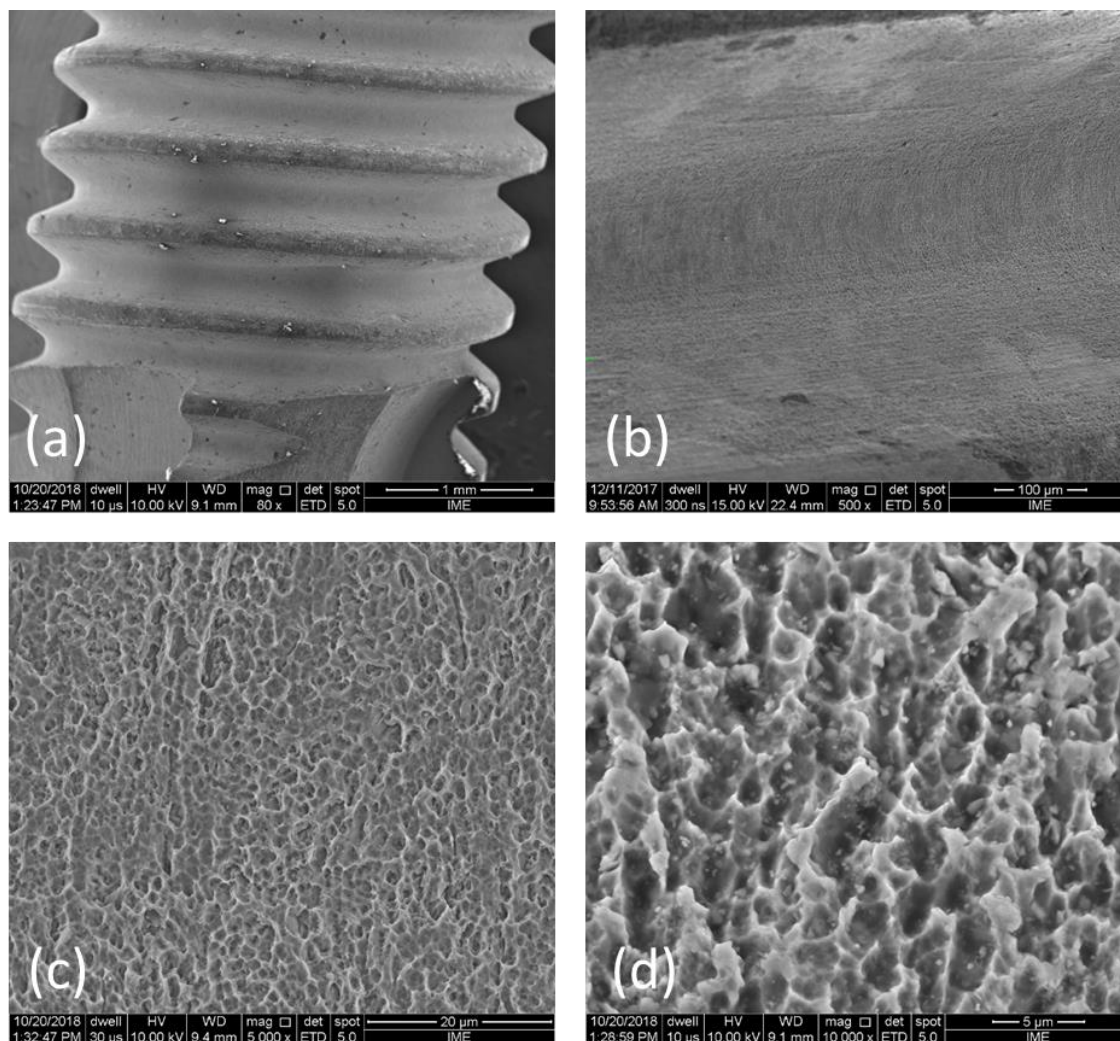


Figura 17: Morfologia da superfície do implante Easy em diferentes aumentos: (a) 80x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x. Característica típica do tratamento com ácido.

Na Fig. 18 são mostradas as morfologias da superfície do implante Double em diferentes aumentos. Observa-se que a topografia e a rugosidade da superfície do implante são semelhantes a do implante Easy. Este resultado pode ser associado ao mesmo tratamento com ácido, havendo diferença somente na liga utilizada para a fabricação. A liga utilizada para a fabricação do implante Double é a liga de TIG4 sem nenhum tipo de deformação plástica severa.

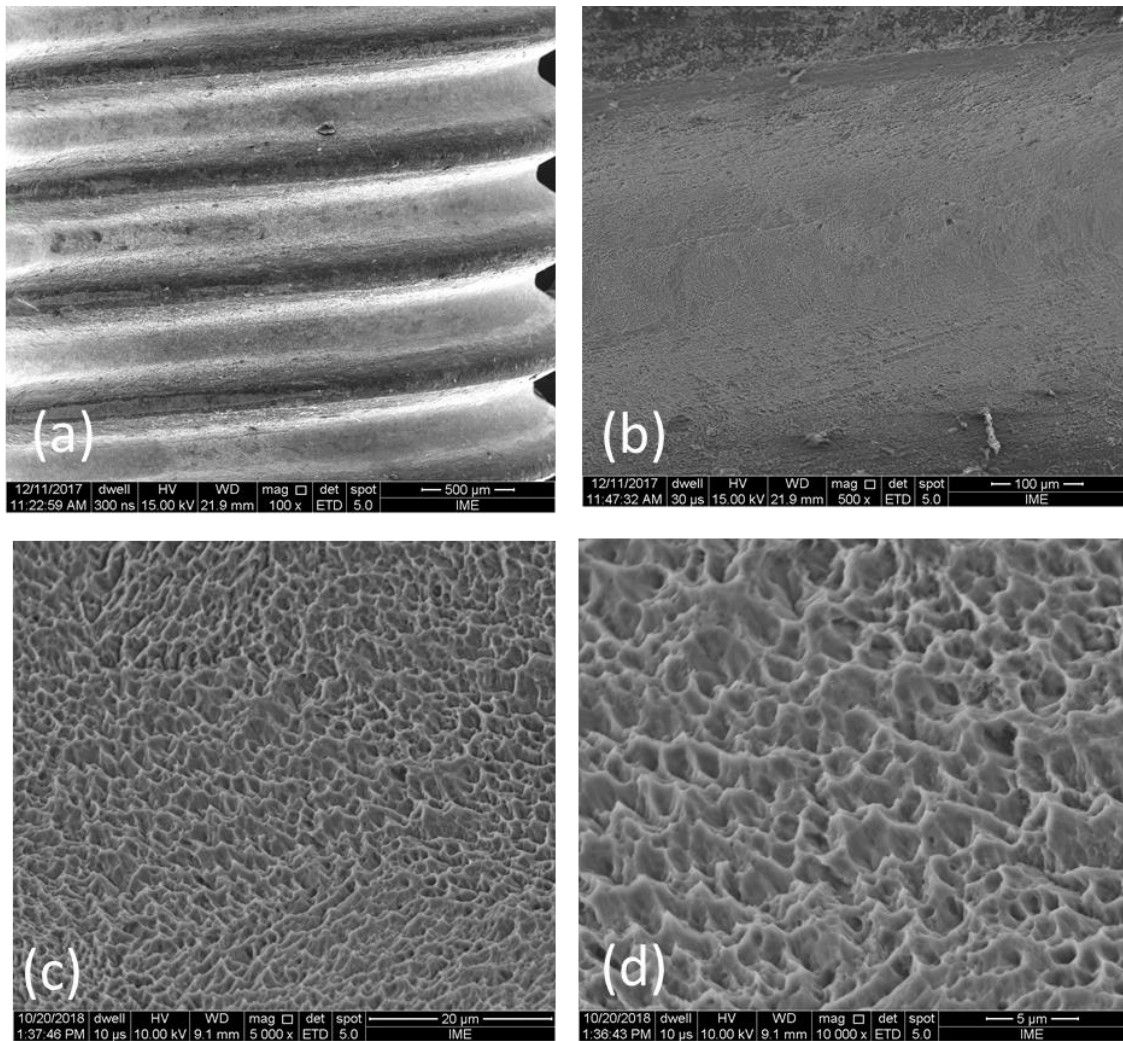


Figura 18: Morfologia da superfície do implante Double em diferentes aumentos: (a) 100x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.

As superfícies do componente protético (pilar) observada na Fig 19, apresenta uma diferença em comparação a superfície dos implantes. Os componentes protéticos não foram submetidos ao tratamento da superfície, estão no estado como usinados e foram fabricados com a liga CrCo. Comparando as micrografias das superfícies dos componentes com as dos implantes, observa-se que o componente não apresenta rugosidade e porosidades. Não há necessidade de qualquer tipo de tratamento dos componentes protéticos, visto que não ocorre osseointegração, dificulta o encaixe com o implante e a existência de rugosidade facilita a adesão bacteriana. Em todas as imagens mostradas na Fig 19, pode-se observar que a superfície é lisa com a presença de alguns defeitos de usinagem.

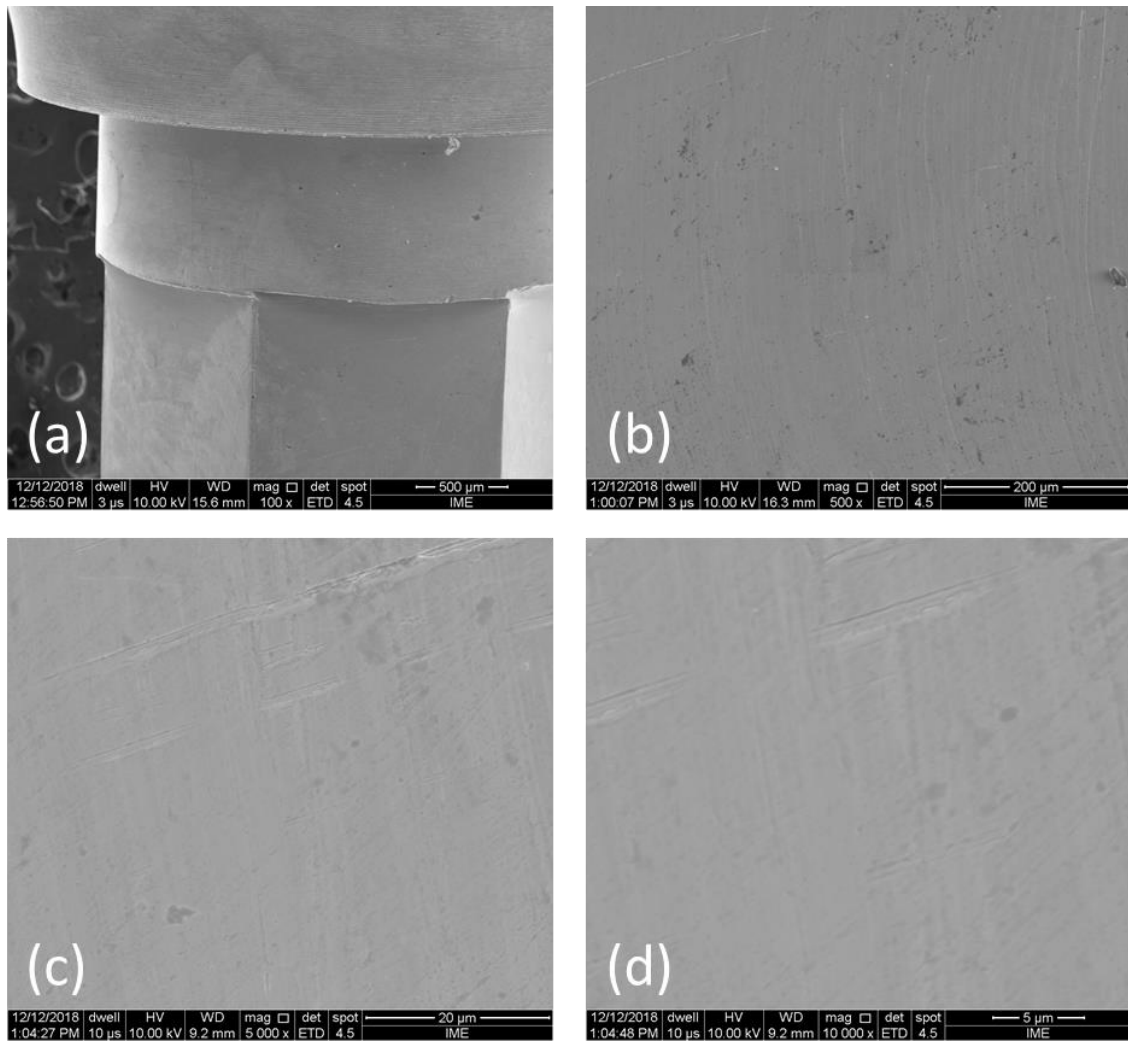


Figura 19: Morfologia da superfície do componente protético (pilar) CrCo em diferentes aumentos: (a) 100x, (b) 500x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.

6.3 RUGOSIDADE

Na tabela (6) são apresentados os valores médios dos parâmetros de rugosidade das superfícies dos implantes e do componente protético. A análise estatística mostrou que há diferença estatística significativa entre a rugosidade da superfície dos implantes e do componente. Como pode ser observado os implantes apresentam maior rugosidade que a superfície do componente. Estes valores corroboram os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície do material, que mostrou que a rugosidade entre as superfícies eram diferentes.

Tabela 6: Parâmetros de rugosidade superficial dos implantes e do componente.

Material	Ra (μm)
Componente	0,281 \pm 0,014
Implante Easy	1,050 \pm 0,26
Implante Double	1,417 \pm 0,43

A diferença de rugosidade está diretamente relacionada ao tratamento com ácido ao qual os implantes foram submetidos. As morfologias e as rugosidades das superfícies dos implantes tem grande influência no tempo da osseointegração e no índice de sucesso dos implantes. Implantes que possuem rugosidade da ordem de 1,0 μm melhoram a ancoragem óssea, otimiza a estabilidade do implante e aumentam a osteointegração. Neste trabalho será analisado a influência das diferentes rugosidades na resistência à corrosão.

Dentre os implantes analisados o implante Double tem maior rugosidade, isto pode ser devido à retividade da liga utilizada na sua fabricação com a solução ácida de tratamento.

Observa-se na Fig 20 as imagens 3D das amostras estudadas. Observa-se que na figura 20 (a) a superfície apresenta uma menor rugosidade comparada as imagens 17(b) e (c) que são dos implantes. Isso só confirma o que foi observado com os valores de Ra e com as morfologias da superfície mostradas nas figuras 17, 18 e 19.

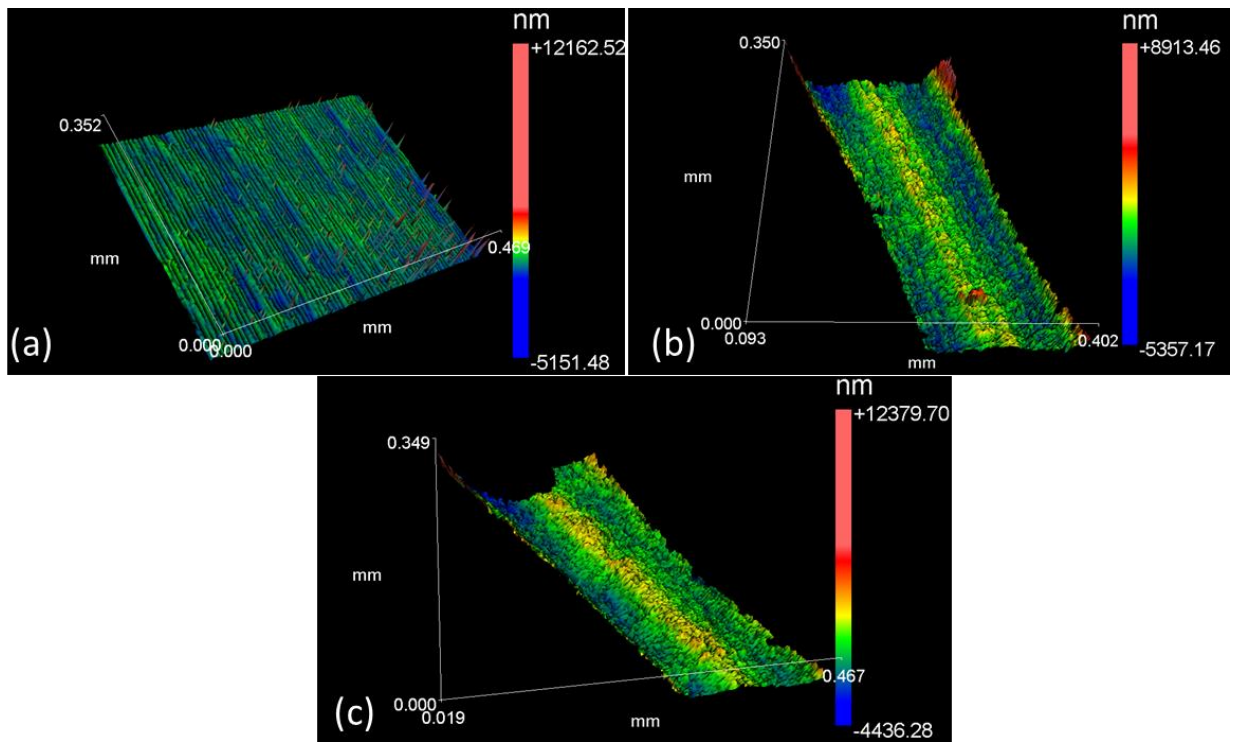


Figura 20: Morfologia 3D obtidas no rugosímetro Zygo das superfícies dos materiais. (a) Componente protético, (b) Implante Easy e (c) Implante Double.

6.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

6.4.1 OCP

Inicialmente, foi medido a evolução do potencial de circuito aberto durante 3600s. Na figura 21 são apresentadas as curvas obtidas com a imersão dos materiais em uma solução de NaCl 0,9% com pH6. Observa-se que não há variação significativa entre os potenciais de corrosão dos materiais. Os valores de OCP foram de aproximadamente de -150mV. Os materiais estudados apresentam uma formação de óxido na superfície que é responsável pela alta resistência à corrosão dessas ligas. Os valores semelhantes de OCP podem ser explicados pela formação do óxido com características semelhantes.

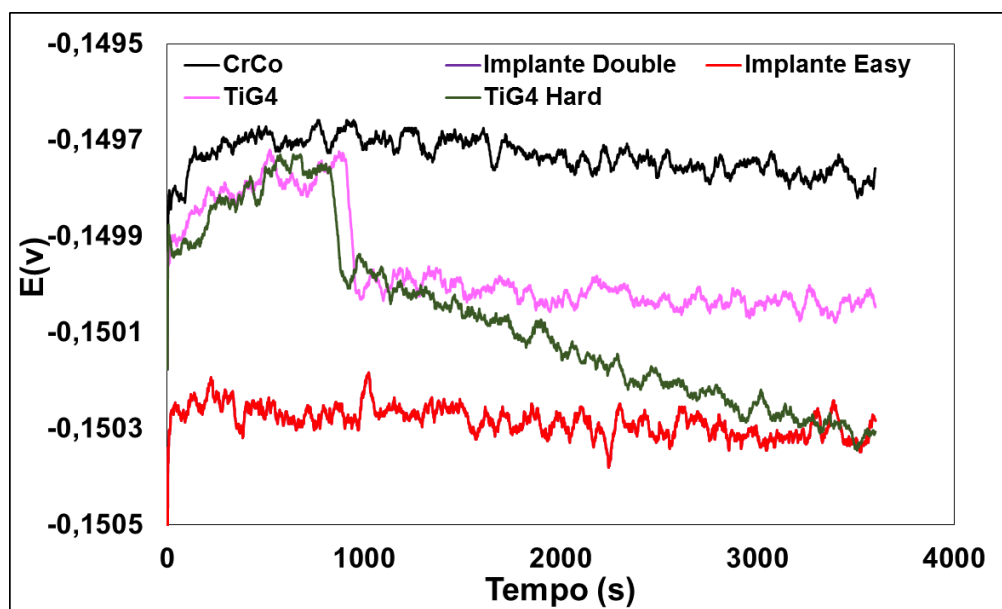


Figura 21: OCP dos diferentes materiais estudados em meio de NaCl 0,9% com pH igual a 6.

No ambiente bucal existem diferentes fatores que afetam a resistência à corrosão, como variação do pH, presença de íons de cloreto e fluoreto e entre outros. Uma investigação crítica foi realizada para avaliar a influência destes fatores sobre a resistência à corrosão das ligas estudadas. Mostra-se na Fig. 22 o OCP da liga de TiG4 em solução de NaCl 0,9% com pH6, pH3 e pH2 e em solução de enxaguante bucal. Observa-se que não há uma variação significativa dos valores com a mudança dos eletrólitos.

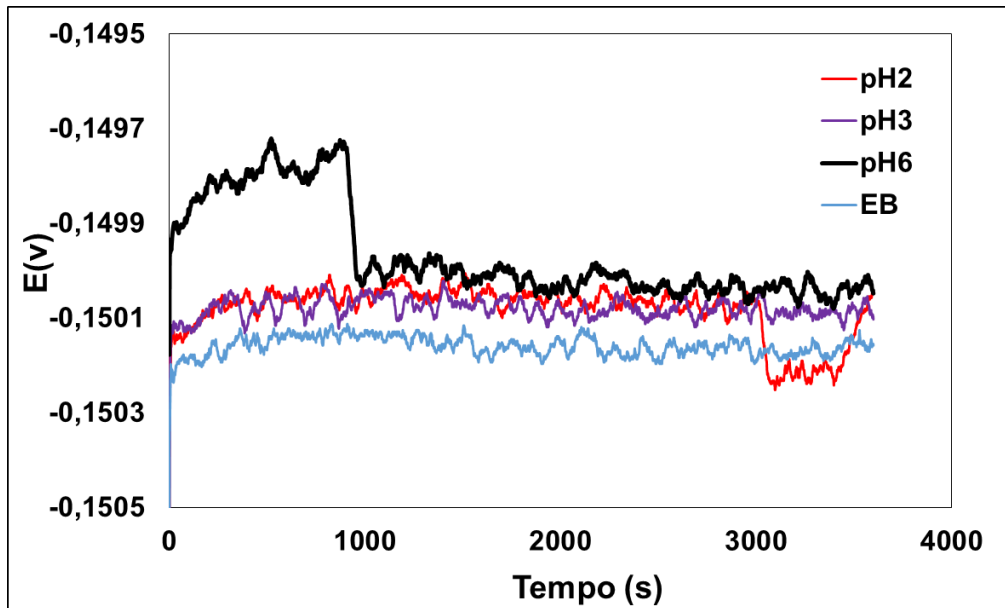


Figura 22: OCP da liga TiG4 em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).

A liga de TiG4 Hard figura 23, imersa nas quatro soluções não apresentou variação significativa nos valores do E_{corr} , todos os valores foram aproximadamente de -1500mV. Isso é devido à formação do filme passivo na superfície da liga que é muito estável e não sofre influência do pH e da presença de flúor nas concentrações estudadas.

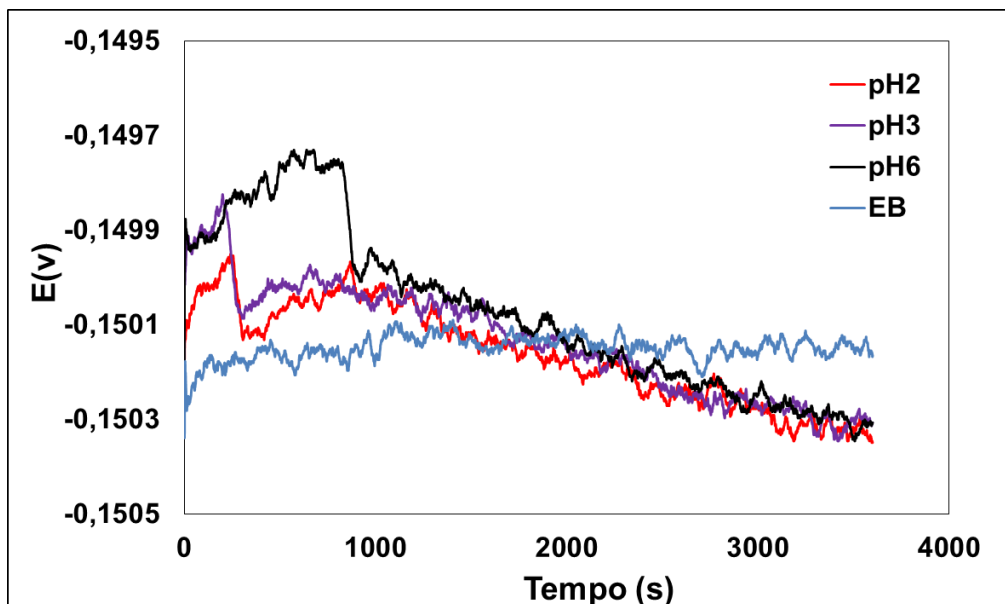


Figura 23: OCP da liga de TiG4 Hard em solução de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).

Observa-se na figura 24 a evolução do potencial de circuito aberto para a liga CrCo. Os valores de OCP não variam de forma significativa e estão próximos aos valores das ligas de Ti. Isso mostra que nas três ligas submetidas aos ensaios com a acidificação do meio e na solução de enxaguante bucal não apresentam variações no E_{corr} .

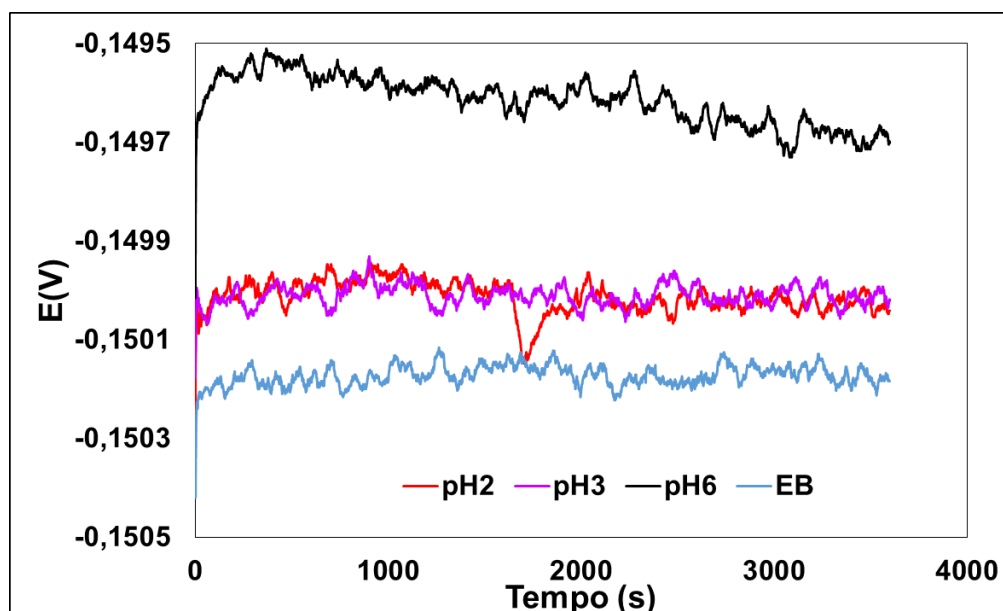


Figura 24: OCP da liga de CrCo em solução de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).

Observa-se na tabela 7, os valores do potencial de circuito aberto, os quais são semelhantes para todos os materiais estudados. Estes valores corroboram a análise em relação às curvas dos ensaios, pois mostra uma grande dificuldade de identificar o material que é menos nobre e qual poderá ser utilizado com anodo e qual como catodo nos ensaios galvânicos.

Tabela 7: OCP dos materiais nos diferentes meios.

Potencial de Circuito Aberto (v)				
Materiais	pH6	pH3	pH2	EB
Implante Easy	-0,1503	-	-	-
Implante Double	-0,1503	-	-	-
TiG4	-0,1500	-0,1500	-0,1500	-0,1500
TiG4 Hard	-0,1503	-0,1503	-0,1503	-0,1502
CrCo	-0,1498	-0,1500	-0,1500	-0,1503

6.4.2 Polarização Potenciodinâmica

Observa-se na figura 25 as curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,9% para os implantes Easy e Double, liga TiG4, TiG4 Hard e para a liga de CrCo. Normalmente, as curvas de polarização que possuem região passiva apresentam quatro regiões. Na região com potenciais catódicos, o aumento da densidade de corrente ocorre devido à redução de água e oxigênio. Na região do Ecorr (potencial de corrosão) em que ocorre a transição da corrente catódica para anódica, é possível determinar a Icorr (corrente de corrosão). A terceira região é correspondente à zona passiva caracterizada pela formação do filme de óxido na superfície do material. A última é a região transpassiva, acima do potencial de pite, onde ocorre a dissolução do filme de óxido. Somente ligas de Ti não apresentam região transpassiva (VALERO et al., 2018).

Pode-se observar na figura 25 que os materiais estudados exibem região passiva e somente a liga de CrCo exibe a região transpassiva. O Ecorr dos materiais são próximos, porém o implante Double apresenta um deslocamento no sentido anódico. As irregularidades que aparecem nas curvas dos implantes são devido ao tratamento da superfície do implante com ácido. O tratamento provoca na superfície um aumento da rugosidade e da espessura da camada de óxido de titânio. Comparando a resistência à corrosão dos cilindros das ligas de titânio com os implantes, nota-se que os implantes apresentaram uma corrente menor. Possivelmente, isso está diretamente ligado às diferentes características de óxidos das superfícies apresentadas pelos materiais. Isto é um indicativo que a espessura da camada de óxido na superfície do titânio influencia a resistência à corrosão.

As ligas de TiG4 e TiG4 Hard possuem a mesma composição química, porém o TiG4 Hard foi submetido ao tratamento de deformação plástica severa para redução do tamanho dos grãos para aumentar a resistência. Na Fig 25 pode-se observar que a diferença no tamanho de grão da ligas, não influencia na resistência à corrosão.

A liga de CrCo comparado a todos os materiais estudados foi a que apresentou menor resistência à corrosão em relação aos demais materiais, tanto em potenciais anódicos, quanto em catódicos.

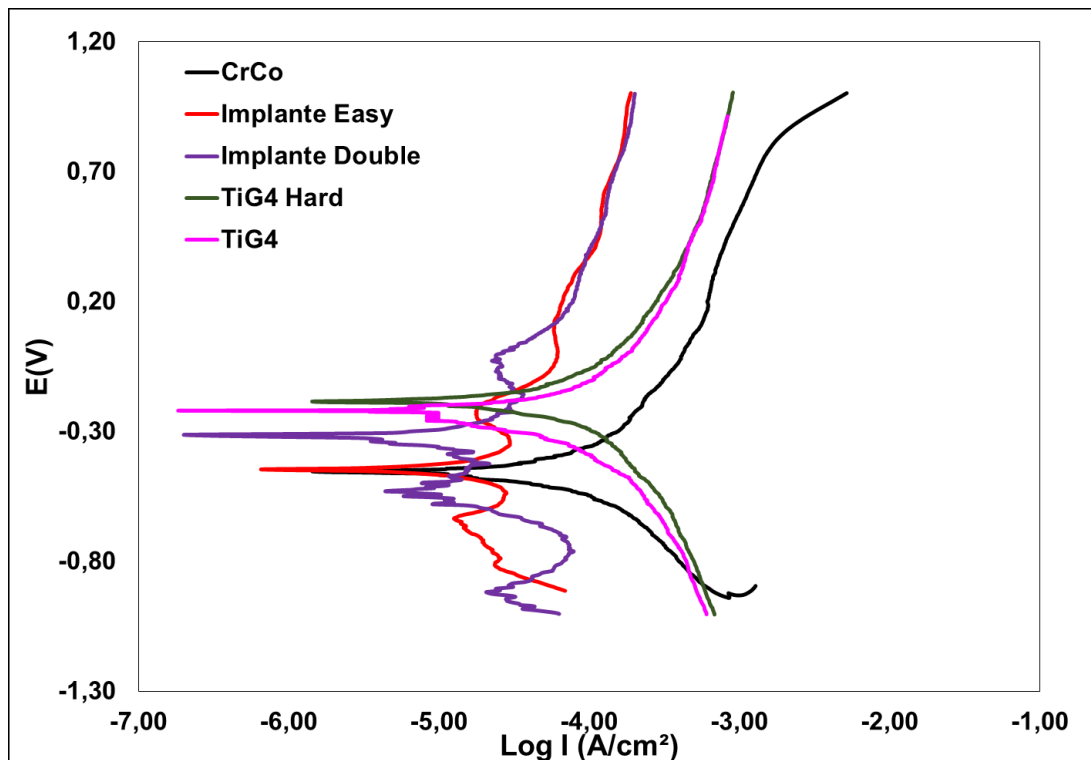


Figura 25: Curva de polarização anódica dos diferentes materiais estudados em meio de NaCl 0,9% pH6.

Os enxaguantes bucais são muito utilizados para a prevenção de placa bacteriana e auxiliar na higiene bucal. Alguns especialistas recomendam o uso diário a cada 12h. Entretanto, outros afirmam que é necessário um cuidado com o uso contínuo dos antissépticos bucais. Por falta de informações, algumas pessoas acreditam que os enxaguantes bucais não causam nenhum problema e usam após todas as escovações durante o dia. O uso destes enxaguantes de forma errada pode causar câncer, amarelamento dos dentes e diminuir a sensibilidade do paladar. Um outro efeito é sobre os implantes odontológicos, pois a presença de flúor pode interferir na resistência à corrosão (COSTA et al., 2012).

As curvas de polarização anódica da liga de Ti Hard figura 26, submetida a quatro diferentes condições. Observa-se que a presença de fluoretos e a acidificação do pH não afetou o comportamento da liga Ti Hard. As pequenas variações da corrente não são significativas, de forma que é possível afirmar que esta liga apresenta bom comportamento em condições ácidas e em presença de fluoretos. Entretanto, de acordo com Silva et.al, 2015, as ligas de titânio possuem uma maior resistência à corrosão em meios cloretados que em meios fluoretados. Contudo, isto não foi observado neste trabalho devido a concentração de fluoreto ser bem menor que a de cloreto.

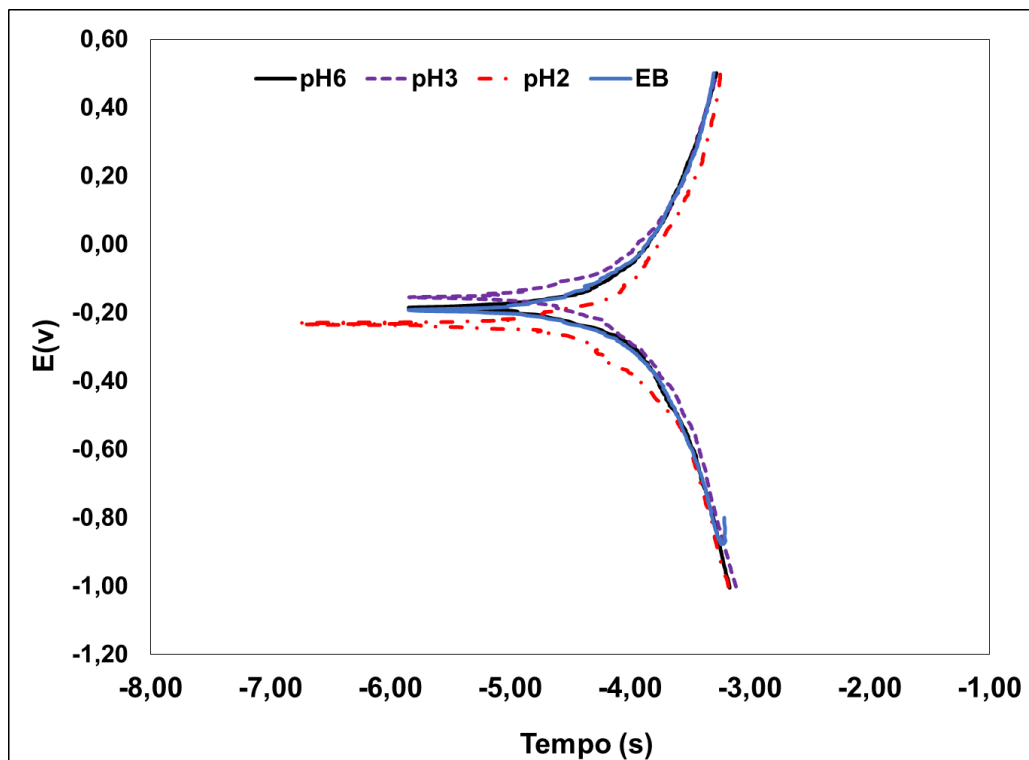


Figura 26: Curva de polarização anódica TiG4 Hard em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).

Observa-se na Fig. 27 as curvas de polarização anódica da liga TiG4. Entretanto, como pode-se observar que a microestrutura da liga não influencia na resistência à corrosão, pois a resistência permanece igual em ambas as ligas. Nesta liga, a presença de flúor e a variação do pH possui um pequeno aumento na corrente. Entretanto, a variação do valor da corrente ocorre somente nos potenciais próximos ao E_{corr} . Nota-se que para pH 2, pH 3 e EB (enxaguante bucal) ocorre aumento da corrente nos potenciais catódicos próximos ao E_{corr} . Para a solução EB em potenciais anódicos, ocorre uma diminuição da corrente.

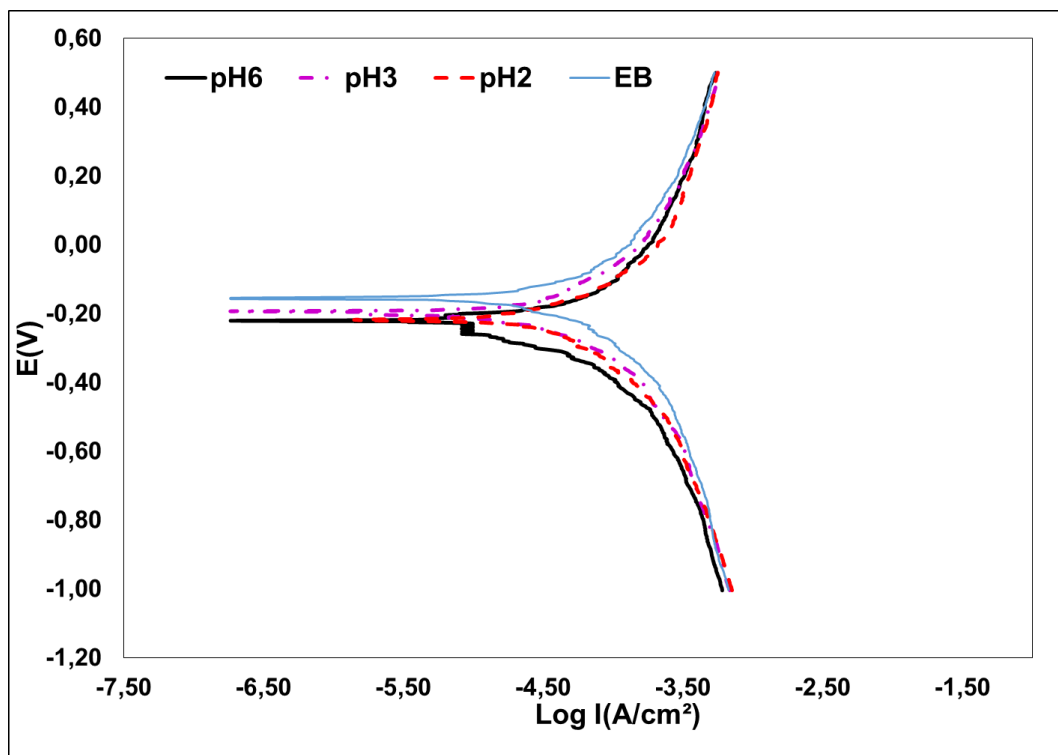


Figura 27: Curva de polarização anódica TiG4 em meio de NaCl 0,9% com diferentes pH e solução de enxaguante bucal (EB).

As curvas de polarização da liga CrCo, Fig.28 foram obtidas nas mesmas condições que as ligas de titânio. Entretanto, a acidificação do meio e a presença de flúor mostraram um efeito maior sob a resistência à corrosão da liga. Com a acidificação do meio, observa-se que ocorre um aumento na corrente, principalmente em potenciais catódicos. No diagrama de Pourbaix mostrado na figura 8 dos elementos presente nesta liga odontológica pode-se observar que a acidificação do meio pode afetar a resistência à corrosão dos elementos.

Na região com potenciais catódicos abaixo do E_{corr} ocorre um aumento significativo da corrente. Este deslocamento para correntes maiores é devido ao processo de redução de hidrogênio que ocorre entre a superfície da liga e o eletrólito. Provavelmente, este aumento está ligado a redução de hidrogênio, pois quanto maior o percentual de hidrogênio devido a acidificação do meio, maior é a corrente. Este resultado indica que em soluções mais ácidas, a resistência à corrosão catódica da liga diminui.

Na região próxima ao E_{corr} com valores mais positivos, ocorre aumento da corrente conforme a variação do pH, quanto mais ácido é o meio, maior é a corrente. Apresentando assim, uma dificuldade na formação do filme.

Entretanto, para a curva com enxaguante bucal observa-se um comportamento oposto ao observado com a acidificação do meio. Ocorre o deslocamento do potencial de corrosão para

potenciais mais positivos, mais próximos de zero. Uma diminuição da corrente em potenciais positivos e em potenciais negativos não induz aumento significativo. É possível afirmar que o uso de enxaguante bucal com a presença de fluoretos não aumenta a corrosão da liga, mas a exposição da liga a potenciais mais ácidos sim.

Este aumento da corrente pode ser explicado pelo modelo proposto por Pourbaix, e pelo seu diagrama que compara o pH e potencial. O diagrama do Cr mostra que em pH menor que 4 e entre -1V a 0,200V, este está fora da região de estabilidade, podendo sofrer corrosão. O cobalto em potenciais mais negativos apresenta uma maior região de estabilidade. O molibdênio em pH abaixo de 4 e acima de -0,200V pode sofrer processo de dissolução. Isso mostra que todos os elementos presente nesta liga podem sofrer influência do pH. Quanto maior a quantidade de hidrogênio presente na solução maior é a corrente. Nos potenciais anódicos próximos ao E_{corr} , ocorre dissolução de algum elemento da liga, devido a um aumento da corrente.

Os íons de Cloreto apresentaram uma maior influência na resistência à corrosão da liga de CrCo que os íons de fluoretos. Entretanto, a concentração de flúor estudada é menor que a de cloreto. Contudo, Silva et.al, 2015, relata que o íons de cloreto influenciam mais na resistência à corrosão que os de flúor no filme de óxido formado pelo Cr.

HODSON et.al, 2004, estudaram as propriedades eletroquímicas e os óxidos formados na liga CrCoMo submetidas a condições corporais. Diferentes técnicas eletroquímicas e análise de XPS foram realizadas neste estudo. Através dos resultados obtidos, os autores verificaram que o filme de óxido formado na superfície da liga é composto de 90% de óxidos de Cr. Na região passiva está presente o óxido de Cr III e o elemento que se dissolve na liga é o Co. Isso indica que na região anódica da curva em que ocorre um aumento da corrente, o elemento responsável pode ser o Co. O Mo é encontrado apenas na camada de óxido formada ao ar e se dissolve facilmente assim que entra em contato com a solução.

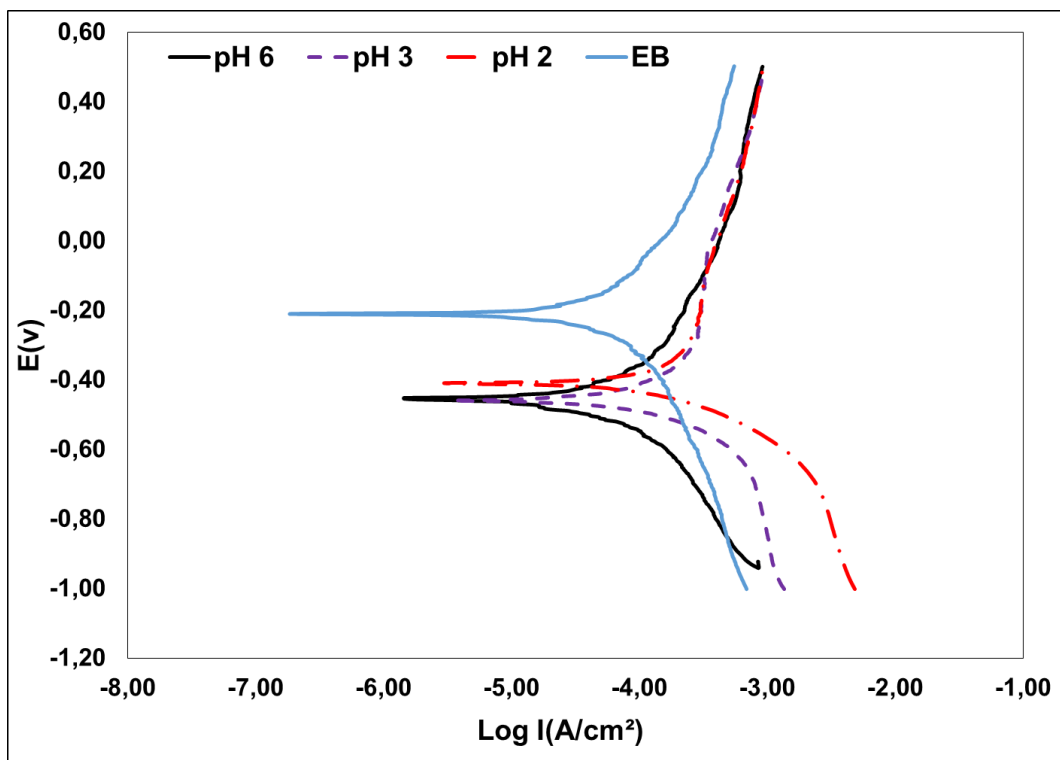


Figura 28: Curva de polarização anódica da liga de CrCo em solução NaCl 0,9% com diferentes pH e em solução de enxaguante bucal (EB).

Na Tabela 8 são mostrados os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização para os materiais estudados. Observa-se uma diferença entre os potenciais de corrosão E_{corr} . O potencial das ligas de titânio é que o que mais se aproxima de zero.

Comparando o E_{corr} dos implantes, observa-se uma diferença significativa entre eles. O implante Double apresenta valores mais positivos. Entretanto, os valores da corrente de passivação (I_{pass}) se apresentam próximos, existe uma diferença de 60mV entre eles.

Entretanto, comparando os valores de I_{pass} dos implantes com os outros materiais, observa-se que são menores, como foi observado na curva de polarização. Estes exibem uma diferença significativa de valores como foi observado pela polarização.

Para a liga de CrCo os valores da I_{pass} , não apresentam grandes variações conforme a acidificação do meio. Isso mostra, que nos potenciais em que se forma o filme passivo, a resistência à corrosão dessa liga é alta. Para o ensaio realizado em meio de enxaguante bucal, tem-se menor I_{pass} e menor E_{corr} .

Os valores de I_{pass} do titânio nos meios estudados não apresentaram variações significativas. Os valores da liga de Ti Hard também não apresentou uma variação significativa com a acidificação do meio e a presença de flúor.

O E_{corr} das ligas de titânio comparadas com o CrCo, apresenta uma diferença de quase 200mV. Com exceção para o CrCo em meio de EB, pois este eleva o potencial para valores mais positivos.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização anódica.

Materiais	pH ou meio	E_{corr} (v)	I_{pass} (A/cm²)
Implante Double	6	$-0,3149 \pm 0,131$	$-3,90 \pm 0,192$
Implante Easy	6	$-0,4402 \pm 0,065$	$-3,96 \pm 0,177$
CrCo	2	$-0,4120 \pm 0,009$	$-3,36 \pm 0,262$
CrCo	3	$-0,3293 \pm 0,055$	$-3,35 \pm 0,252$
CrCo	6	$-0,4427 \pm 0,009$	$-3,40 \pm 0,350$
CrCo	EB	$-0,2112 \pm 0,037$	$-3,57 \pm 0,335$
TiG4	2	$-0,2164 \pm 0,007$	$-3,56 \pm 0,363$
TiG4	3	$-0,2096 \pm 0,017$	$-3,55 \pm 0,348$
TiG4	6	$-0,2096 \pm 0,020$	$-3,57 \pm 0,362$
TiG4	EB	$-0,1757 \pm 0,026$	$-3,57 \pm 0,295$
TiG4 Hard	2	$-0,1720 \pm 0,023$	$-3,43 \pm 0,299$
TiG4 Hard	3	$-0,1775 \pm 0,031$	$-3,48 \pm 0,270$
TiG4 Hard	6	$-0,2115 \pm 0,038$	$-3,38 \pm 0,372$
TiG4 Hard	EB	$-0,1916 \pm 0,004$	$-3,26 \pm 0,243$

6.4.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica utilizada para analisar a resistência à corrosão com a aplicação de um potencial fixo durante um período de tempo e determina-se a variação da corrente gerada no material. Isso permite identificar se no potencial aplicado a resistência à corrosão aumenta ou diminui.

Observa-se na Fig.29 as curvas obtidas nos ensaios de cronoamperometrias das ligas de TiG4, TiG4 Hard e CrCo em meio de NaCl 0,9% pH6. Observa-se que nos potenciais 150mV, -150mV e 300mV não há uma alteração na resistência à corrosão das ligas estudadas. As três ligas se encontram em correntes muito próximas de zero. Entretanto, no potencial aplicado de -800mV, que se encontra na região catódica das ligas, observa-se que para CrCo e TiG4 Hard ocorre uma variação da corrente, ou seja, nessa faixa de potencial esses materiais estão suscetíveis às reações catódicas. A liga TiG4 permanece inalterada.

Na Fig. 30 observa-se as curvas de cronoamperometrias para a liga de TiG4 em diferentes meios eletrolíticos. Nota-se que para a maior parte dos potenciais e meios estudados não ocorre aumento da corrente. Isso corrobora com as curvas de polarização, que mostra que mesmo em meios de elevada agressividade, presença de flúor e pH ácido, o titânio continua resistente à corrosão. Estes fatores não influenciam de forma significativa a resistência à corrosão do titânio.

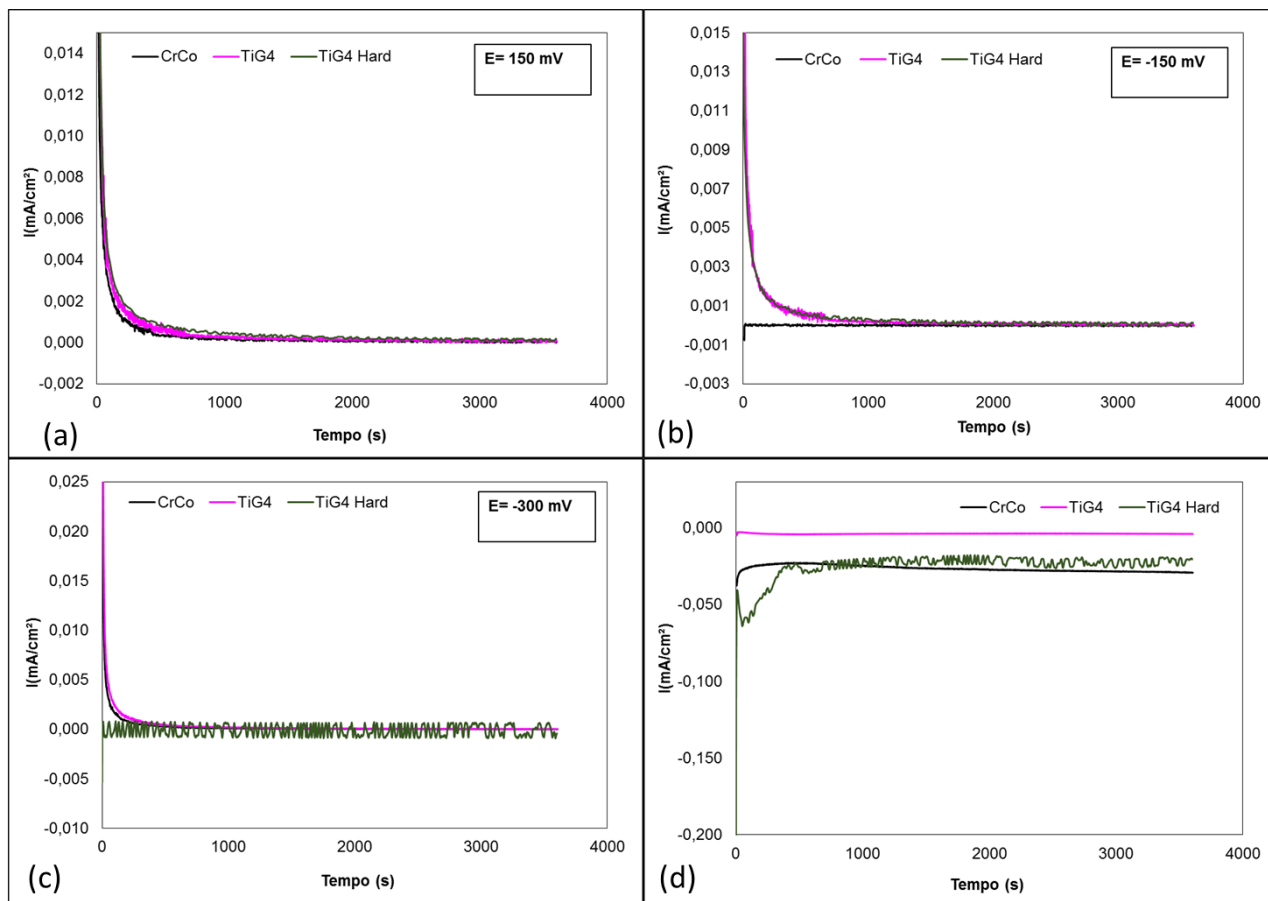


Figura 29: Curvas de Cronoamperometria em NaCl 0,9% das ligas CrCo, TiG4 e TiG4 Hard em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.

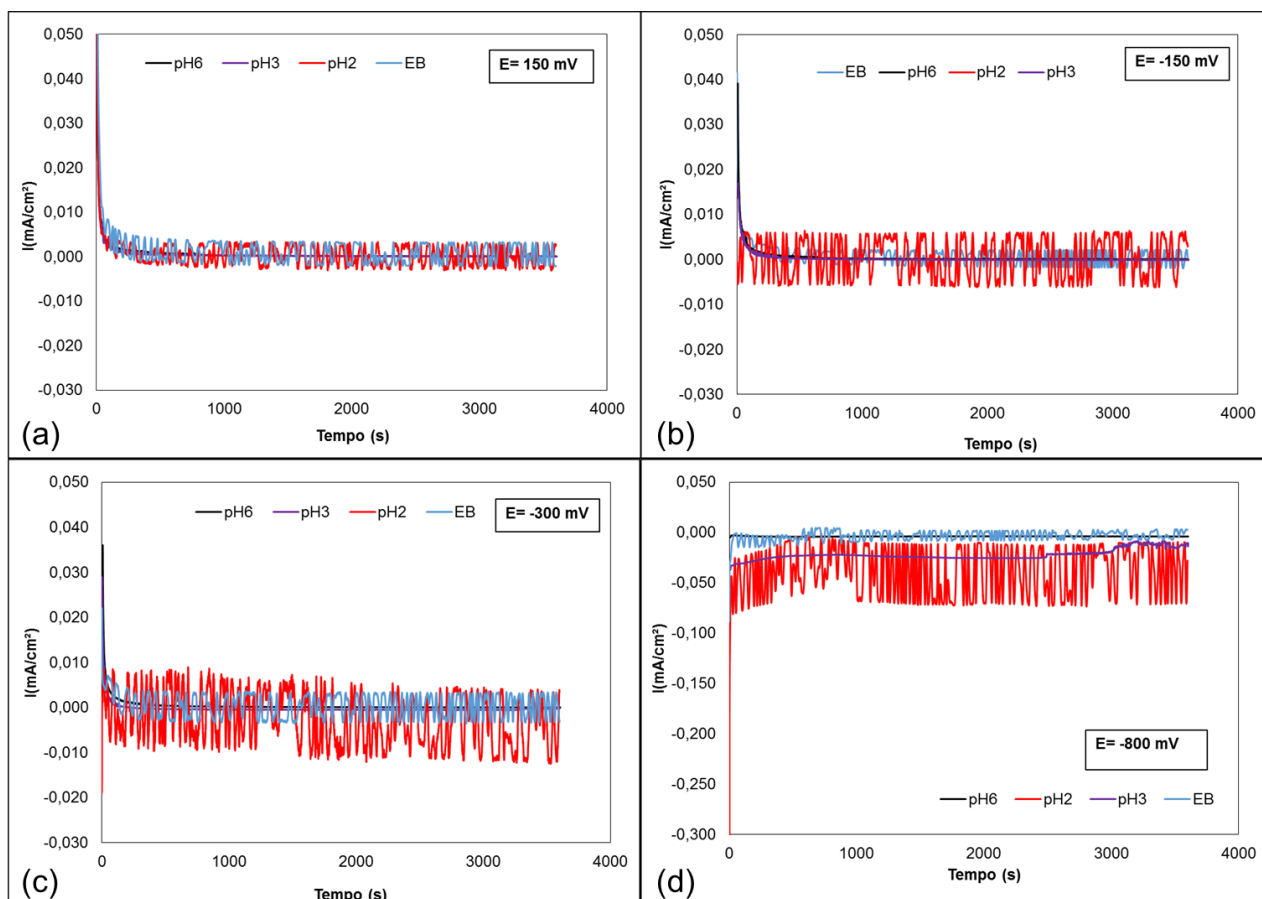


Figura 30: Curvas de cronoamperometria liga TiG4 em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.

A Figura 31 apresenta os resultados de cronoamperometria para o TiG4 Hard, observa-se que a acidificação do meio não provocou aumento da corrente para os potenciais 150 mV, -150mV e -300mV. Isso se deve ao fato do ensaio ter sido realizado na região de estabilidade do titânio. Para o potencial de -800mV, ocorre pequeno aumento da corrente para valores catódicos. Comparando a liga TiG4 e TiG4 Hard ambas apresentaram o mesmo comportamento, confirmando mais uma vez que a microestrutura da liga não influencia na resistência à corrosão do titânio.

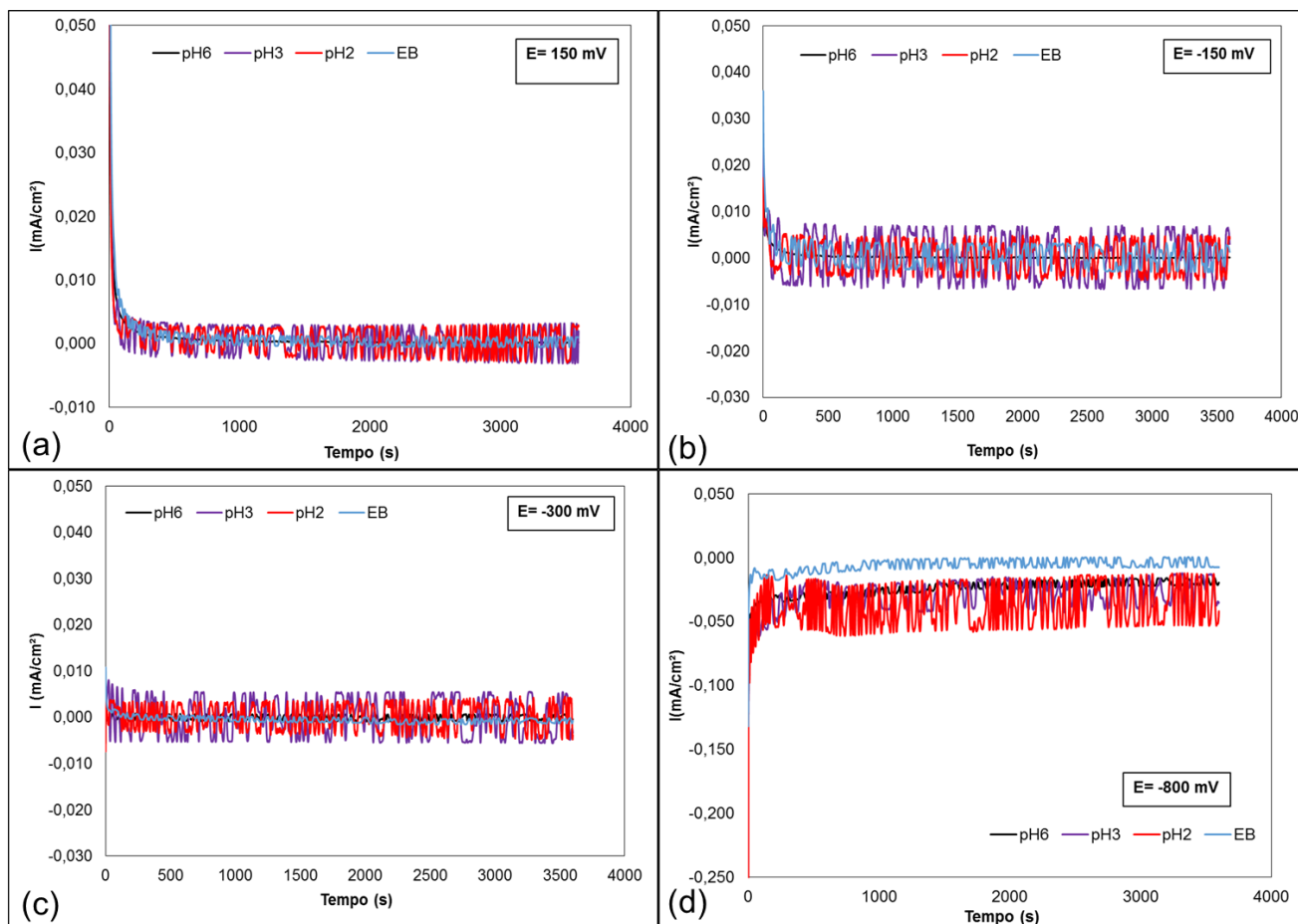


Figura 31: Curvas de cronoamperometria da liga TiG4 Hard em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.

Como pode-se observar nas curvas de polarização da liga de CrCo, o pH do meio oxidante exerce influência significativa na resistência à corrosão da liga em potenciais catódicos. Isto é corroborado com os resultados apresentados pelo ensaio de cronoamperometria (Fig. 32). Nas Fig. 32 (a) e (b) são mostrados os resultados dos ensaios realizados nos potenciais 150mV e -150mV. Pode-se observar que em todos os meios estudados a corrente é muito próxima de zero. Isso se deve a estes potenciais estarem na região de passivação do material e não ocorre processo de dissolução do material.

Na Fig, 32 (c) e (d), que corresponde ao ensaio realizados em -300mV e -800mV, respectivamente, observa-se o aumento da corrente para ambos os potenciais. Este aumento é mais acentuado conforme a acidificação do meio e aumenta em potenciais catódicos. A corrente se apresenta maior em pH 2, isso corrobora os resultados obtidos na curva de polarização potenciodinâmica. Em potenciais mais negativos e soluções mais ácidas, o processo de redução de hidrogênio é significativo acarretando em aumento da corrente catódica.

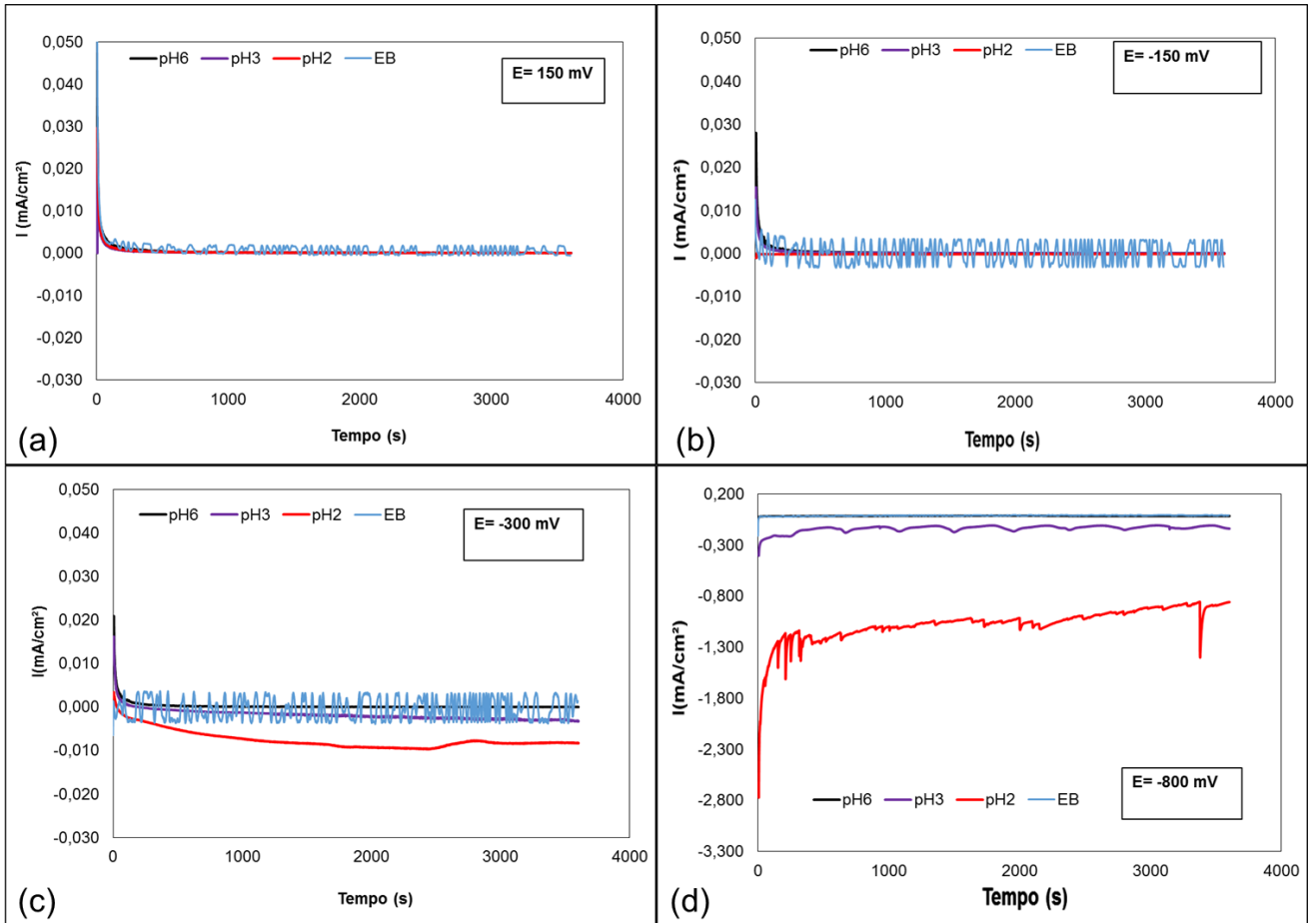


Figura 32: Cronoamperometria da liga de CrCo em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d) -800mV.

6.4.4 Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica fornece informações sobre a cinética dos processos de corrosão na interface entre a superfície da liga e o eletrólito. Observa-se na Figura 33 o diagrama de Nyquist para as ligas de TiG4, TiG4 Hard e CrCo em meio de NaCl 0,9% em pH2. O Diagrama mostra que o diâmetro do semi-círculo formado pela liga de CrCo é maior em comparação com as ligas de titânio. É possível verificar através da extrapolação do valor de R_t , obtido em baixa frequência, que a liga CrCo possui um maior valor de impedância, esse comportamento pode estar associado à uma maior resistência à corrosão dessa liga nas condições experimentais avaliadas no potencial de corrosão.

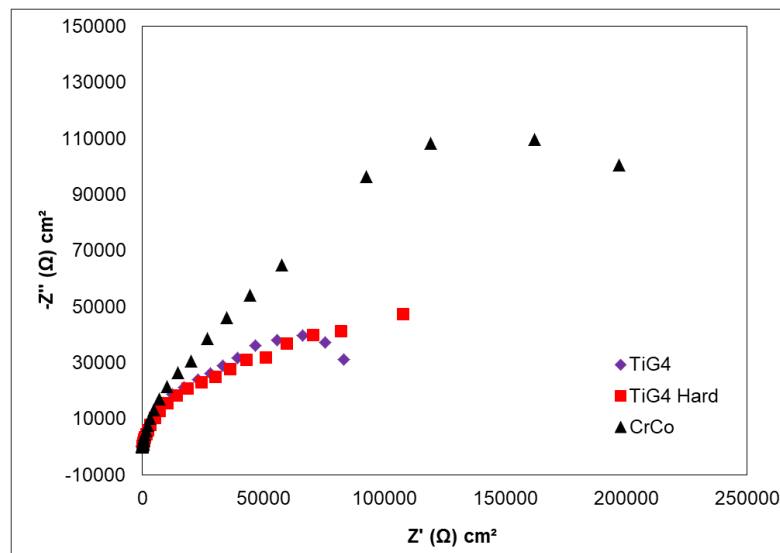


Figura 33: Diagrama de Nyquist das ligas estudadas em meio de NaCl 0,9% pH2.

Um comportamento similar pode ser verificado para os diagramas obtidos em solução de enxaguante bucal Fig.34, neste caso a liga CrCo continua apresentando um maior valor de R_t , entretanto neste meio as ligas de titânio apresentam aumento da resistência de transferência de carga, comportamento este que pode ser explicado através da menor agressividade da solução de enxaguante bucal em comparação com o meio em pH 2. Comparando os diagramas das Figuras 33 e 34, o pH2 teve maior influência na corrosão das ligas.

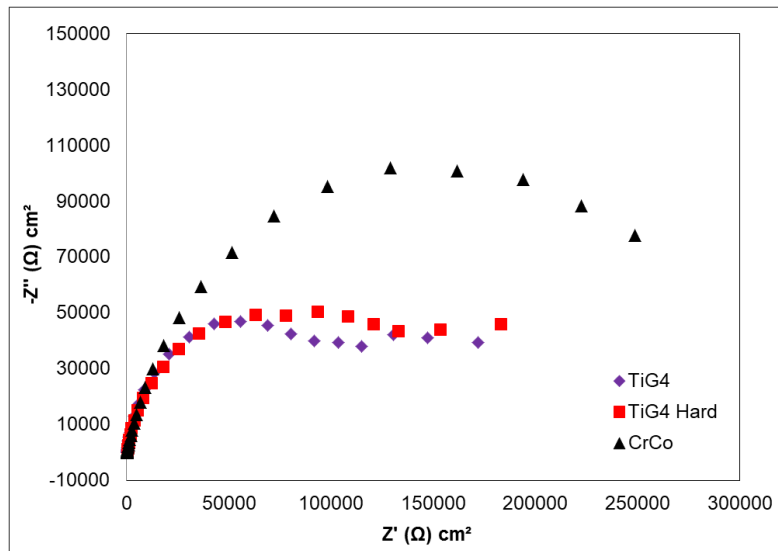


Figura 34: Diagrama de Nyquist das ligas estudadas em meio de Enxaguante Bucal.

Observa-se nas figuras 35, 36 e 37 os diagramas de Nyquist obtidos em circuito aberto para as ligas TiG4, TiG4 Hard e CrCo, respectivamente. É possível verificar que na solução de enxaguante bucal são observados os maiores valores de R_t para as três ligas estudadas, os meios contendo 0,9% de íons cloreto mostram ser mais agressivos sobretudo para as ligas de Ti. Para a liga de CrCo não foi verificado nenhum efeito significativo do pH da solução sobre os diagramas de impedância obtidos em potencial de circuito aberto.

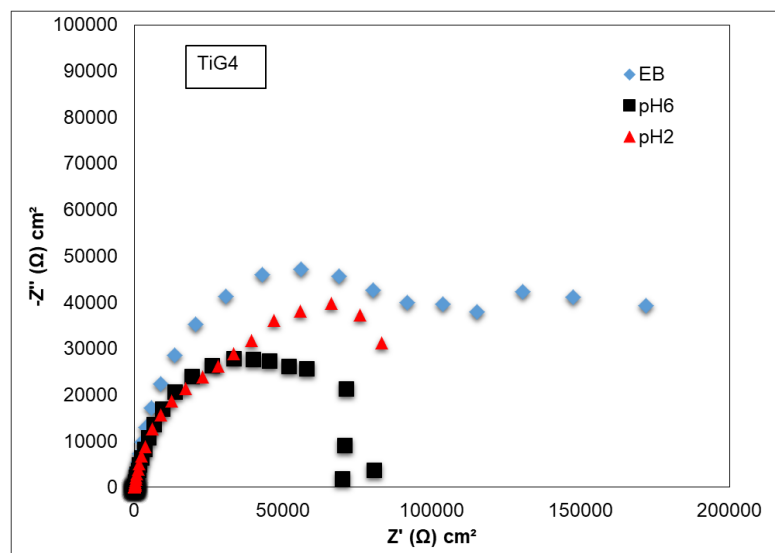


Figura 35: Diagrama de Nyquist da liga de TiG4 em diferentes meios.

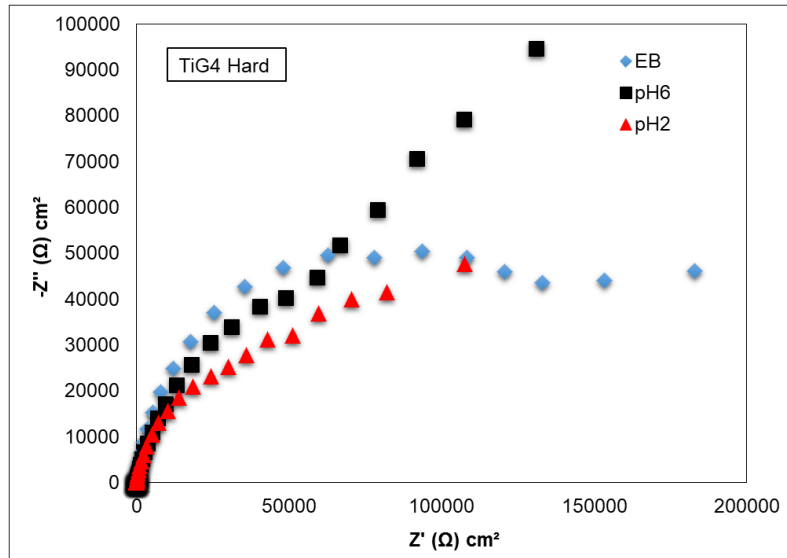


Figura 36: Diagrama de Nyquist da liga TiG4 Hard em diferentes meios.

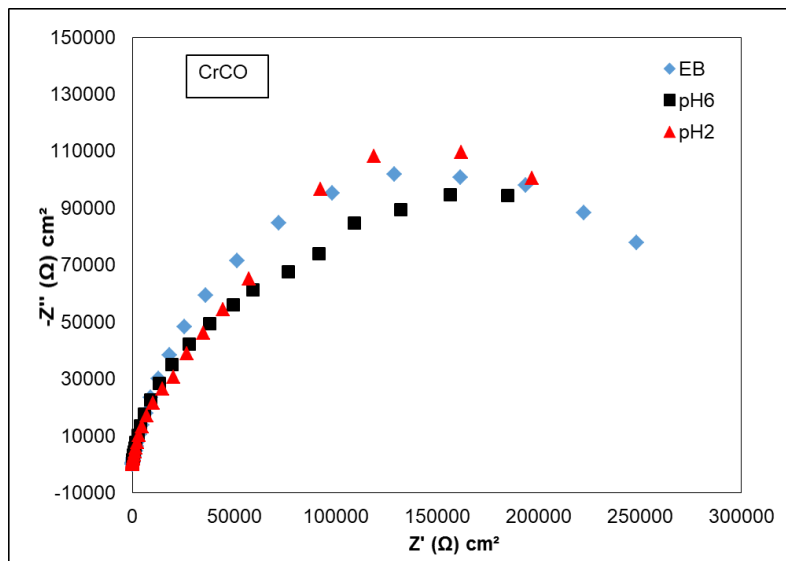


Figura 37: Diagrama de Nyquist da liga de CrCo em diferentes meios.

6.4.5 Medidas galvânicas

Para a obtenção das medidas de potencial e corrente galvânica foi realizada a determinação do par galvânico entre as diferentes ligas avaliadas. A escolha do anodo e do catodo do par foi feita mediante a avaliação do potencial de circuito aberto das amostras apresentados nas Figuras 21, 22, 23 e 24. Entretanto, conforme mostrado anteriormente as ligas estudadas possuem nas condições experimentais investigadas valores muito próximos de OCP e dessa forma, a escolha do anodo e catodo no par galvânico foi realizada de forma empírica.

Inicialmente, foi utilizado o CrCo como anodo, através da conexão da liga ao eletrodo de trabalho e o Ti como catodo conectado ao contra-eletrodo. Os resultados dessa medida são apresentadas na Fig 38. Pode-se observar na Fig. 38(a) que o potencial galvânico, começa com valores mais negativos e se aproxima de zero. Pode-se observar na Fig. 30(b) que a corrente galvânica entre a liga TiG4 e CrCo, ao final do ensaio a corrente do par galvânico se estabiliza em valores negativos (catódicos) para ambos pH, indicando que a liga de CrCo não é o anodo e sim o catodo do par, uma vez que a corrente gerada é uma corrente catódica. Conforme a acidificação do meio aumenta, aumenta também o valor da corrente galvânica, isso mostra que o pH do meio eletrolítico possui influência na resistência do material e na geração de corrente galvânica.

O comportamento do titânio como anodo foi observado por Horasawa et.al, 1999, que investigou a interação galvânica entre o titânio e ligas de galio utilizadas para a fabricação de amalgamas dentárias. Os resultados da interação galvânica dos pares mostraram que inicialmente o titânio se comportou como anodo até a formação do filme. A amalgama dentária possui uma alta nobreza e passiva rapidamente. Esse comportamento do titânio mudou conforme ocorreu a passivação do titânio, passando a ser o catodo.

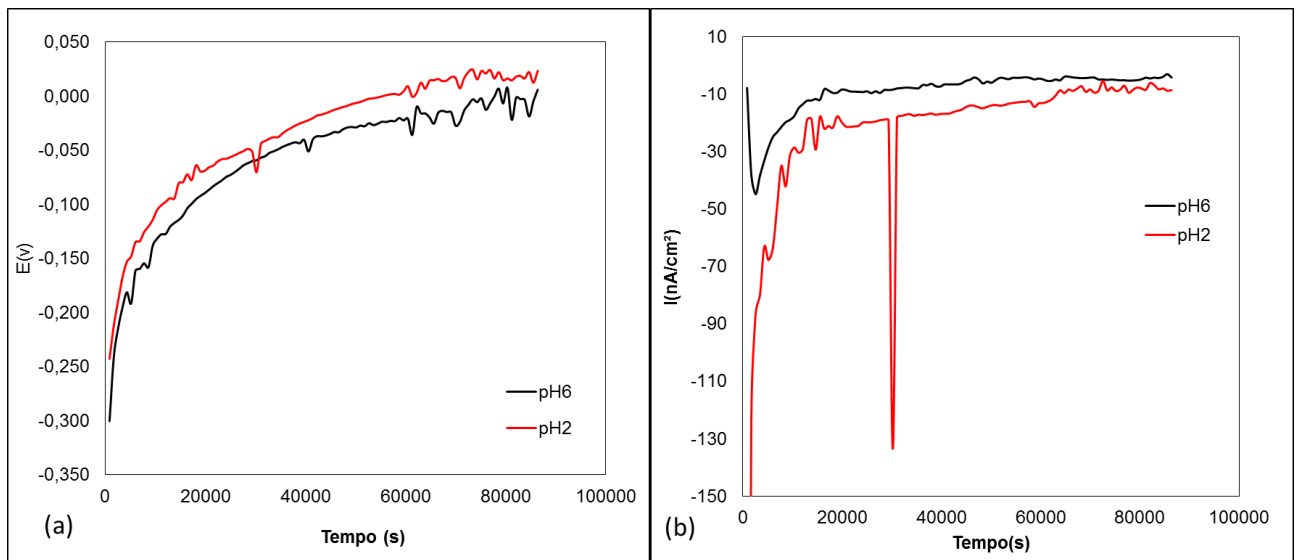


Figura 38: Curva de Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) para o par CrCo-TiG4 utilizando como eletrodo de trabalho a liga de CrCo em meio NaCl pH6.

Nos primeiros ensaios observou-se que o par galvânico entre a liga de titânio e CrCo, o titânio não funcionava como catodo, mais sim como anodo, Os eletrodos foram invertidos, a liga de CrCo passou a ser utilizada como catodo do par galvânico.

Mostra-se na Fig. 39 as medidas galvânicas dos pares TiG4 e CrCo, TiG4 Hard e CrCo e TiTQ e CrCo. A liga Ti TQ é a liga de TiG4 com superfície tratada quimicamente. Essa primeira análise foi realizada em meio de NaCl 0,9% com pH6. Mostra-se na fig 39 (a) o potencial galvânico medido durante 24h (86400s). Observa-se que os potenciais começam de valores mais negativos e vão para valores mais positivos, indicando que a formação do filme faz com que estes potenciais vão para valores mais próximos de zero. Antes dos ensaios, as superfícies da liga de CrCo, TiG4 e TiG4 foram submetidas a lixamento, fazendo com que o filme de óxido que se forma na superfície dessas ligas fosse retirado. Todas as ligas apresentam valores de potenciais próximos de zero. Porém, o par Ti TQ- CrCo foi o que apresentou valor de potencial mais próximo de zero. Este resultado pode ser associado ao fato que a amostra não foi submetida a lixamento, com isto o potencial começa de valores próximo de zero e mais nobres quando comparados as demais ligas. Isso mostra que o lixamento inicial influencia na formação do filme.

Observa-se na Fig. 39 (b) a variação da corrente galvânica, como já era esperado ambos os pares que utilizam o titânio sem tratamento superficial como anodo começam com valores positivos. Entretanto, para o titânio que sofreu tratamento químico na superfície, o anodo não é o titânio mas, o CrCo. Nesse caso a liga tratada quimicamente possui maior resistência à

corrosão e é o catodo do par galvânico. O tratamento ao qual os implantes são submetidos influenciam diretamente a formação de corrente galvânica entre o implante e o componente.

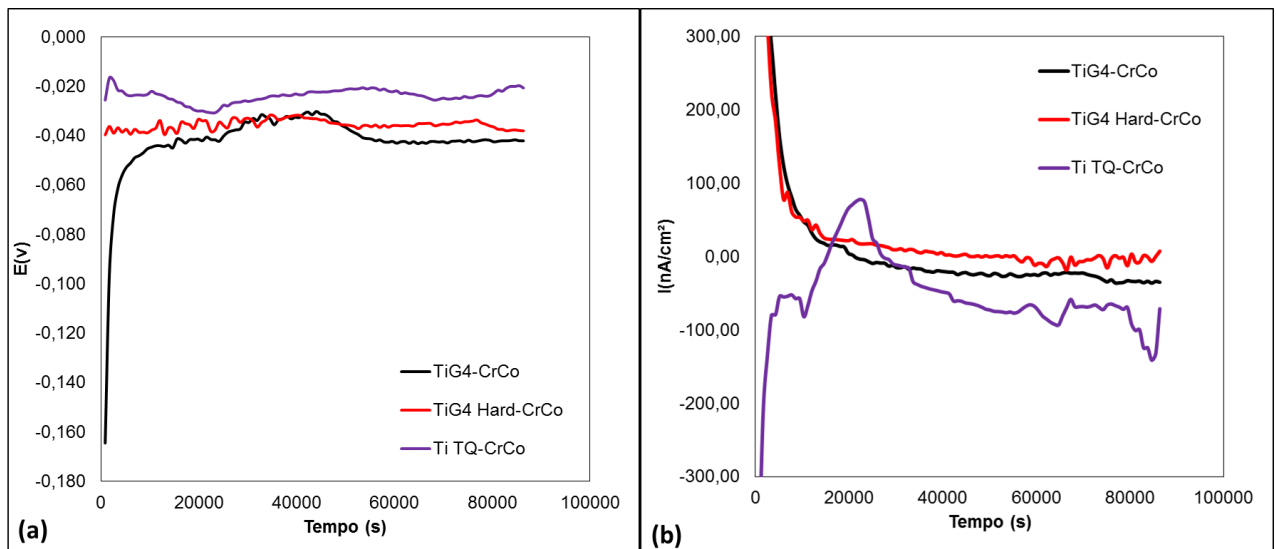


Figura 39: Curvas de Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio NaCl pH6.

Com relação à influência da variação do pH sobre a corrosão galvânica, mostra-se na figura 40(a) o potencial galvânico entre os pares estudados em solução de NaCl 0,9% pH2. Como pode-se observar os potenciais iniciais dos pares TiG4-CrCo e TiG4 Hard-CrCo começam em valores mais negativos e se aproximam de zero durante o ensaio. Entretanto, o par TiG4-CrCo apresenta potencial final mais negativo que as outras duas ligas estudadas. Os pares TiG4-CrCo apresenta valores de corrente iniciais positivos e depois estes valores se aproximam de zero com o tempo. Isso também ocorre para o par TiG4 Hard- CrCO. Possivelmente, este comportamento está diretamente relacionado à formação de um filme passivo na superfície dos materiais, pois a corrente galvânica tornou-se quase nula e não ocorreu nenhuma corrosão adicional.

Para a liga que foi tratada quimicamente, os valores começam negativos, passam a positivos e depois retornam a negativos. Isto mostra que a variação do pH influencia na cinética das reações entre os materiais. O TiTQ pode em alguns momentos se comportar como anodo e em outros como catodo. Porém, na maior parte do tempo a corrente galvânica permaneceu negativa, mostrando que o TiTQ funciona como catodo.

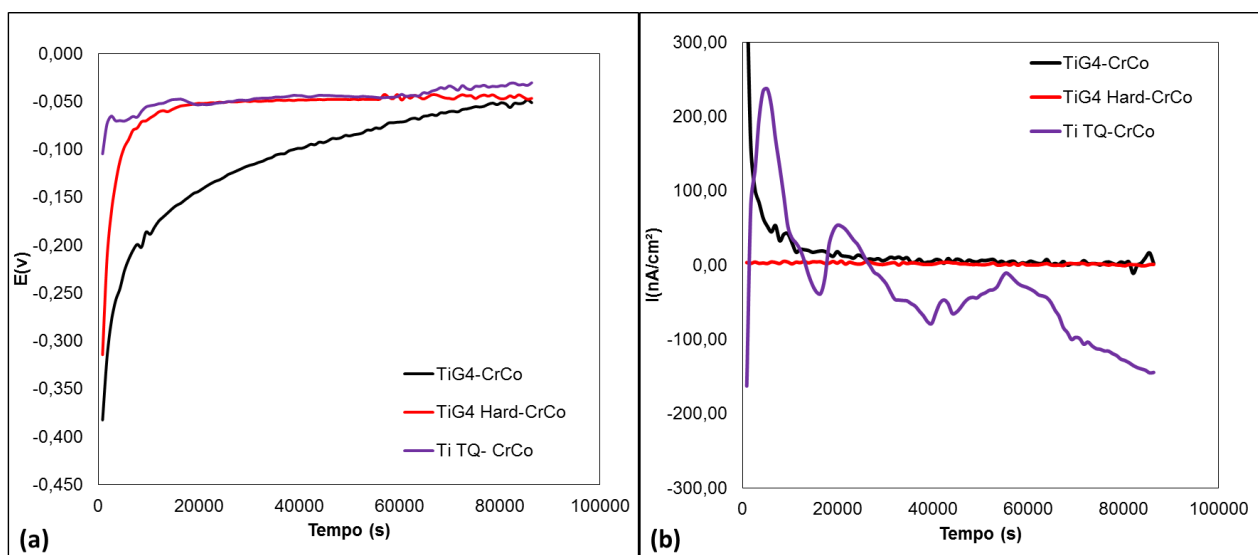


Figura 40: Curvas de Potencial (a) e Corrente Galvânica (b) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio NaCl pH2.

Observa-se na fig 41 (a) o potencial galvânico dos pares em meio de solução de enxaguante bucal. Observa-se que o comportamento das ligas de Ti são semelhantes, eles começam em potenciais negativos e se aproximam de zero com o tempo. O que mais se aproxima de zero é o Ti TQ-CrCo.

A corrente galvânica observada tem um comportamento semelhante as curvas obtidas em outro ensaios. As ligas que foram submetidas ao lixamento inicial (TiG4 e TiG4 Hard) apresentaram nas primeiras horas valores de corrente positiva e diminuiu a intensidade com o tempo. Isso ocorre devido à formação do filme passivo na superfície dos materiais, pois a corrente torna-se quase nula. Este comportamento foi observado em quase todos os meios estudados.

Para o Ti TQ, o comportamento foi diferente. Inicialmente, a corrente é negativa e após certo tempo este se aproxima de zero. A corrente permanece negativa durante todo o ensaio.

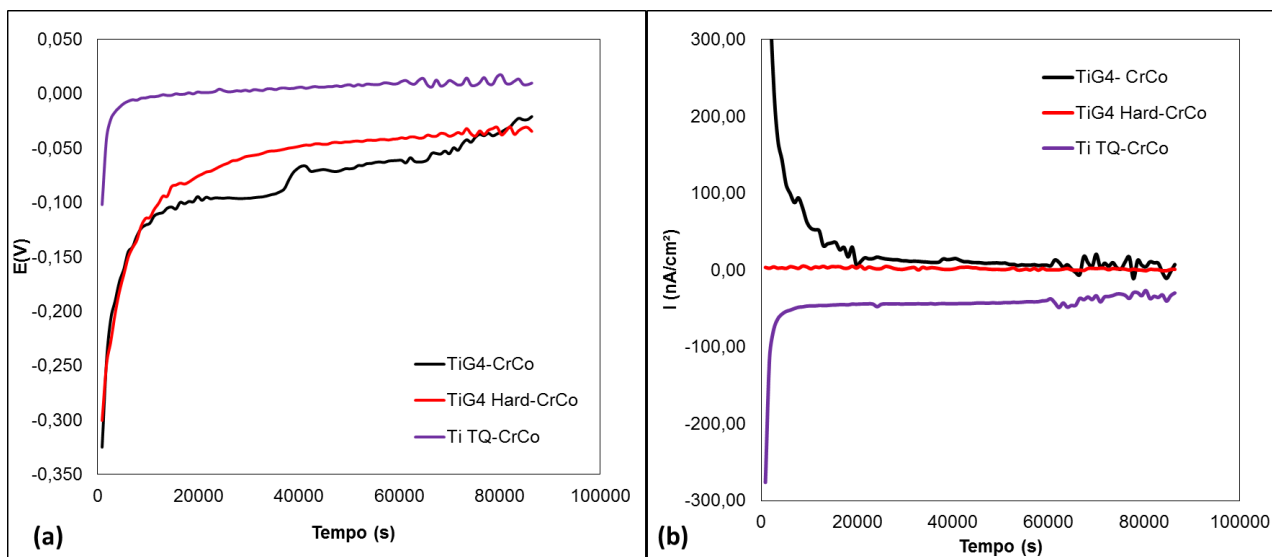


Figura 41: Curva de Potencial (b) e Corrente Galvânica (a) utilizando como eletrodo de trabalho o titânio em meio de Enxaguante Bucal.

Mostra-se na tabela 6 os valores de potencial galvânico e as correntes galvânicas observadas durante as 24h de ensaio. Inicialmente, como foi observado utilizando o CrCo como anodo, os valores da corrente galvânica são negativos. Isto mostra que o titânio é o anodo da reação. Quando coloca-se o CrCo como catodo a corrente passa a ser positiva, com exceção para o TiG4-CrCo em pH2. Porém, quando o ensaio é com as amostras de Ti TQ, o titânio passa a ser o catodo, as correntes são negativas. O tratamento da superfície influencia a resistência à corrosão da liga de Ti.

A intensidade da corrente galvânica foi maior para o par TiTQ-CrCo, sendo que com a acidificação acelera a oxidação do CrCo, mostrando que o pH influencia diretamente na corrosão galvânica do par. Para os outros materiais, os valores de corrente não foram significativos.

Os valores de potencial galvânico após as 24h para todas as ligas foram muito próximo de zero. Isto é explicado devido à formação de filmes de óxido na superfície das ligas.

Tabela 9: Valores da corrente galvânica e do potencial galvânico das ligas estudadas em diferentes condições.

	I_{Galv}(nA/cm²)	E_{Galv}(v)
CrCo-TiG4 pH6	-4,15	-0,003
CrCo-TiG4 pH2	-8,54	0,023
TiG4-CrCo pH6	2,29	-0,051
TiG4-CrCo pH2	35,10	-0,042
TiG4-CrCo EB	7,32	-0,020
TiG4 Hard- CrCo pH6	1,04	-0,047
TiG4 Hard- CrCo pH2	7,32	-0,038
TiG4 Hard- CrCo EB	1,04	-0,035
Ti TQ- CrCo pH6	-71,26	-0,030
Ti TQ- CrCo pH2	-144,42	0,010
Ti TQ- CrCo EB	-29,69	-0,021

7 CONCLUSÃO

- As análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram que as superfícies dos implantes e dos pilares no estado como recebidos são diferentes.
- A análise da rugosidade no perfilômetro corroborou o observado nas imagens de MEV. Os implantes apresentaram valores de Ra maiores que os componentes protéticos.
- Os potenciais de circuito aberto das ligas são semelhantes e em torno de -0,1500 V. Este resultado não permite diferenciar qual liga se comporta como anodo ou como catodo para as medidas galvânicas.
- As curvas de polarização anódica nos ensaios em NaCl 0,9% apresentaram diferentes resultados. Os implantes Easy e Double apresentaram resistência à corrosão semelhantes. Os cilindros de TiG4 e TiG4 Hard apresentaram corrente de corrosão maior que os implantes, porém ambas as ligas tiveram correntes próximas, mostrando que a microestrutura não influenciou na resistência à corrosão da liga. A liga que apresentou maior corrente de corrosão foi a de CrCo.
- A acidificação do meio não influencia na resistência à corrosão das ligas de titânio. Entretanto, a liga CrCo apresentou aumento significativo da corrente em potenciais negativos com aumento da concentração de hidrogênio presente na solução.
- Os ensaios realizados na solução com enxaguante bucal, mostraram que este meio é menos agressivo que o NaCl para todos os materiais foram obtidas menores correntes de corrosão.
- As análises de corrosão galvânica indicaram que os potenciais de todos os materiais tendem a se aproximar de zero, isto é devido à formação de um filme passivo na superfície do material.
- A liga de TiG4 e TiG4 Hard se comportam como anodo e o CrCo como catodo. As diferenças dos valores das correntes obtidas não foram significativas. Este comportamento pode ser associado ao fato que as ligas formam um filme passivo nas superfícies.

- A liga de titânio com a superfície tratada quimicamente apresentou correntes negativas, o titânio passou a ser o anodo, indicando que o tratamento da superfície dos implantes modifica a cinética das reações.
- Tendo em vista os resultados obtidos, podemos concluir que o uso do implante conectado ao pilar gera uma corrente galvânica. Esta não foi tão significativa para superfícies usinadas. Porém, para a superfície tratada quimicamente, que é a superfície dos implantes, apresentou valores maiores, principalmente para pH ácido. A acidificação do ambiente bucal e o tratamento feito na superfície dos implantes podem afetar a biocompatibilidade destes materiais. Considerando que a liga CrCo diminui a resistência à corrosão quando exposta em diferentes condições e que ocorre aumento da corrente galvânica, deve-se evitar o contato do titânio (implante) com o componente protético de CrCo.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a resistência à corrosão da liga TiAlV através das técnicas eletroquímicas e verificar se ocorre ou não corrosão galvânica, quando utilizada acoplada a liga de CrCo.

Análises de MEV antes e após os ensaios eletroquímicos para verificar se ocorre alguma modificação na superfície.

Estudar as propriedades químicas e eletroquímicas de outras ligas utilizadas na odontologia, com o intuito de verificar a influência dos fatores ao quais estão exposto.

9 REFERÊNCIAS

- Agarwal, A.; Tyagi, A.; Ahuja, A.; Kumar, N.; De, N.; Bhutani, H.. **Corrosion aspect of dental implante an overview and literature review**, Open Journal of Stomatology, v. 4, p. 56-60, 2014.
- Alves, A. C.; Wenger, F.; Pontiaux, P.; Celis, J.; Pinto, A. M.; Rocha, L. A.; Fernandes, J. C. S.. **Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment**, Electrochimica Acta, v. 234, p. 16-27, 2017.
- Antunes, L., e Lima, R.. **Cobalt-Chromium Alloys – Properties and Applications. Materials Science**, p.1-5, 2018.
- Anusavice, K., Shen, C., Rawls, H.. **Materiais Dentários**, Editora Elsevier LTDA, 5° Edição, 2013.
- Babík, O., Czán, A., Holubjak, J., Kameník, R., Pilc, J.. **Identification of surface characteristics created by miniature machining of dental implants made of titanium based materials**, Procedia EngineeringScience Direct, v.192, p. 1016-1021, 2017.
- Bakhtari, A., Bradley, T., Lobb, W., Berzins, D.. **Galvanic corrosion between various combinations of orthodontic brackets and archwires. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 140, p. 26-31, 2011.
- BM facial 2018. **Implantes Dentários**, acessado em 25 de julho de 2018. <http://www.bmfacial.com.br/implantes-dentarios/>.
- Camargo, C.T.. **Corrosão em ligas biomédicas**, 2003. Tese (Doutorado em Ciências Em Materiais Para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Ciências, 2003.
- Cardoso, L. J., Almeida, L. F., Moreira, N. L., Guedes, F. M. F., Vaz, J. M.S., **Avaliação de inibidores de corrosão e da influência do tempo de pré-corrosão na prevenção de corrosão preferencial em juntas soldadas aplicadas a sistemas de produção de gás**, Anais INTERCORR, 2012.
- Chen, Q., e Thouas, G.. **Metallic implant biomaterials. Materials Science and Engineering R**, v.87, p. 1-57, 2015.
- Elias, C. N., Fernandes, D. J., Souza, F. M., Monteiro, E. S., Biasi, R. S. **Mechanical and clinical properties of titanium and titanium- based alloys (TiG2,TiG4 cold worked nanostructured and TiG5) for biomedical applications**, Journal Of Materials Research and technology, v. 8, p. 1060–1069, 2019.

- Ferreira, D. F., Lins, V. F. C., Juliani, L., Bracarense, A. Q., Jungueira, R. M. R.. **Estudo da corrosão e tribocorrosão do titânio astm-f67gr1 em solução de ringer**, Anais ABM WEEK, 2015.
- Gentil, V.. **Corrosão**, 6ª Edição, Rio de Janeiro, 2011.
- Gonçalves, O., Egito, M., Castro, C., Groisman, S., Basílio, M., Penha, N., **About the elemental analysis of dental implants**, Radiation Physics and Chemistry, 2018.
- Hanawa, T., Hiromoto, S., Asami, k.. **Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS**, Applied Surface Science, v. 183, p. 68-75, 2001.
- Hanawa, T.. **Metal ion release from metal implants**, Materials Science Engineering C, v. 24, p. 745- 752, 2004.
- Harada, R., Kokubu, E., Kinoshita, H., Yoshinari, M., Ishihara, K., Kawada, E., Takemoto, S.. **Corrosion behavior of titanium in response to sulfides produced by Porphyromonas gingivalis**, Dental Materials, v. 3038, 2017.
- Hodgson, A.W.E., Kurz, S., Virtanen, S., Fervel, V., Olsson, C.O.A., Mischler, S.. **Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions**, Electrochimica Acta, v. 49, p. 2167–2178, 2004.
- Horasawa, N., Takahashi, S. Marek, M.. **Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam**, Dental Materials, v. 15, p. 318–322, 1999.
- Hukovic´, M. e Babic´, R.. **Passivation and corrosion behaviours of cobalto and cobalt–chromium–molybdenum alloy**, Corrosion Science, v. 49, p. 3570–3579, 2007.
- Junior, J., Lemos, C., Batista, V., Mello, C., Almeida, D., Lopes, L., Verri, F., Pelizzer, E.. **Manutenção em próteses implantossuportadas: higiene oral**, Revista Odontológicas de Araçatuba, v. 34, p. 56-64, 2013.
- Karov, J., Hinberg, I.. **Galvanic corrosion of selected dental alloys**, Journal of Oral Rehabilitation, v. 28, p. 212 – 219, 2001.
- Kawałko, J., Wroński, M., Bieda, M., Sztwiertniac, K., Wierzbanowski, K., Wojtas, D., Łagoda, M., Ostachowski, P., Pachla, W., Kulczyk, M.. **Microstructure of titanium on complex deformation paths: Comparison of ECAP, KOB0 and HE techniques**, Materials Characterization, v. 141, p. 19-31, 2018.
- Liu, Y., Gilbert, J. L.. **The effect of simulated inflammatory conditions and pH on fretting corrosion of CoCrMo alloy surfaces**, Wear, p. 302-311, 2017.
- Lopes, A., Rezende, C., Fernandes, M., Weinfeld, I.. **Infiltração bacteriana na interface implante/pilar: considerações ao implantodontista**, Revista Gaúcha de Odontologia, v. 58, p. 239-242, 2010.

- Lucchetti, M., Fratto, G., Valeriani, F., Victorri, E., Giampaoli, S., Papetti P., Spica, V., Manzon, L.. **Cobalt-chromium alloys in dentistry: An evaluation of metal ion release**, The Journal of Prosthetic Dentistry, v. 114, p. 602-608, 2015.
- Milankov, Z., Maric, D., **Implants and oral galvanisms**, Dental Science, p. 417-422, 2015.
- Piveta, A., Ricci, W., Montadon, A., Nagle, M.. **Análise metalográfica do titânio puro submetido à soldagem laser Nd:YAG e TIG**, Revista de Odontologia da UNESP, v.42, p. 1-6, 2013.
- Pourbaix, M.. **Electrochemical Corrosion of Metallic Biomaterials**, Biomaterials, v.5, 1984.
- Prasad, S., Ehrensberger, M., Gibson, M., Kim, H., Monaco, E.. **Biomaterial properties of titanium in dentistry**. Journal of Oral Biosciences, v.57, p. 192-199, 2015.
- Qarni, M., Sivaswamy, G., Rosochowski, A., Boczkal, S.. **Effect of incremental equal channel angular pressing (I-ECAP) on the microstructural characteristics and mechanical behaviour of commercially pure titanium**, Materials and Design, v. 122, p. 385-402, 2017.
- Revathi, A., Borrás, A., Muñoz, A., Richard, C., Manivasagam, G.. **Degradation mechanisms and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment**, Materials Science and Engineering : C, v.76, p. 1354-1368, 2017.
- Shigheto, N., Yanagihara, T., Hamada, T., Jogerem, B. E.. **Corrosion properties of soldered joints. Part I: Electrochemical action of dental solder and dental nickel-chromium alloy**, The Journal Prosthetic Dentist, 62, 512- 515, 1989.
- Silva, J. W. J., Sousa, L. L., Nakazato, R. Z., Codaro, E. N., Felipe, H.. **Electrochemical and microstructural study of ni-cr-mo alloys used in dental prostheses**, Materials Sciences and Applications, v.2, p.42-48, 2011.
- Silva, M. V. F., Subtil, S. I. F., Barbosa, V. C., Nunes, C. A., Acciari, H. A., Codaro, E. N.. **Efeito do terceiro elemento de adição na resistência à corrosão de ligas de Ni-Cr visando aplicação odontológica**, Revista Virtual de Química, v. 7, p. 1756-1765, 2015.
- Sutow, E. J., Maillet, A. W., Taylor, J. C., Hall, G. C.. **In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations**, Dentals Materials, v. 20, p. 823–831, 2004.
- Taher, N. m.; e Jabab, A.. **Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys**, Dentals Materials, v. 19, p. 54-59, 2003.
- Valero, A. M., Munõz, A. I., Pina, V. G., Ruiz, M. F. S.. **Electrochemical Behaviour and Galvanic Effects of Titanium Implants Coupled to Metallic Suprastructures in Artificial Saliva**, Materials, v.171 , p. 1-19, 2018.

- Wang, G., Wan, Y., Wang, T., Liu, Z.. **Corrosion Behavior of Titanium Implant with different Surface Morphologies**, Procedia Manufacturing Science Direct, v. 10, p. 363-370, 2017.
- Wang, Z. B., Hu, H. X., Zheng, Y. G., Ke, W., Qiao, Y. X.. **Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid**, Corrosion Science, v. 103, p. 50-65, 2016.
- Wang, Z. B., Hu, H. X., Zheng, Y. G.. **Determination and explanation of the pH-related critical fluoride concentration of pure titanium in acidic solutions using electrochemical methods**, Electrochimica Acta, v. 170, p. 300-310, 2015.
- Wataha, J. C.. Alloys for prosthodontic restorations. **The Journal Of Prosthetic Dentistry**, p. 351-363, 2002.
- Wolyneć, S., **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, 1ª Edição, São Paulo, 2003.
- Zhaman, H. A., Sharif, S., Kim, D., Idris, M. H., Suhaimi, M. A., Tumurkhuyag, Z.. **Machinability of Cobalt-based and Cobalt Chromium Molybdenum Alloys - A Review**, Procedia Manufacturing Science Direct, v. 11, p. 563-570, 2017.