



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS BIOCOMPATÍVEIS EM
SOLUÇÕES SIMULADORAS DE FLUIDO CORPORAL**

FORTALEZA

2019

VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS BIOCAMPATÍVEIS EM
SOLUÇÕES SIMULADORAS DE FLUIDO CORPORAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S155r Sales, Vinicius de Oliveira Fidelis.
Resistência à corrosão de ligas metálicas biocompatíveis em soluções simuladoras de fluido corporal /
Vinicius de Oliveira Fidelis Sales. – 2019.
72 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Biomateriais. 2. Manufatura aditiva. 3. Corrosão. 4. Ensaios Eletroquímicos. I. Título.

CDD 620.11

VINICIUS DE OLIVEIRA FIDELIS SALES

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS BIOCOMPATÍVEIS EM
SOLUÇÕES SIMULADORAS DE FLUIDO CORPORAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Aprovada em: 22/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dra. Isolda Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Primeiramente a Deus que sempre me guiou e me deu todas as oportunidades de crescer. Aos meus pais e irmã pelo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre esteve comigo e que me dá forças todos os dias para continuar buscando meus objetivos.

A minha amada avó que sempre acreditou em mim.

Aos meus pais Eugênia e Raimundo que deram todas as condições para que eu realizasse meus sonhos e conseguisse trilhar meu caminho e por sempre confiarem em mim.

A minha irmã por todo o apoio.

As minhas amigas Úrsula e Raphaela que estiveram ao meu lado durante esses últimos anos.

A todos os amigos do Laboratório de Pesquisa em Corrosão: Matheus, Darley, Roberta, Milena, Valéria, Rapha, Lucas e Marcellus.

Ao meu amigo Emerson e todos do Laboratório de Dinâmica dos Fluidos Computacional.

Ao meu orientador Prof. Dr Walney Silva Araújo, por ter aberto as portas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LPC, por todo o ensinamento, orientação e por confiar em mim.

Aos amigos do mestrado Flávison, Geórgia, Raquelle e Jamil.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os metais e as ligas metálicas biocompatíveis estão entre os materiais mais empregados como base na produção de próteses ortopédicas de quadril, joelho e em implantes como o *stent* coronário, devido as suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, requeridas para tais aplicações. A longo prazo, os materiais metálicos implantados podem sofrer com o processo de corrosão e liberar íons metálicos no organismo, provocando sérios problemas ao paciente, como reações tóxicas e alergias crônicas. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo, analisar o comportamento de três ligas metálicas utilizadas em implantes: AISI 316L, CoCrMo e Ti6Al4V produzidas utilizando a técnica de manufatura aditiva (MA) de Sinterização Metálica Direta a Laser (DMLS). Para comparação, outra técnica de manufatura aditiva (MA) foi utilizada em uma amostra de Ti6Al4V, a Fusão por Feixe de Elétrons (EBM). Foram preparados 3 eletrodos de trabalho, para cada liga e utilizados como eletrodo auxiliar, uma chapa de platina e referência, um eletrodo (Ag/AgCl (sat. KCl 3M)). Os eletrólitos foram soluções simuladoras de fluidos corporais: Tampão Fosfato-Salino (PBS), Simulador de Plasma Sanguíneo (SBF) e Saliva Artificial. Estes foram mantidos a 37°C, e tiveram o seu pH ajustado entre 6,5 - 7,5. Para avaliar a resistência à corrosão dos materiais foram realizadas as técnicas de monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, cronoamperometria e medidas de capacitância Mott-Schottky. Para caracterização microestrutural foram realizadas análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura. A partir dos resultados obtidos, foram observados para a liga AISI 316L, valores de impedância superiores em relação aos demais materiais estudados nos eletrólitos PBS e SBF. As imagens de microscopia eletrônica revelaram a presença de pites na superfície da amostra de CoCrMo e a presença de cavidades na liga Ti6Al4V.

Palavras-chave: Biomateriais; Manufatura Aditiva; Corrosão; Ensaio Eletroquímico

ABSTRACT

Metal and biocompatible metal alloys are among the materials most used as the basis to produce orthopedic prosthesis of hip, knee and implants such as the coronary stent, due to their mechanical properties and biocompatibility, required for such applications. In the long term, implanted metal materials can suffer from the corrosion process and release metallic ions in the body, causing serious problems for the patient, such as toxic reactions and chronic allergies. In this sense, the present work has the objective of analyzing the behavior of three metallic alloys used in implants: AISI 316L, CoCrMo and Ti6Al4V produced using the Direct Metallic Laser Sintering (DMLS) an additive technique (MA). For comparison, another additive manufacturing technique (MA) was used in a sample of Ti6Al4V, Electron Beam Melting (EBM). Three working electrodes were prepared for each alloy and used as an auxiliary electrode, a reference platinum plate, an electrode (Ag / AgCl (sat KCl 3M)). The electrolytes were body fluid simulator solutions: Phosphate Buffered Saline (PBS), Blood Plasma Simulator (SBF) and Artificial Saliva. These were maintained at 37 ° C, and had their pH adjusted between 6.5 - 7.5. To evaluate the corrosion resistance of the materials, the techniques of open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronoamperometry and Mott-Schottky capacitance measurements were performed. For microstructural characterization, analysis of optical microscopy and scanning electron microscopy were performed. From the results, higher impedance values were observed for the AISI 316L alloy in relation to the other materials studied in the electrolytes PBS and SBF. Electron microscopy images revealed the presence of pitting on the surface of the CoCrMo sample and the presence of cavities in the Ti6Al4V alloy.

Keywords: Biomaterials; Addictive Manufacture; Corrosion; Electrochemical Testing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Relação entre a resistência à polarização e a biocompatibilidade de metais puros, Co-Cr e aços inoxidáveis.....	19
Figura 2	– Diagramas de Pourbaix para os elementos Co, Cr e Mo.....	23
Figura 3	– Diagrama de Pourbaix para o elemento titânio.....	24
Figura 4	– Portadores majoritários e minoritários nos semicondutores n e p.....	27
Figura 5	– Fluxograma do método experimental.....	30
Figura 6	– Eletrodos de trabalho das ligas 316L, CoCrMo, Ti6Al4V (DMLS) e Ti6Al4V (EBM).....	30
Figura 7	– Valores de potenciais obtidos a partir da medida de OCP durante 8 semanas de imersão das amostras nos eletrólitos estudados. a) PBS, b) SBF e c) Saliva Artificial.....	36
Figura 8	– Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as ligas em estudo nos eletrólitos (a) PBS, (b) SBF e (c) Saliva Artificial.....	38
Figura 9	– Medidas de cronoamperometria para as ligas em estudo nos eletrólitos (a) PBS, (b) SBF e (c) Saliva Artificial.....	39
Figura 10	– C^{-2} em função do potencial aplicado para as ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo (c) Ti6Al4V DMLS e d) Ti6Al4V EBM, imersas nos eletrólitos PBS, SBF e Saliva Artificial.....	41
Figura 11	– Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Tampão Fosfato - Salino, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão.....	44
Figura 12	– Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Simulador de Plasma Sanguíneo, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão.....	46
Figura 13	– Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Saliva Artificial, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão.....	48
Figura 14	– Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em PBS, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X.....	49

Figura 15	– Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em Simulador de Plasma Sanguíneo, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X.....	50
Figura 16	– Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em Saliva Artificial, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X.....	50
Figura 17	– Imagem superficial da liga AISI316L obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS.....	52
Figura 18	– Imagem superficial da liga CoCrMo obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS.....	52
Figura 19	– Imagem superficial da liga Ti6Al4V DMLS obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS.....	53
Figura 20	– Imagem superficial da liga Ti6Al4V EBM obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS.....	53
Figura 21	– Circuitos equivalentes propostos.....	54
Figura 22	– Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em PBS.....	57
Figura 23	– Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em PBS.....	58
Figura 24	– Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em PBS.....	58
Figura 25	– Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em SBF.....	60
Figura 26	– Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em SBF.....	61
Figura 27	– Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em SBF.....	61

- Figura 28 – Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em Saliva Artificial..... 63
- Figura 29 – Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em Saliva Artificial. 64
- Figura 30 – Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em Saliva Artificial. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de ligas e implantes ósseos.....	20
Tabela 2 – Efeito da adição de elementos de liga na microestrutura do titânio.....	25
Tabela 3 – Composição química nominal da liga AISI 316L.....	29
Tabela 4 – Composição química nominal da liga CoCrMo.....	29
Tabela 5 – Composição química nominal da liga Ti6Al4V.....	29
Tabela 6 – Composição química Tampão Fosfato Salino.....	31
Tabela 7 – Composição química Plasma Sanguíneo.....	31
Tabela 8 – Composição química Saliva Artificial.....	31
Tabela 9 – Densidade de aceptores (NA) e doadores (ND) e potenciais de banda plana das ligas nos eletrólitos estudados.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
PCA	Potencial de Circuito Aberto
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MA	Manufatura Aditiva
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
EBM	Electron Beam Melting
TFS	Tampão Fosfato-Salino
SPS	Simulador de Plasma Sanguíneo
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
DCE	Dupla Camada Elétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Fase Gama
α	Fase Alfa
β	Fase Beta
ε	Constante Dielétrica
ε_0	Permissividade do Vácuo
q	Carga elementar
k	Constante de Boltzmann

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Biomateriais e Biocompatibilidade	18
3.2	Biomateriais Metálicos	19
3.3	Corrosão em metais biocompatíveis	20
3.4	AISI 316L	22
3.5	CoCrMo	23
3.6	Ti6Al4V	24
3.7	Manufatura aditiva	25
3.8	Ambiente biológico e simuladores de fluido corporal	26
3.9	Propriedades eletrônicas dos filmes passivos	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Métodos	30
4.2.1	<i>Preparação das amostras e eletrólitos</i>	30
4.2.2	<i>Caracterização Microestrutural</i>	32
4.2.3	<i>Ensaio Eletroquímico</i>	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Potencial de Circuito Aberto	35
5.2	Polarização Potenciodinâmica	37
5.3	Cronoamperometria	39
5.4	Medidas de capacitância Mott-Schottky	40
5.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	43
5.5.1	<i>Tampão Fosfato-Salino</i>	43
5.5.2	<i>Simulador de Plasma Sanguíneo</i>	45
5.5.3	<i>Saliva Artificial</i>	47

5.6	Observação da superfície	49
5.6.1	<i>Microscopia Ótica.....</i>	49
5.6.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	51
5.7	Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE).....	54
5.7.1	<i>Tampão Fosfato-Salino.....</i>	55
5.7.2	<i>Simulador de Plasma Sanguíneo</i>	59
5.7.3	<i>Saliva Artificial.....</i>	62
6	CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

O mercado dos biomateriais, dispositivos utilizados em tratamentos cardiovasculares, ortopédicos, odontológicos e em sistemas de liberação de fármacos, tem apresentado um aumento significativo durante os últimos anos. Em 2017, o comércio mundial desses materiais alcançou a marca de US\$ 33,7 bilhões. Já no Brasil, este mercado alcançou em 2016, US\$ 1,8 bilhão e a previsão é de que entre 2017 e 2023 registrará uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 18,3%, atingindo a marca de US\$ 5,1 bilhões nesse último ano. Sendo as cirurgias com implantes ortopédicos as responsáveis por esse aumento (WOOD, 2018; CORPART, 2017).

A seleção de materiais, para serem empregados na confecção de dispositivos para implante no corpo humano, deve atender a certas propriedades, tais como compatibilidade em termos físicos e mecânicos com o tecido a ser substituído, resistência à corrosão e principalmente em relação à biocompatibilidade. Por apresentarem essas propriedades, são utilizadas as ligas de titânio, cobalto-cromo e os aços inoxidáveis (MANAM *et al.*, 2017; SINHORETI, 2013; PIRES, 2015; NIINOMI, 1999).

Entretanto, os biomateriais metálicos, após serem implantados, podem interagir eletroquimicamente com os tecidos e fluidos corporais, dando início ao processo corrosivo. A corrosão é responsável pela degradação do dispositivo e a consequente liberação de íons metálicos no corpo humano, o que acaba por provocar inflamações e intoxicação. Este problema diminui o tempo de vida do implante, sendo assim necessária, a realização de uma nova cirurgia para retirar o material desgastado e reimplantar um novo (MORAIS, 2007). Além das propriedades físicas e químicas, deve-se levar em consideração o processo de fabricação desses materiais.

Como forma de substituir o processo de usinagem convencional, nos últimos dez anos têm sido desenvolvido um novo processo denominado manufatura aditiva (MA) ou prototipagem rápida. Esta tecnologia de fabricação avançada é baseada na deposição de camada por camada do material sendo possível produzir dispositivos com geometrias complexas que se adequam de forma específica para cada paciente. Outro benefício da MA inclui o potencial para produzir produtos de forma rápida e de melhor custo-benefício, reduzindo o impacto ambiental, pois diminui a utilização intensiva de recursos (HARUN, *et al.*, 2018).

Diferentes partes do corpo apresentam valores de pH e concentrações de íons e oxigênio distintos. Assim, um implante que funciona bem em uma região do corpo pode sofrer um processo acelerado de corrosão em outro (HASIRCI, 2018). Por exemplo, o pH do tecido muscular é em torno de 7,4, enquanto na cavidade oral, esse é de aproximadamente 6,5 e pode diminuir ainda mais caso algum processo inflamatório ocorra. Desta forma, se torna importante estudar como se comportam esses materiais em diferentes condições de trabalho que estariam sujeito no corpo humano.

O presente trabalho investigou o comportamento eletroquímico de três ligas metálicas biocompatíveis, o aço inoxidável AISI 316L, e as ligas CoCrMo e Ti6Al4V. As amostras foram produzidas utilizando o processo de manufatura aditiva denominado DMLS e por motivo de comparação, foi analisada também uma amostra de Ti6Al4V produzida por EBM, um outro processo de manufatura aditiva. De forma a simular as condições de trabalho destes materiais, três simuladores de fluidos corporais foram utilizados. Uma vez imersas, as propriedades eletroquímicas puderam ser avaliadas a partir dos testes eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização potenciodinâmica anódica, Cronoamperometria e abordagem Mott-Schottky. As medidas de impedância eletroquímica prosseguiram durante 8 semanas e desta forma foi possível analisar a resistência à corrosão das ligas com um tempo maior de imersão. Após as análises de polarização e imersão, foi realizada a caracterização microestrutural por microscopia ótica e eletrônica de varredura das amostras.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo, analisar o comportamento eletroquímico das ligas metálicas AISI 316L, CoCrMo e Ti6Al4V, produzidas pela técnica de DMLS, quando imersas em simuladores de fluidos corporais.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica anódica e a partir dela obter informações sobre o comportamento de passivação nas três ligas estudadas;
- Avaliar a evolução da densidade de corrente que flui na célula em função do tempo, a partir da técnica de cronoamperometria.
- Estudar as características e propriedades eletrônicas dos filmes passivos na faixa de potencial correspondente ao *plateau* de passivação, observado nas curvas de polarização, a partir de medidas de capacitância utilizando a abordagem Mott-Schottky.
- Descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Analisar a microestrutura dos materiais a partir de técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura após 8 semanas de imersão nos eletrólitos;
- Investigar a influência do tempo de imersão, na interface metal/solução, a partir da análise de circuitos-equivalentes;
- Comparar as propriedades eletroquímicas das amostras de Ti6Al4V produzidas por DMLS e EBM

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais e Biocompatibilidade

Os biomateriais correspondem a um grupo de materiais que são utilizados no ramo da saúde. Dentre eles, podem ser citados como exemplos dispositivos biomédicos (como biossensores, tubos de circulação sanguínea, sistemas de hemodiálise), materiais implantáveis (como suturas, placas, substitutos ósseos, tendões, telas ou malhas, válvulas cardíacas, lentes, dentes), dispositivos para a liberação de medicamentos (na forma de filmes, implantes subdérmicos e partículas), órgãos artificiais (como coração, rim, fígado, pâncreas, pulmões, pele) e curativos, dentre muitos outros (PIRES, 2015).

A utilização dos biomateriais não é recente, e sua aplicação, na correção dos mais diversos tipos de problemas relacionados à saúde humana, remonta à antiguidade (RATNER *et al.*, 2013). Diversos achados arqueológicos demonstram que algumas civilizações antigas já desenvolviam técnicas de substituir partes do corpo por outros materiais de composição diferente à do material humano, tentando assim, solucionar ou minimizar os problemas oriundos da perda de função de partes do corpo. Há registro, por exemplo, do uso de suturas de linho e ouro no Antigo Egito (2000 AC) (LYMAN, 1974).

O termo biomaterial vem sendo definido de diferentes formas por diferentes autores ao longo dos últimos anos. Segundo Williams (2009), biomaterial é definido como o material destinado a interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Em outras palavras, um biomaterial é de alguma forma um material biocompatível, artificial ou natural, aplicado para substituir ou apoiar alguns dos tecidos ou órgãos, enquanto em conexão próxima com eles (MANAM *et al.*, 2017).

A biocompatibilidade é a principal característica que um biomaterial deve apresentar. Por ter uma interação direta com os tecidos e órgãos é importante ter certeza de que o material, uma vez implantado, não ofereça nenhum tipo de risco ao paciente. A biocompatibilidade dos biomateriais é ainda classificada de acordo com a sua capacidade de induzir morte celular ou tecidual (citotoxicidade), formação de cancro (carcinogenicidade), danos genéticos (mutagenicidade), respostas imunitárias (pirogenicidade e alergenicidade) ou coagulação sanguínea (trombogenicidade) (CHEN, 2015; KUHN, 2005).

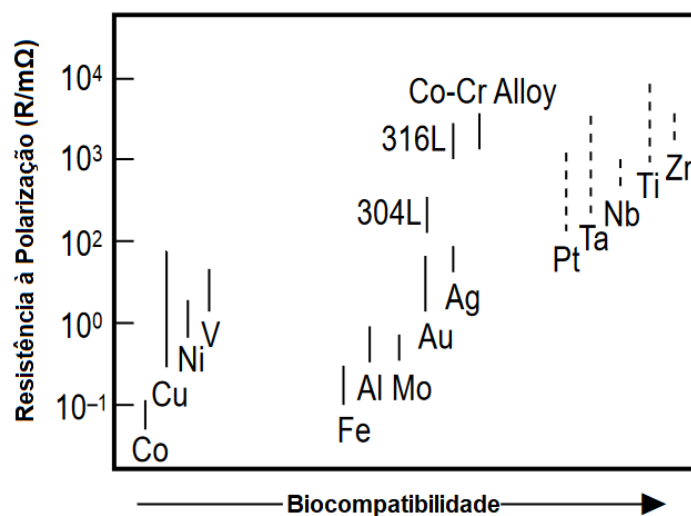
Os requisitos de biocompatibilidade são rigorosos e complexos. A escolha do material mais indicado para ser implantado é essencial, pois a alteração nas aplicações médicas pode resultar na liberação dos íons metálicos tóxicos. Por exemplo, devido às suas propriedades trombogênicas (formação de coágulos), um material usado com segurança em cirurgias ortopédicas pode ser inadequado para aplicações cardiovasculares (MANAM, 2017).

3.2 Biomateriais Metálicos

O uso de materiais metálicos para implantes médicos pode ser observado desde meados do século XIX. Foi durante este período que a indústria metalúrgica começou a se expandir durante a Revolução Industrial. O desenvolvimento destes dispositivos foi impulsionado, principalmente, pelas demandas para sua utilização no reparo e na fixação interna de fraturas ósseas, principalmente em ossos longos como o fêmur (PARK, 2007).

Apesar dos numerosos tipos de materiais metálicos disponíveis nas indústrias, apenas alguns foram identificados como biologicamente compatíveis ao corpo humano para aplicações biomédicas de longo prazo. Uma das principais preocupações diz respeito às características de biocompatibilidade desses materiais metálicos. A Figura 1 faz uma comparação quanto a biocompatibilidade de metais puros e ligas metálicas utilizadas em biomateriais com a resistência à polarização (CHEN, 2015).

Figura 1 – Relação entre a resistência à polarização e a biocompatibilidade de metais puros, Co-Cr e aços inoxidáveis



Fonte: Modificado de M. Niinomi (1999).

A grande maioria dos dispositivos biomédicos são fabricados utilizando metais, uma vez que estes materiais apresentam propriedades mecânicas desejadas para estes fins. Entre essas pode-se destacar o módulo de elasticidade (Módulo de Young), resistência à tração e resistência à fratura. Dentre os principais materiais utilizados como base na produção de implantes e próteses metálicas podem ser destacados: os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas de cobalto-cromo e o titânio e as suas ligas (KAMACHI, 2003). A Tabela 1 faz um comparativo entre as propriedades mecânicas destes metais e ligas recomendadas pela ASTM, com o osso humano.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de ligas e implantes ósseos

Material	Resistência à Tração (MN/m²)	Tensão de escoamento (MN/m²)	Deformação	Dureza Vickers (Hv)	Modulo de Young (GN/m²)	Limite de fadiga (MN/m²)
316L SS	650	280	45	190	211	0,28
Co-Cr	1540	1050	9	450	541	0,49
Titânio	710	470	30	-	121	0,3
Ti6Al4V	1000	970	12	-	121	-
Osso Humano	137,3	-	1,49	26,3	30	-

Fonte: Kamachi (2003).

3.3 Corrosão em metais biocompatíveis

A seleção de metais biocompatíveis tem uma importância significativa na resistência à corrosão desses materiais, uma vez que a degradação dos implantes metálicos, devido ao seu contato com fluidos corporais corrosivos, não pode ser evitada. O processo corrosivo em implantes pode provocar a liberação de íons metálicos indesejáveis e que são tóxicos para o organismo. Esse processo diminui a vida útil dos implantes e torna necessária a realização de uma segunda cirurgia para retirar o dispositivo danificado e reimplantar um novo. O interior do corpo humano apresenta condições físicas e químicas distintas do ambiente externo. Desta forma, um metal ou liga metálica que possui uma boa resistência à corrosão ao ar, pode apresentar uma corrosão severa quando em contato com fluidos corporais. E mesmo no próprio organismo, há regiões com diferentes concentrações de oxigênio e valores de pH em regiões distintas do corpo. Logo, um material que resiste bem à corrosão em um local do corpo, pode sofrer corrosão severa em outro (ASRI, 2017; MANAM, 2017).

Os metais e ligas utilizados como implantes cirúrgicos sofrem um processo de passivação, onde ocorre a formação de um filme passivo protetor na superfície desses materiais. Este filme inibe a corrosão e mantém o fluxo de corrente e a liberação de produtos de corrosão em um nível muito baixo, ou seja, todos os materiais implantáveis sofrem corrosão em alguma taxa finita devido ao complexo ambiente corrosivo do corpo, enquanto em uso. Os tipos de corrosão mais frequentes às ligas atualmente utilizadas são a corrosão por pite, corrosão sob fadiga, corrosão sob tensão, intergranular e galvânica (KAMACHI, 2003).

- I. *Corrosão por pite*: é uma forma severa de corrosão localizada que resulta em extensivos danos e provoca a liberação de quantidades significativas de íons metálicos. Pite refere-se à formação de pequenas cavidades na superfície do material. Ocorre geralmente em metais e ligas metálicas que possuem a capacidade de sofrer passivação. Quando, por algum motivo, há uma falha no filme passivo (impactos, distribuição não homogênea do filme etc.), essa falha age como um sítio ativo para a formação do pite. Os pites podem ser visíveis a olho nu em alguns casos, mas em geral são invisíveis e perigosos na medida em que permitem a formação de trincas por corrosão sob tensão ou fissuras por fadiga;
- II. *Corrosão sob fadiga*: ocorre devido à combinação de esforços mecânicos de repetição. A resistência a este tipo de corrosão é um fator importante a ser considerado em implantes cirúrgicos principalmente quando estes precisam suportar uma determinada carga ou ainda executar um movimento cíclico;
- III. *Corrosão sob tensão*: é uma forma de corrosão localizada causada quando o metal é continuamente submetido a um esforço mecânico em um ambiente corrosivo. Neste caso, as solicitações mecânicas são de natureza estática. É caracterizada pelo surgimento de fraturas ramificadas, com o aparecimento das fraturas, o eletrólito penetra no material dando continuidade ao processo corrosivo;
- IV. *Corrosão intergranular*: acontece quando a corrosão acompanha o contorno dos grãos do material. O contorno de grão é uma região de maior energia, o que faz com que sua corrosão seja preferível à corrosão do interior do grão. Essa maior energia pode ser causada por uma diferença de composição química entre o contorno e o interior do grão causada por um acúmulo de discordâncias e átomos de impureza.
- V. *Corrosão galvânica*: ocorre quando dois metais, de composições distintas, se encontram em contato físico em um condutor iônico, como uma solução fisiológica por exemplo. A diferença na composição dos materiais cria uma pilha galvânica e conseqüentemente a corrosão de um destes.

3.4 AISI 316L

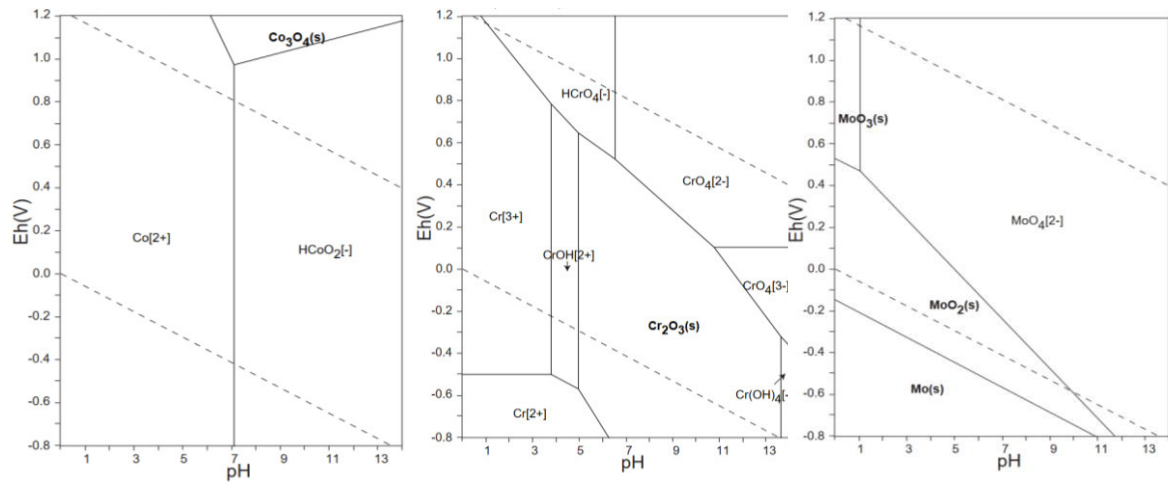
O aço inoxidável (316 e 316L) foi o primeiro material utilizado para substituir o osso humano por ser um material de fácil manuseio, podendo ser modelado em diferentes formas e tamanhos. Apresenta um baixo custo e é um material biocompatível (AHERWAR, 2016). Tanto o 316 como o 316L são adequados na fabricação de dispositivos temporários, como suportes em fraturas ósseas, parafusos e pregos. Entretanto, o aço 316L possui uma resistência à corrosão superior à do 316 devido ao menor teor de carbono. Desta forma, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) recomendou que o aço 316L fosse considerado uma das principais ligas a serem utilizadas na fabricação de implantes, em comparação com outros graus SS (AHERWAR, 2016).

A facilidade de fabricação e variedade desejável de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, torna o aço inoxidável uma das ligas predominantes na produção de próteses e implantes (KHANG, 2008). Essas propriedades são alcançadas devido à presença de alguns elementos de liga como o Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Molibdênio (Mo). O cromo tem uma grande afinidade pelo oxigênio, o que permite a formação de um filme passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3) e juntamente com o óxido de ferro III (Fe_2O_3) formam uma película protetora na superfície do aço, como descrito por Hakiki *et al.* (1995). Uma melhoria adicional na resistência à corrosão desse tipo de material, é conseguida pela adição de níquel. O níquel é o principal elemento de liga que estabiliza a formação da fase austenita (γ) e contribui também para a formação de filmes protetores de óxido na superfície das ligas (DAVIES, 2003). A concentração mínima de níquel para a manutenção da fase austenítica deve ser de aproximadamente 10% e a de cromo, em torno de 11 %. O molibdênio é utilizado para aumentar a resistência à corrosão localizada por pites (VICECONTI *et al.*, 2000).

3.5 CoCrMo

A liga de Cobalto Cromo Molibdênio (CoCrMo) tem sido utilizada nos últimos anos em aplicações odontológicas e na produção de próteses de joelho. Esta apresenta uma boa resistência à corrosão mesmo em soluções contendo íons cloreto. Isto se deve a capacidade desse material de formar naturalmente um filme de óxido, mesmo em ambientes como o interior do corpo humano (ALVARADO *et al.*, 2003; RAMSDEN *et al.*, 2007). Os autores Milosev, Strehblow (2003) e Kocijan *et al.* (2004) analisaram a liga CoCrMo, imersa em soluções com pH 7,5, utilizando a técnica de caracterização XPS. Eles descobriram que a corrosão eletroquímica resultou na formação de uma camada complexa cuja composição e espessura dependiam do valor de potencial aplicado. Para potenciais entre 0,8 e -1,0 V, a espessura do filme passivo foi cerca de 3,1nm, e era composta principalmente de um filme passivo de Cr_2O_3 . Entretanto, ao aumentar o valor do potencial aplicado, ambos os óxidos de Mo e Co passaram a compor a camada passiva. A Figura 2 ilustra os gráficos de Pourbaix e as regiões onde há a formação de óxidos para os elementos Cobalto, Cromo e Molibdênio.

Figura 2 – Diagramas de Pourbaix para os elementos Co, Cr e Mo



Fonte: Takeno (2005).

A microestrutura típica de ligas à base de cobalto consiste em uma matriz de solução sólida rica em cobalto contendo carbonetos (Cr_7C_3 e M_{23}C_6) dentro dos grãos e nos contornos de grãos, em que cromo, tungstênio, tântalo, silício, zircônio, níquel e cobalto, podem estar presentes em uma única partícula de carbeto (RAMSDEN *et al.*, 2007; YILDIZ, 1998).

Na tabela 2, pode-se observar o efeito na microestrutura provocado pela adição de alguns elementos de liga.

Tabela 2 – Efeito da adição de elementos de liga na microestrutura do titânio

Elemento de liga	Porcentagem em peso (%)	Estrutura
Alumínio	3-8	Estabilizador de fase α
Estanho	2-4	Estabilizador de fase α
Vanádio	2-15	Estabilizador de fase β
Molibdênio	2-15	Estabilizador de fase β
Cromo	2-12	Estabilizador de fase β
Cobre	~2	Estabilizador de fase β

Fonte: Davis (2003).

Este material também tem a capacidade de integrar-se firmemente ao osso e a outros tecidos, o que melhora consideravelmente a longevidade dos dispositivos implantados e diminui os riscos de desprendimento e falha. As propriedades mecânicas de um implante específico dependem não apenas do tipo de metal, mas também dos processos usados para fabricar o material e o dispositivo (SAXENAS, 1989).

3.7 Manufatura aditiva

A manufatura aditiva (MA) ou prototipagem rápida é uma tecnologia de fabricação avançada baseada na deposição de materiais feita de *camada em camada* e desenvolvida posteriormente ao processo de usinagem convencional (NAVAS, 2013). Esta técnica permite uma liberdade sem precedentes na fabricação de estruturas com uma geometria complexa, precisão e controle que não são possíveis através de formas convencionais de fabricação. Estas características tornaram a MA, uma técnica mais recente de processamento na fabricação de metais e ligas metálicas (MUNSCH, 2017; EMMELMANN, 2017). Um dos métodos de MA que é utilizado na fabricação de metais e ligas metálicas, para aplicações biomédicas, denomina-se *powder bed*. Pode-se destacar duas técnicas de processamento que utilizam esse método, a sinterização metálica direta a laser (DMLS) e a fusão de feixes de elétrons (EBM).

A técnica de DMLS é uma tecnologia de fabricação rápida onde um laser de alta potência é utilizado para fundir partículas de pó metálico, fazendo uma varredura das seções transversais do componente final gerado a partir de um modelo tridimensional. Após cada varredura, uma nova camada de pó é depositada e é posteriormente sinterizada a laser, até que

todo o componente seja fabricado (NAVAS, 2013). Uma outra técnica, do tipo *powder bed*, é a EBM, esta utiliza a energia de um feixe de elétrons em vez de um laser no método de processamento. Devido a algumas características inerentes do feixe de elétrons, é essencial que este trabalhe sob alto vácuo pois, assim, garante também a integridade das peças fabricadas por EBM (KOIKE *et al*, 2011).

A ideia da combinação de materiais produzidos por MA e a área dos biomateriais metálicos é muito promissora, especialmente para aplicações clínicas. Além disso, uma aplicação essencial desses materiais na indústria biomédica inclui a ajuda no planejamento cirúrgico com o uso de modelos anatômicos baseados, por exemplo, na ressonância magnética (MRI) ou na micro tomografia de raios X e, assim, no desenvolvimento de implantes cada vez mais precisos e específicos para cada tipo de paciente, como por exemplo a reconstrução de partes do corpo que sofreram algum trauma (HARUN *et al.*, 2018).

3.8 Ambiente biológico e simuladores de fluido corporal

O interior do corpo humano é considerado um ambiente agressivo para os metais e ligas metálicas. A solução fisiológica que percorre o interior do corpo trata-se de uma solução salina oxigenada com teor de sal de cerca de 0,9%, pH de 7,4 e temperatura de 37°C. Por exemplo, quando um implante ortopédico é instalado cirurgicamente no corpo humano, ele é constantemente banhado por este fluido tecidual extracelular. Todos os materiais metálicos, cirurgicamente implantáveis sofrem dissolução química ou eletroquímica em alguma taxa devido ao ambiente complexo e corrosivo do corpo humano (KAMACHI, 2003).

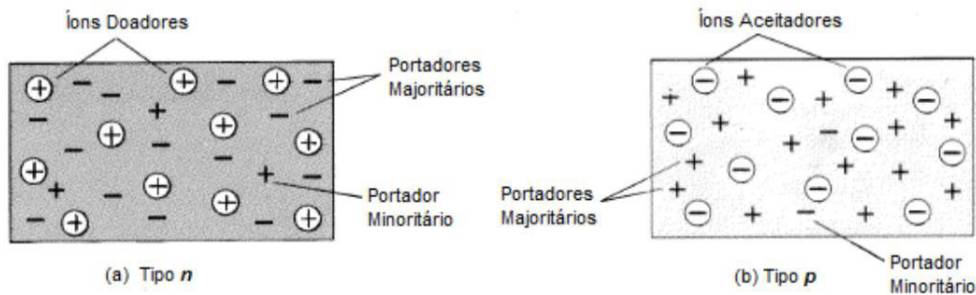
As soluções simuladoras de fluido corporal têm sido uma alternativa amplamente utilizada para avaliar, *in vitro*, a bioatividade de implantes artificiais no corpo humano. Esses proporcionam um ambiente com uma concentração de íons próxima à de fluidos corporais e mantem estável o valor do pH de determinadas regiões do corpo humano (MUTLU, 2013). Assim, é de certa forma possível a simulação do comportamento dos implantes *in vitro*. A principal vantagem da aplicação dos simuladores de fluidos nos estudos de biomateriais é a de apresentar um caminho mais barato e ético para a realização de pesquisas, uma vez que dispensam a prática de testes em animais (PIETRZYNSKA, 2017). Dentre esses simuladores, destacam-se o Simulador de Plasma Sanguíneo (SBF), Saliva Artificial e Tampão Fosfato

Salino (PBS). Este último simula as propriedades osmóticas, assim como as concentrações de sais e pH do corpo humano.

3.9 Propriedades eletrônicas dos filmes passivos

O filme de óxido formado, na superfície de certos metais e ligas metálicas, devido ao processo de passivação, apresenta propriedades eletrônicas de um semiconductor do tipo extrínseco ou dopado (WANG, 2013). Semicondutores extrínsecos consistem em um material adicionado (por difusão ou implantação iônica) de átomos com um elétron de valência a mais (semiconductor tipo n) ou a menos (semiconductor tipo p) do que o elemento do qual é constituído o semiconductor. Nos semicondutores do tipo n , os transportadores de carga majoritários são os elétrons (e^-). Estes elétrons excedentes encontram-se fracamente ligados aos seus átomos dopantes. Já os semicondutores do tipo p , apresentam a inserção de níveis aceptores de elétrons pela introdução de átomos com um elétron de valência a menos, induzindo o transporte de cargas majoritariamente por lacunas (h^+) (BACCARO, 2018). Esse efeito nos dois tipos de semicondutores é ilustrado na figura 4.

Figura 4 – Portadores majoritários e minoritários nos semicondutores n e p



Fonte: Boylestad (2013).

Quando um metal é imerso em um eletrólito, cria-se uma interface do tipo metal-solução. Na região da interface, pertencente à solução, é formada uma dupla-camada elétrica (DCE), ou plano de Helmholtz, devido ao acúmulo de íons existentes na solução. Já na superfície do metal passivado, tem-se a formação da região espacial de carga. A DCE e a região espacial de carga podem ser consideradas como sendo dois capacitores em série (HAKIKI *et al.*, 1995). Assim, a medida de capacitância na interface metal-solução pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

onde C_{SC} e C_H são as capacitâncias da região espacial de carga e de Helmholtz, respectivamente. Para a abordagem Mott-Schottky, a equação 1 se torna:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} + \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{C_{SC}C_H} \quad (2)$$

A capacitância do plano de Helmholtz, é muito maior se comparada a da região de carga espacial. Deste modo, o terceiro e quarto termos da equação 2 podem ser desprezados. Assim, tem-se que:

I. Para semicondutores do tipo n :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_D} \left(U - U_{bp} - \frac{kT}{q} \right) \quad (3)$$

II. Para semicondutores do tipo p :

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_A} \left(U - U_{bp} + \frac{kT}{q} \right) \quad (4)$$

Onde ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$); ε é a constante dielétrica do filme passivo; q , a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$); U_{bp} , o potencial de banda plana; k , a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$); T , a temperatura absoluta (298 K); U , o potencial aplicado em volts e N_D e N_A são a densidade de transportadores, doadores e aceptores, respectivamente (OYARZUN, 2010; HAKIKI *et al.*, 1995).

O potencial de banda plana (U_{bp}) representa uma região de transição entre os defeitos eletrônicos dos dois tipos de semicondutividade, tipos n e p , em outras palavras, é quando a energia dos elétrons, nas bordas das bandas, é constante. Neste potencial é determinada a posição das bandas de energia, no tocante aos potenciais redox dos íons eletroativos no eletrólito. A partir do potencial de banda plana, uma inclinação positiva está

relacionada a um semiconductor tipo n e, uma inclinação negativa, com um semiconductor tipo p (GERISCHER, 1989).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As ligas AISI 316L, CoCrMo e Ti6Al4V foram produzidas a partir do pó, previamente atomizado, de seus constituintes e foram fornecidas pela empresa Eosint GmbH. As Tabelas 3, 4 e 5 mostram a composição nominal e as porcentagens em peso dos elementos que as compõem.

Tabela 3 – Composição química nominal da liga AISI 316L

Elemento	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Cu	P	S	Si	N
(p%)	Bal.	17-19	13-15	2,25-3,0	0,03	2,0	0,50	0,025	0,01	0,75	0,1

Fonte: EOS StainlessSteel 316L.

Tabela 4 – Composição química nominal da liga CoCrMo

Elemento	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	C	Ni
(p%)	60-65	26-30	5-7	≤1,0	≤1,0	≤0,75	≤0,16	≤0,10

Fonte: EOS Cobalt-Chrome MP1.

Tabela 5 – Composição química nominal da liga Ti6Al4V

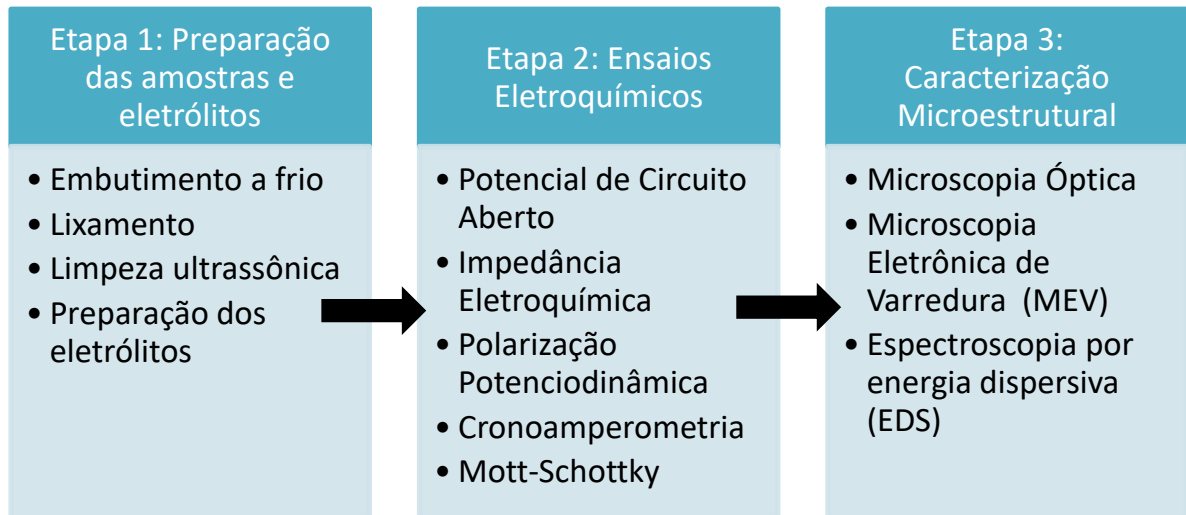
Elemento	Al	V	O	N	C	H	Fe	Outros elem.	Ti
(p%)	5,50-6,75	3,5-4,5	0,20	0,05	0,08	0,015	0,30	0,4	Bal.

Fonte: EOS Titanium Ti64.

4.2 Métodos

A Figura 5 apresenta um fluxograma mostrando as etapas e os pontos abordados na metodologia deste trabalho. Nos tópicos seguintes, tem-se o detalhamento de cada etapa.

Figura 5 – Fluxograma do método experimental

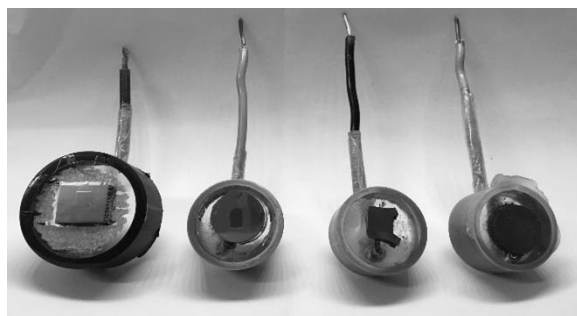


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Preparação das amostras e eletrólitos

A partir dos corpos de prova, fornecidos pela Universidade de Campinas (UNICAMP), foram preparados 12 eletrodos de trabalho sendo três eletrodos para cada liga a ser estudada. Para a preparação desses eletrodos, foi realizada a soldagem de um fio de cobre ao corpo de prova e em seguida realizado o embutimento a frio deles. A Figura 6 mostra o resultado após o embutimento dos eletrodos.

Figura 6 – Eletrodos de trabalho das ligas 316L, CoCrMo, Ti6Al4V (DMLS) e Ti6Al4V (EBM)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes da realização da caracterização microestrutural e da realização dos testes eletroquímicos, foi realizado o lixamento da superfície do metal até uma lixa de granulometria 1200. Após o lixamento, as amostras foram limpas utilizando um banho ultrassônico, enquanto imersas em uma solução de álcool isopropílico durante 10 minutos, em seguida, lavadas com água deionizada e por fim secadas.

Com o objetivo de simular as condições de trabalho desses materiais, foram preparados três eletrólitos simuladores de fluidos corporais. Foi utilizada uma quantidade de 180 ml de eletrólito para cada ensaio. As soluções de PBS e SBF tiveram seu pH ajustado em 7,4 e a solução de saliva artificial teve o pH ajustado para 6,5. O ajuste de pH foi realizado acrescentando pequenas quantidades de solução 1M Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH). A temperatura da solução foi mantida à 37°C, utilizando uma placa aquecedora. Nas Tabelas 6, 7 e 8, se encontram as composições químicas das soluções utilizadas na preparação dos eletrólitos.

Tabela 6 – Composição química da solução Tampão Fosfato-Salino (PBS)

Reagente (g/L)	NaCl	KH ₂ PO ₄	KCl	Na ₂ HPO ₄
	8,0	0,24	0,20	1,44

Fonte: Cold Spring Harbor Laboratory Press (2006).

Tabela 7 – Composição química da solução Simulador Plasma Sanguíneo (SBF)

Reagente (g/L)	NaCl	NaHCO ₃	KCl	K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	MgCl ₂ .6H ₂ O	1.0M HCl (mL)	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄
	8.035	0.355	0.225	0.231	0.311	39	0.292	0.072

Fonte: Kokubo (2006).

Tabela 8 – Composição química da solução Saliva Artificial

Reagente (g/L)	NaCl	KCl	KSCN	K ₂ HPO ₄	CaCl ₂ .2H ₂ O	Na ₂ SO ₄ . 10H ₂ O	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	Ureia
	0,13	0,95	0,19	0,66	0,23	0,76	0,18	0,63	0,20

Fonte: Pietrzyńska, (2017).

4.2.2 Caracterização Microestrutural

4.2.1.1 Microscopia Ótica

A observação da superfície das amostras, por microscopia ótica, foi realizada após 8 semanas de imersão em cada eletrólito. Primeiro, após o lixamento, foi delimitada uma área de em média 0,15 cm² para análise. As amostras foram então fotografadas até uma magnitude de 500x e assim observada sua superfície antes das análises eletroquímicas. Em seguida, após a realização da técnica de polarização potenciodinâmica e por último, após 8 semanas de imersão nos eletrólitos. Para a realização dessas análises foi utilizado o microscópio ótico LeicaDMI 3000M.

4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em dois momentos. Primeiramente, foi feita a microscopia das amostras, após 8 semanas de imersão em cada um dos eletrólitos. As imagens foram obtidas em uma magnitude de 3000x, usando um spot 6,0 e voltagem de 20 KV. A técnica foi empregada novamente, após realização da técnica de polarização, uma vez que esta técnica revelou a microestrutura na superfície da amostra de CoCrMo. Foi realizado também um mapa de composição química utilizando a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N, conectado juntamente com um computador para obtenção de dados por meio do software NOVA 1.11.

4.2.1.3 Potencial de Circuito Aberto

Após a montagem dos eletrodos na célula eletroquímica, estes foram postos em imersão no eletrólito e então iniciados os ensaios. Primeiramente foi realizado o ensaio de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP). Esta análise fornece o tempo para

obtenção do potencial estacionário. Este potencial é então utilizado como parâmetro inicial para outros ensaios eletroquímicos. Cada análise foi realizada três vezes e o valor médio foi considerado.

4.2.1.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após o ensaio de OCP, foi realizado semanalmente o ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE) para o tempo de imersão de oito semanas. As medidas de EIE foram realizadas cobrindo a frequência de 40 kHz a 6 mHz com uma amplitude de ± 10 mV. A partir desse ensaio é possível determinar os parâmetros de resistência e capacitância do sistema.

4.2.1.5 Polarização Potenciodinâmica Anódica

A polarização potenciodinâmica anódica foi iniciada após o monitoramento de potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 1 mV/s de forma contínua e ascendente do potencial. O ensaio foi realizado iniciando a um valor de potencial de -100 mVAg/AgCl (sat. KCl 3M) a partir do potencial de corrosão, movendo-se na direção anódica até 1500 mVAg/AgCl. (sat. KCl 3M). O teste foi encerrado automaticamente quando o valor de corrente excedeu 1 mA ou atingiu o valor de potencial de 1500 mV.

4.2.1.6 Cronoamperometria

A cronoamperometria, por definição, é uma técnica eletroquímica que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho, como função do tempo, em um potencial constante (FERREIRA, 2008). Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração de espécies oxidadas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell, como pode ser observada na equação 5:

$$I = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}$$

(5)

Onde: I é a densidade de corrente a um tempo t(s), n é o número de elétrons (eq. mol⁻¹), F é a constante de Faraday (96485 C), A é a área geométrica do eletrodo (cm²), C é a concentração das espécies oxidadas (mol cm⁻¹) e D é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas (cm² s⁻¹). A curva corrente-tempo resultante será uma curva de decaimento exponencial da corrente com o tempo (BARD, 2001).

As medidas de cronoamperometria foram realizadas partindo-se do potencial de circuito aberto do sistema durante 1 hora (3600 s), seguido pela aplicação constante do potencial de 600 mV x Ag/AgCl (sat. KCl 3M), durante 15 minutos (900 s).

4.2.1.7 Medidas de capacitância Mott-Schottky

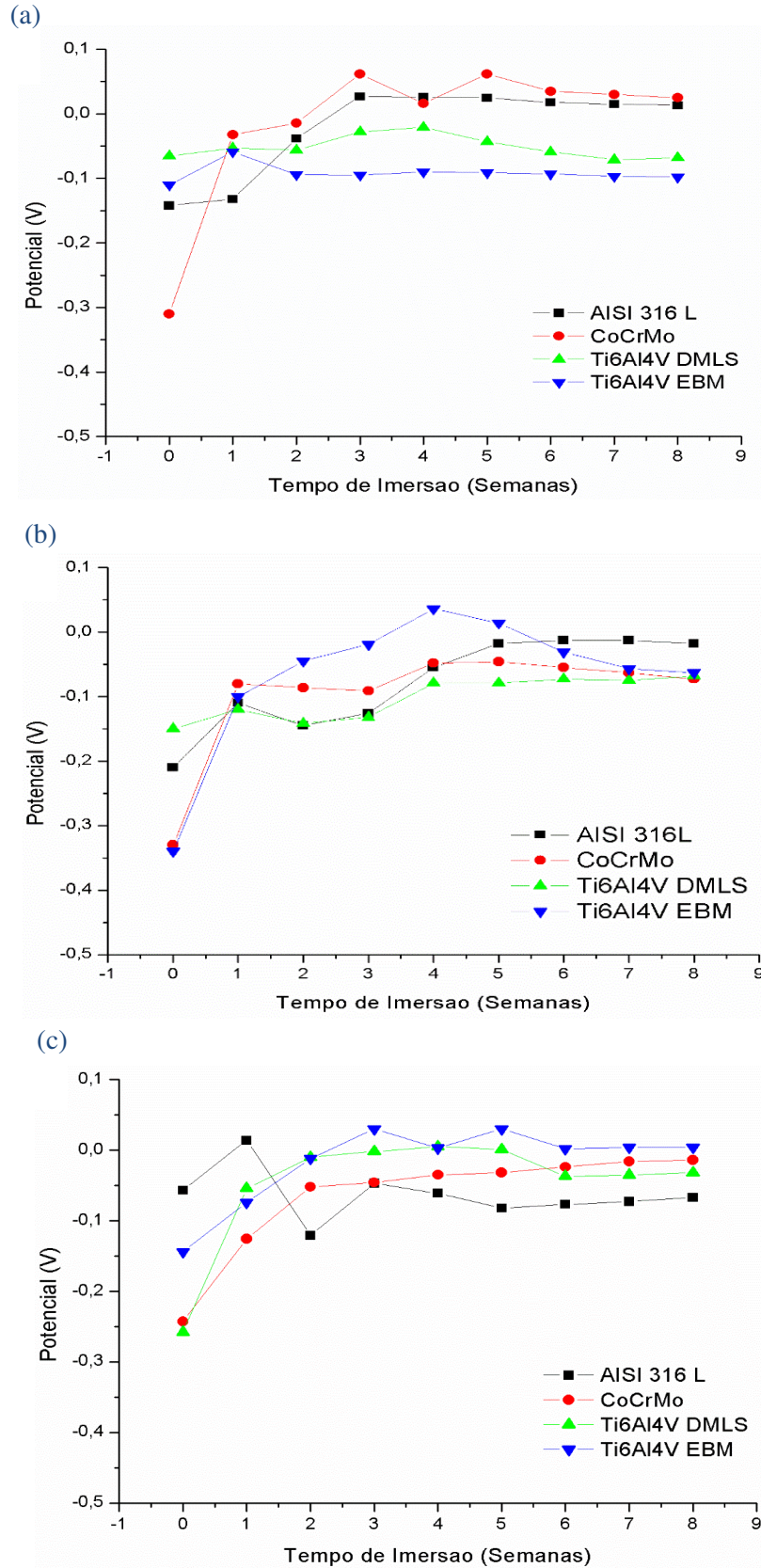
Com o objetivo de estudar as características e as propriedades eletrônicas dos filmes passivos, na faixa de potencial correspondente ao *plateau* de passivação, observado nas curvas de polarização, foram realizadas as medidas de capacitância utilizando a abordagem Mott-Schottky. As abordagens Mott-Schottky iniciaram após o período de potencial de circuito aberto (3600 s). Para esta técnica, foi utilizada uma perturbação senoidal de 10 mV com frequência fixa igual a 1,0 kHz. A faixa de potencial variou de forma distinta para cada uma das ligas metálicas estudadas. Para a liga AISI 316L foi utilizada uma faixa de potencial de 250 mV à 750 mV. Para a liga CoCrMo o intervalo foi entre 150 mV a 400mV. Por fim, para ambas as ligas Ti6Al4V (DMLS) e Ti6Al4V (EBM), a faixa de potencial foi de 600 mV a 1500 mV. Todos os valores foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (sat. KCl 3M) e utilizando degraus de 25 mV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Potencial de Circuito Aberto

A figura 7 mostra a evolução do potencial de circuito aberto (OCP), nos três eletrólitos estudados, e apresenta o valor de potencial obtido versus o tempo de imersão. De modo geral, na primeira semana, foi observado, nos três eletrólitos, um deslocamento do potencial para valores mais positivos (BAI et al, 2017), indicando assim um comportamento mais nobre destes materiais (YUSUF et al, 2018) devido a formação do filme de óxido protetor (MUÑOZ *et al.*, 2015; GONG *et al.*, 2018) Na figura 7 (a), o deslocamento do potencial foi mais significativo para as amostras CoCrMo e AISI 316L. A partir de três semanas de imersão foi observada a tendência de estabilização no valor do potencial para a liga AISI 316L de aproximadamente 0,25V e para a liga Ti6Al4V (EBM) de -0,125V. No final das análises é possível notar uma tendência do potencial a um valor mais estável para todas as amostras e um valor próximo entre as ligas CoCrMo, Ti6Al4V (EBM) e Ti6Al4V (DMLS). Na figura 7 (b), tem-se o gráfico de OCP para a solução simuladora de Plasma Sanguíneo. Em quatro semanas de imersão, foi percebido um máximo no valor de potencial para a amostra Ti6Al4V (EBM), em torno de 0,05V que decaiu durante as semanas subsequentes. Somente após seis semanas é que esse comportamento de estabilização é observado para as demais ligas. Na figura 7 (c), tem-se os valores de potencial de circuito aberto das ligas imersas no eletrólito Saliva Artificial. É possível observar que não houve variação significativa entre as amostras e o valor de seus potenciais ficou em torno de 0V e -0,1V. Entretanto, foi notado que para a amostra AISI 316L houve uma diminuição do valor do potencial devido ao caráter mais ácido da solução (Xu *et al.*, 2018). Na segunda semana de imersão foi notado que os potenciais apresentaram uma tendência a estabilização, tendo assim pouca variação dos seus valores, observados até o fim das análises.

Figura 7 – Valores de potenciais obtidos a partir da medida de OCP durante 8 semanas de imersão das amostras nos eletrólitos estudados. a) PBS, b) SBF e c) Saliva Artificial



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.2 Polarização Potenciodinâmica

Após a realização do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por um período de 1h, foi realizada a polarização potenciodinâmica das amostras. Como um dos objetivos deste estudo é a análise do filme de óxido formado na superfície das ligas estudadas, foi dada atenção ao ramo anódico da curva de polarização. A figura 8 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica anódica das ligas AISI 316L, CoCrMo e Ti6Al4V, nos eletrólitos simuladores de fluido corporal (a) Tampão Fosfato Salino, (b) Simulador de Plasma Sanguíneo e (c) Saliva artificial. Foram realizadas três medidas para cada liga e os resultados mais representativos são apresentados.

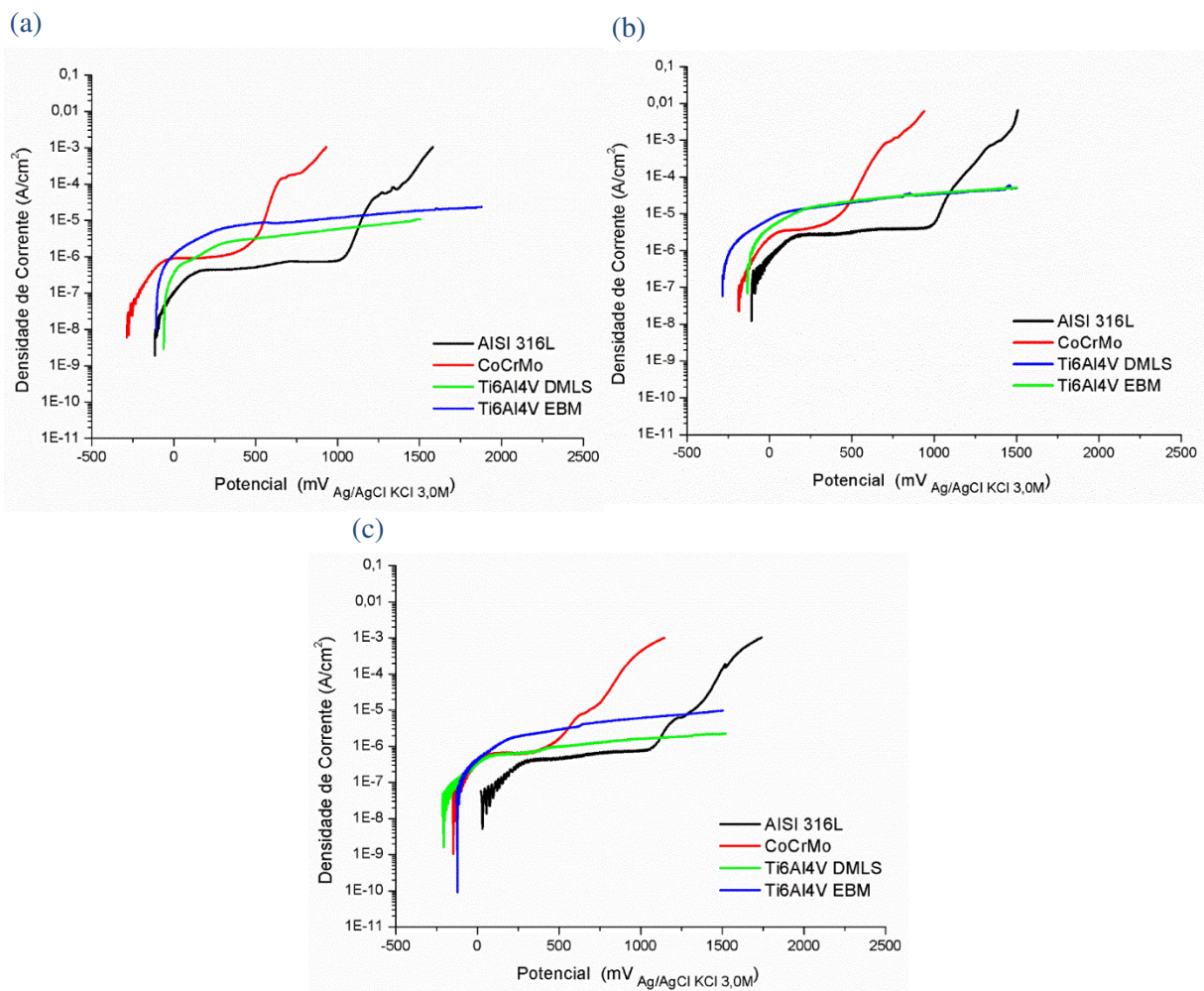
Para a solução de PBS foi possível observar o comportamento de passivação em todas as amostras em estudo. Comparando as curvas de forma qualitativa, foi notado que a liga AISI 316L foi a que apresentou os menores valores de densidade de corrente, sendo este um indicativo de uma maior resistência do filme de óxido formado na superfície desse material (KARIMI, 2011). Para esta mesma liga foi observado um *plateau* de passivação entre os potenciais de 100 a 1000 mV. Neste último valor de potencial ocorreu um aumento da densidade de corrente. Sabe-se que próximo a este valor de potencial acontece a oxidação da água e consequente evolução de oxigênio, não sendo assim possível afirmar se houve o surgimento de pites sendo necessária a análise de superfície da liga (MAGNABOSCO, 2005; SILVA, 2012).

A liga CoCrMo apresentou uma região de passivação entre os valores de potenciais 0,0 e 400 mV vs. Ag / AgCl_{3M}. A partir desse último valor de potencial ocorreu o aumento da densidade de corrente e formação de uma região transpassiva. Nesta região, a oxidação do cromo (III) ao cromo (IV) pode ocorrer (HODGSON, 2004; MUÑOZ *et al.*, 2015), o que ativa a superfície e provoca a dissolução da camada de óxido (VIRTANEN, 2008).

A liga Ti6Al4V produzida por DMLS e EBM apresentou um comportamento semelhante até o valor de potencial estudado que foi de 1500mV, não havendo qualquer quebra da camada de passivação. Este comportamento também foi notado por Gong *et al* (2017) que afirmam não observar uma região de transpassivação, nesses materiais, para potenciais de até 1,5V. Karimi (2011) sugere que este fenômeno se deve a presença de íons hidroxila (OH⁻) que reagem com íons metálicos positivos, liberados pela amostra, e formam uma película que fica adsorvida na superfície do metal e impede que o oxigênio da solução difunda até ela.

O perfil das curvas obtidas para as soluções de SBF, figura 8 (b), e Saliva Artificial, figura 8 (c), mostram um comportamento semelhante à da solução PBS. Uma análise qualitativa das curvas mostrou que nos três eletrólitos, a liga AISI 316L apresentou o menor valor de densidade de corrente. Um aumento da densidade de corrente somente foi notado para as ligas AISI 316L e CoCrMo nos valores de potencial de 1000 mV e 400 mV respectivamente.

Figura 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as ligas em estudo nos eletrólitos (a) PBS, (b) SBF e (c) Saliva Artificial



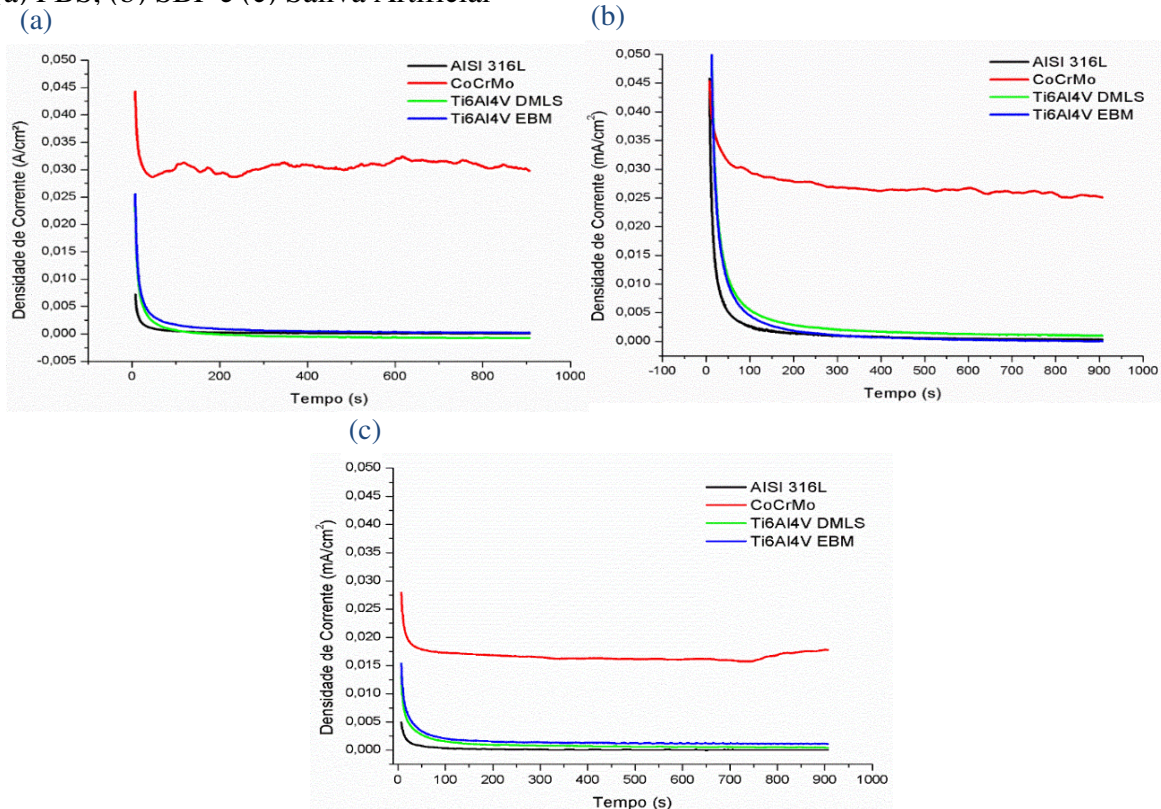
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.3 Cronoamperometria

Na figura 9, são apresentados os resultados da evolução da corrente no potencial de 600mV x Ag/AgCl, (sat. KCl 3M) nos três eletrólitos estudados. A característica observada nos três gráficos foi a de diminuição no valor da densidade de corrente, para os primeiros segundos de análise. No eletrólito Simulador de Plasma Sanguíneo esta diminuição ocorreu de forma mais brusca variando de 0,50 (A.cm⁻²) para valores de corrente próximos de zero para as ligas AISI 316L e Ti6Al4V. Sendo este um indicativo de que a camada de óxido formada na superfície desses materiais, no potencial aplicado é estável, não apresentando em nenhum momento da análise picos que indicassem uma instabilidade deste filme (GABE, 1977; OTERO *et al*, 1998).

A liga CoCrMo também apresentou uma diminuição da densidade de corrente, após os primeiros segundos de análise o que indica a formação de um filme, entretanto, permaneceu em uma região de densidade de 0,030 (A.cm⁻²) nas soluções PBS e SBF e de 0,017 (A.cm⁻²) na solução de saliva artificial, assim, para este valor de potencial, a camada de óxido de cromo (Cr₂O₃) não é estável (DIAZ *et al.*, 2017).

Figura 9 – Medidas de cronoamperometria para as ligas em estudo nos eletrólitos (a) PBS, (b) SBF e (c) Saliva Artificial



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.4 Medidas de capacitância Mott-Schottky

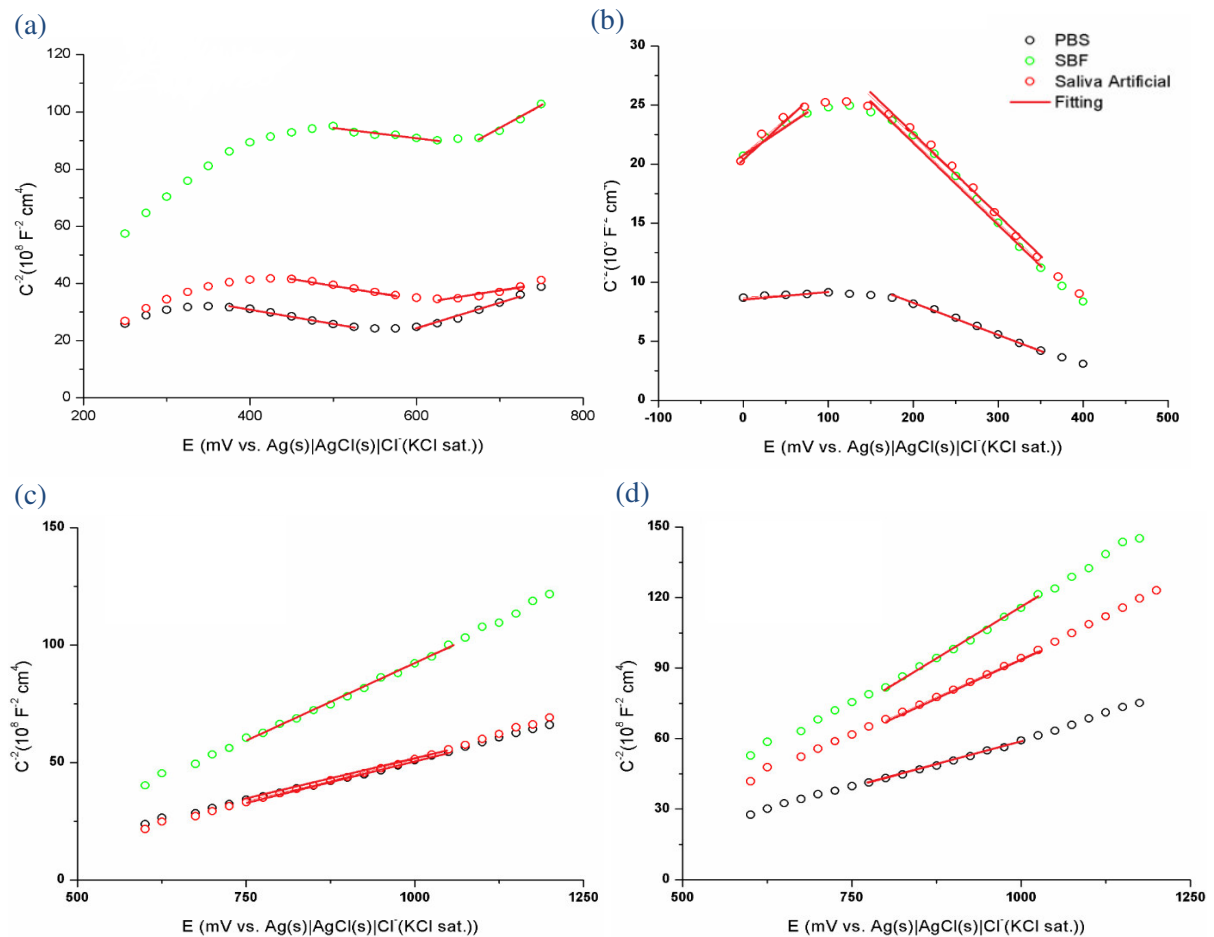
As características de condutividade elétrica dos filmes passivos formados na superfície dos materiais estudados foram investigadas utilizando a análise Mott-Schottky. Na figura 10, encontram-se os resultados obtidos nos três eletrólitos à 37°C, utilizando uma frequência de 1,0 KHz, com perturbação de 10mV. Foi analisada uma faixa de potencial correspondentes ao *plateau* de passivação, observado a partir da técnica de polarização potenciodinâmica, para cada um dos materiais. As retas em destaque representam o ajuste linear realizados em regiões das curvas e mostram os valores de potenciais utilizados para o cálculo da densidade de portadores de carga.

O gráfico C^{-2} vs. E para a liga AISI 316L, figura 10 (a), mostram duas regiões distintas para os 3 eletrólitos estudados. Na faixa de potencial entre 400 e 600 mV x Ag/AgCl (sat. KCl 3M) foi observada uma região linear com inclinação negativa e para uma faixa de potencial em torno de 600 e 800 mV x Ag/AgCl (sat. KCl 3M) uma região linear com inclinação positiva. Essas inclinações negativas e positivas estão relacionadas à variação espacial de carga do filme passivo formado na superfície das amostras com a aplicação do potencial (FENG et al., 2010) e são referentes ao caráter semiconductor do tipo p e tipo n, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado à composição e à própria estrutura desses filmes. Hakiki et al. (1995) estudaram a estrutura eletrônica de filmes passivos formados em aços inoxidáveis 304 e ligas Fe-Cr ($0 \leq Cr \leq 30\%$) em solução tampão de borato usando a abordagem Mott-Schottky. Os resultados obtidos mostraram que os filmes se comportam como semicondutores dos tipos n e p na faixa de potencial estudada.

A figura 10 (b), mostra o gráfico C^{-2} vs. E para a liga CoCrMo, nos três eletrólitos. Analisando os gráficos foi observado que as curvas apresentam uma região linear com inclinação positiva para baixos valores de potenciais, entre 0,0 e 100 mV x Ag/AgCl (sat. KCl 3M) e para valores de potencial maiores, 100 e 400 mV x Ag/AgCl (sat. KCl 3M), uma região linear com inclinação negativa. Estes resultados indicam que o filme formado apresenta um comportamento inicial característico de um semiconductor do tipo-n que muda para um semiconductor do tipo-p à medida que o potencial anódico aumenta. Pesquisas anteriores mostram que o principal componente do filme passivo da liga CoCrMo em soluções simuladoras de fluido corporal foi o Cr_2O_3 (Li et al., 1999; HANAWA, 2001), no qual as espécies doadoras seriam cátions Cr^{3+} intersticiais e vacâncias de ânions O^{2-} , enquanto as espécies acceptoras foram vacâncias de íons Cr^{3+} .

A liga Ti6Al4V apresentou comportamento semelhante tanto para as amostras produzidas por DMLS quanto para EBM. Analisando as curvas, foi observado que apenas para a solução de Saliva artificial, o ângulo de inclinação da reta foi menor para a amostra produzida por DMLS. Os dois gráficos, figura 10 (c) e (d), mostram retas apenas com uma inclinação positiva, caracterizando um comportamento semiconductor do tipo-n. O ajuste foi realizado em um intervalo de potencial de 700 e 1200 mV x Ag/AgCl (sat. KCl). Os dados obtidos estão de acordo com Oyarzun *et al* (2001) que estudaram o comportamento elétrico do TiO₂, óxido formado na superfície da liga Ti6Al4V, e responsável pela resistência à corrosão desse material.

Figura 10 – C^{-2} em função do potencial aplicado para as ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo (c) Ti6Al4V DMLS e d) Ti6Al4V EBM, imersas nos eletrólitos PBS, SBF e Saliva Artificial

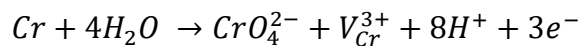


Fonte: Próprio autor, 2019.

Na tabela 9 encontram-se os valores para as densidades de aceptores e doadores e os potenciais de banda plana (E_{bp}) para os filmes passivos formados na superfície das ligas AISI 316L, CoCrMo e Ti6Al4V, nos eletrólitos estudados, a 37°C. De acordo com a relação de Mott-Schottky, os valores de N_A e N_D foram calculados a partir das inclinações das curvas C^{-2} vs. E e o E_{bp} a partir da extrapolação da porção linear para $C^{-2} = 0$.

Analisando os dados obtidos, foi possível observar para a liga AISI 316L uma quantidade de aceptores maior que a quantidade de doadores. As concentrações de dopantes foram da ordem de 10^{20} e 10^{21} dopantes $\times \text{cm}^{-3}$ e estão de acordo com os valores da literatura (MARQUES,2014; HAKIKI *et al.* 1995). A solução de Saliva artificial mostrou os maiores valores de aceptores de elétrons (da ordem de $10^{21} \times \text{cm}^{-3}$), indicando uma maior condutividade elétrica, relacionados à camada mais interna do filme passivo, rica em óxido de cromo. As quantidades de doadores foram da ordem de $10^{20} \times \text{cm}^{-3}$, sendo o menor valor entre os eletrólitos estudados e está relacionado a camada de óxido mais externa, rica em óxido de ferro.

A liga CoCrMo apresentou uma quantidade de doadores superior à de aceptores de elétrons, e está de acordo com a literatura (WANG, 2013). Como foi dito anteriormente, para valores de potenciais mais elevados a camada de óxido passa de um comportamento semicondutor do tipo n para um do tipo p. Isto se deve principalmente devido a um processo de ejeção oxidativa de cátions provenientes da camada de óxido e consequente geração de lacunas por cátions (MACDONALD *et al.*, 2004). Este processo pode ser descrito pela equação:



A liga Ti6Al4V apresentou uma característica apenas de semicondutores do tipo n, logo, possui apenas doadores de elétrons na estrutura da camada de óxido (TiO_2). Os valores de doadores foram bem parecidos tanto para as amostras produzidas por DMLS quanto para EBM, com exceção da solução de SBF onde estes foram da ordem de 10^{19} para a amostra de DMLS e de 10^{20} na amostra de EBM.

Tabela 9 – Densidade de aceptores (N_A) e doadores (N_D) e potenciais de banda plana das ligas nos eletrólitos estudados

Eletrólito	Amostra	$N_A (\text{cm}^{-3})$	$U_{bp} (p)$ (V vs Ag/AgCl)	$N_D (\text{cm}^{-3})$	$U_{bp} (n)$ (V vs Ag/AgCl)
PBS	316L	$1,85 \times 10^{21}$	1,030	$9,73 \times 10^{21}$	0,342
	CoCrMo	$4,77 \times 10^{19}$	0,526	$2,90 \times 10^{20}$	-2,150
	Ti6Al4V DMLS	-	-	$6,09 \times 10^{18}$	0,252
	Ti6Al4V EBM	-	-	$4,14 \times 10^{18}$	0,526
SBF	316L	$1,98 \times 10^{21}$	1,360	$1,12 \times 10^{21}$	0,233
	CoCrMo	$7,01 \times 10^{20}$	0,534	$9,56 \times 10^{20}$	-0,428
	Ti6Al4V DMLS	-	-	$2,39 \times 10^{19}$	0,458
	Ti6Al4V EBM	-	-	$1,35 \times 10^{20}$	0,454
Saliva Artificial	316L	$2,56 \times 10^{21}$	3,170	$5,74 \times 10^{20}$	0,102
	CoCrMo	$6,76 \times 10^{20}$	0,515	$1,16 \times 10^{21}$	-0,518
	Ti6Al4V DMLS	-	-	$1,58 \times 10^{20}$	0,352
	Ti6Al4V EBM	-	-	$1,33 \times 10^{20}$	0,320

5.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

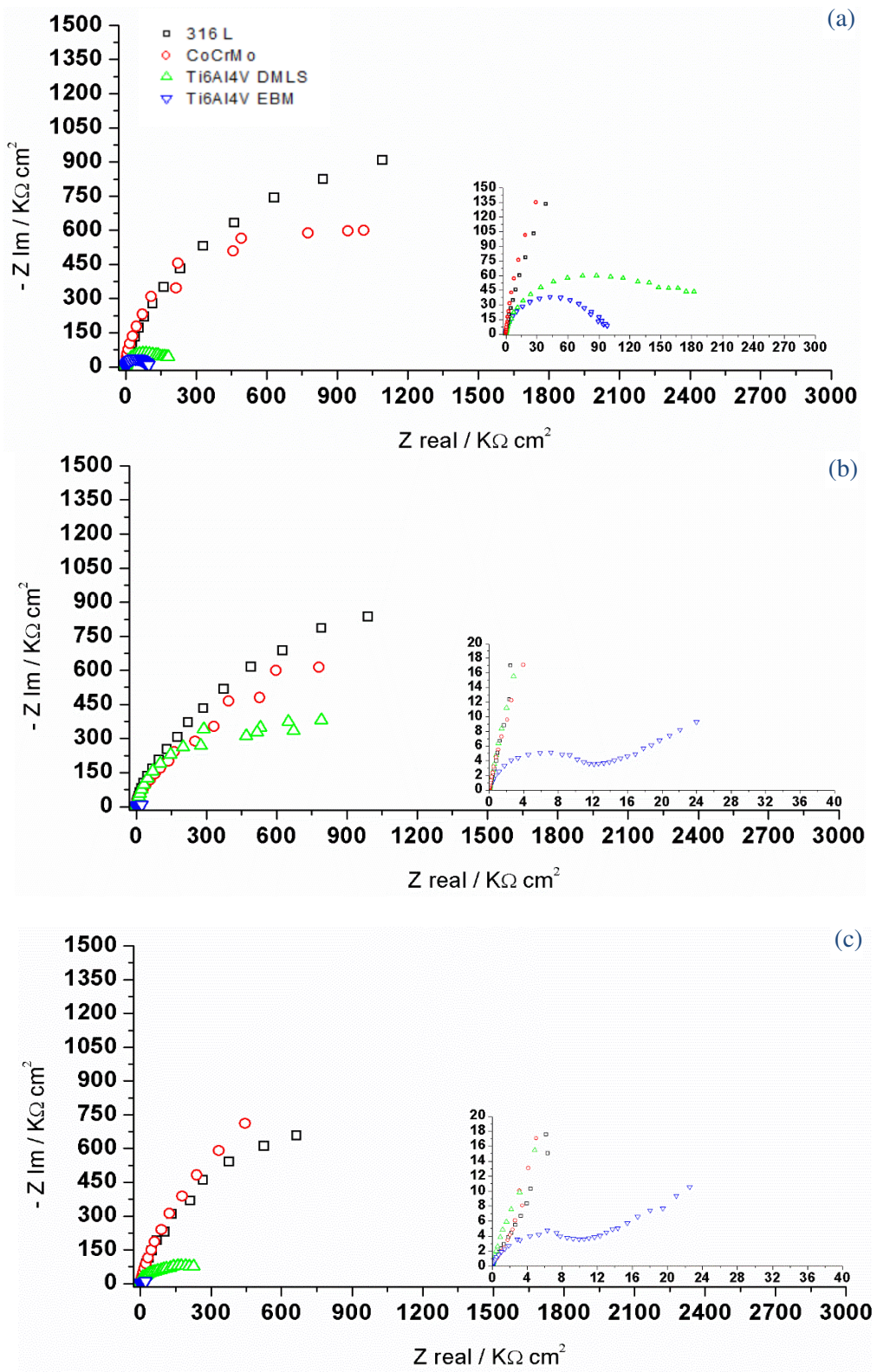
Nesta seção são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, realizados após a técnica de potencial de circuito aberto. Os resultados foram obtidos durante 8 semanas de imersão das amostras, nos eletrólitos Tampão Fosfato Salino, Simulador de Plasma Sanguíneo e Saliva artificial, a uma temperatura de 37°C. O comportamento eletroquímico das ligas foi comparado utilizando o diagrama de Nyquist.

5.5.1 Tampão Fosfato-Salino

Na figura 11 (a), tem-se diagramas de Nyquist obtidos após uma hora de imersão no eletrólito Tampão Fosfato-Salino, tempo em que foi realizada a técnica de OCP. Com exceção da liga Ti6Al4V produzida por EBM, foi observada a formação de um arco capacitivo que não se completa em baixas frequências. A liga 316L, entre os materiais estudados, foi a que apresentou os maiores valores de impedância seguida pela liga CoCrMo.

A partir dos gráficos de impedância da liga AISI 316L durante o período de análises, foi percebido que o seu valor de impedância permanece praticamente constante, mostrando uma pequena diminuição ao final do ensaio. Este comportamento é um indicativo da estabilidade do filme de óxido formado na superfície desta liga (YUSUF *et al.*, 2018). A liga CoCrMo apresentou uma flutuação nos seus valores de impedância ao longo do período de análise. Esta pode estar relacionada a uma instabilidade provocada por uma dissolução parcial do filme de óxido formado na superfície desse material (HANAWA, 2001). A liga Ti6Al4V produzida por DMLS demonstrou um aumento do arco capacitivo durante as três primeiras semanas e, a partir das semanas seguintes, foi possível notar uma diminuição desse arco. O aumento do arco capacitivo pode estar associado a um aumento de espessura da camada de óxido de titânio (TiO₂) (CIGADA, 1992; CABALLERO 2015) formado na superfície do metal e a sua diminuição, à dissolução dessa camada. O arco capacitivo para a liga Ti6Al4V produzida por EBM, diminui na semana 4, em relação as análises iniciais, e aparentemente se estabiliza durante o a realização do ensaio. Se comparado com o mesmo material produzido por DMLS pôde-se ver que os valores de impedância da liga de titânio produzida por EBM foram bem menores. Este resultado está coerente com as curvas de polarização obtidas.

Figura 11 – Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Tampão Fosfato - Salino, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão



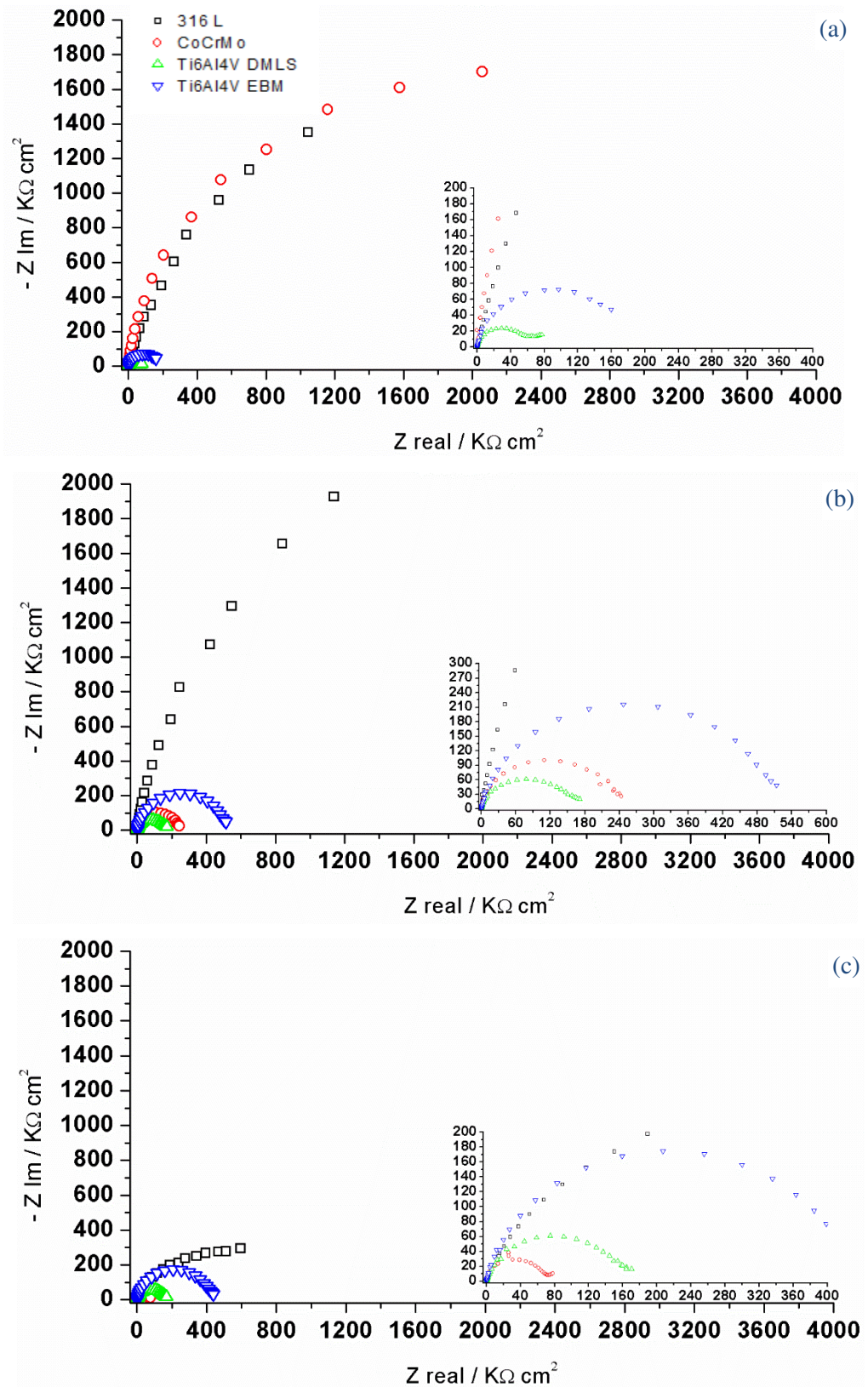
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.5.2 *Simulador de Plasma Sanguíneo*

A figura 12 mostra os gráficos de Nyquist das amostras estudadas, durante 8 semanas de imersão no eletrólito Simulador de Plasma Sanguíneo. Na análise de imersão inicial, com 1 hora de imersão, figura 12 (a), foi observado que os valores de impedância para as ligas AISI 316L e CoCrMo foram bem próximos e ambos foram superiores aos valores de impedância da liga Ti6Al4V.

Para a liga AISI 316 L foi percebido que o valor de impedância pouco varia com o tempo que esta amostra permaneceu em imersão. Esse comportamento pode estar relacionado a estabilidade do filme de óxido formado na superfície desse material. Uma mudança significativa da impedância é percebida apenas ao final dos ensaios, figura 12 (c). Foi notada uma queda considerável no valor de impedância a qual está relacionada à diminuição da resistência à corrosão desse material (YUSUF *et al.*,2018). A liga CoCrMo também apresentou um decaimento no seu valor de impedância com o aumento do tempo de imersão e pode estar relacionada com uma provável dissolução da camada de óxido formada na superfície da amostra. Este é um indicativo de um possível crescimento de defeitos, como por exemplo o aparecimento de poros na superfície do óxido (CABALLERO 2015). A liga Ti6Al4V produzida por DMLS mostrou um leve aumento nos seus valores de impedância com o tempo de imersão. Comparando os arcos capacitivos, obtidos das análises de impedâncias, inicial e final, é possível notar um aumento do arco. Este está relacionado a uma melhora na sua resistência à corrosão (YUSUF *et al.*,2018). A liga Ti6Al4V produzida por EBM apresentou um aumento no seu valor de impedância na semana 4, figura 12 (b) e na última análise, figura 12 (c), mostrou uma pequena variação desse valor. Neste eletrólito, os valores de impedância das amostras da liga Ti6Al4V, produzidas pelos dois processos de manufatura aditiva foram mais parecidos, embora a amostra produzida por EBM tenha apresentado valores de impedância superiores.

Figura 12 – Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Simulador de Plasma Sanguíneo, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão

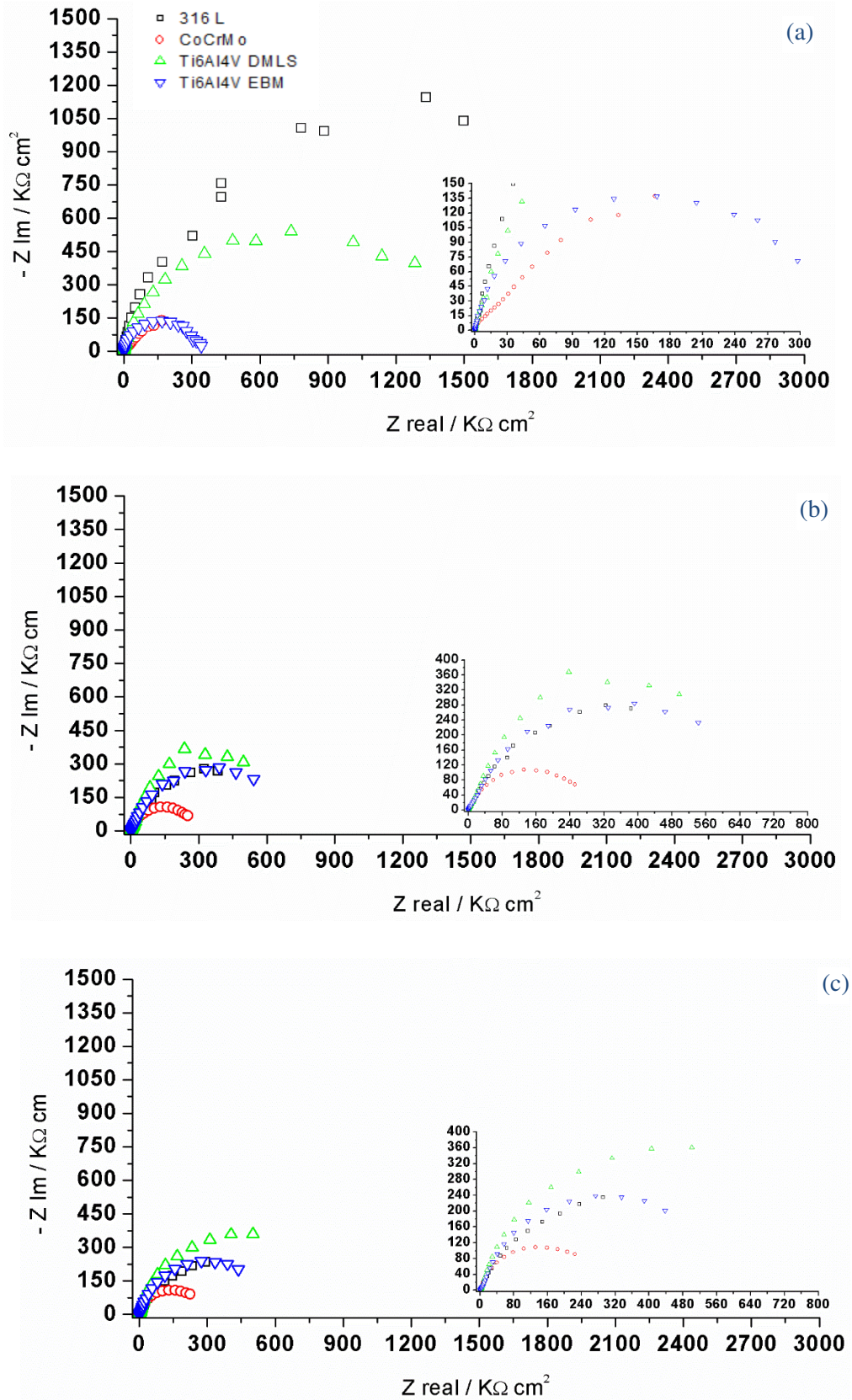


5.5.3 Saliva Artificial

A figura 13 mostra os gráficos de Nyquist das amostras estudadas, durante 8 semanas de imersão no eletrólito Saliva Artificial. Na análise inicial, com 1 hora de imersão, figura 13 (a), foi observado que os maiores valores de impedância foram os das ligas AISI 316L e Ti6Al4V DMLS. Os valores de impedância das ligas CoCrMo e Ti6Al4V produzida por EBM foram bem próximos e ambos foram inferiores aos valores de impedância das outras ligas.

Analisando o comportamento da liga AISI 316L, foi possível perceber uma diminuição do seu valor de impedância, com o decorrer do tempo de imersão. Este efeito pode estar relacionado à presença de poros na superfície do material (CABALLERO, 2015). É possível observar essa tendência, analisando o arco capacitivo desta liga nas figuras 12 (b) e (c). A liga CoCrMo também apresentou uma queda no seu valor de impedância, figura 13 (b), em comparação as medidas iniciais e pode estar relacionado à dissolução da camada de óxido formado na superfície da liga (LEWIS *et al*, 2005). Após a semana 4, foi percebido uma estabilização do valor de impedância que se manteve até a última semana de análises. O valor de impedância para a liga Ti6Al4V DMLS diminuiu com o decorrer do tempo de imersão no eletrólito Saliva artificial e apresentou um maior valor inicial de impedância que a liga produzida por EBM, indicando uma resistência à passagem de carga e resistência à corrosão superiores para este material. Por fim, analisando as curvas ou arcos capacitivos da liga Ti6Al4V EBM foi percebido que os valores de impedância apresentaram uma leve flutuação, que cresce na semana 4, figura 13 (b), e se mantem constante até a semana 8, figura 13 (c). De modo geral o comportamento das ligas foi praticamente constante a partir da semana 4 até o final dos ensaios, não havendo alterações significativas nos seus valores de impedância.

Figura 13 – Diagramas de Nyquist das ligas analisadas, no eletrólito Saliva Artificial, durante (a) 0, (b) 4 e (c) 8 semanas de imersão



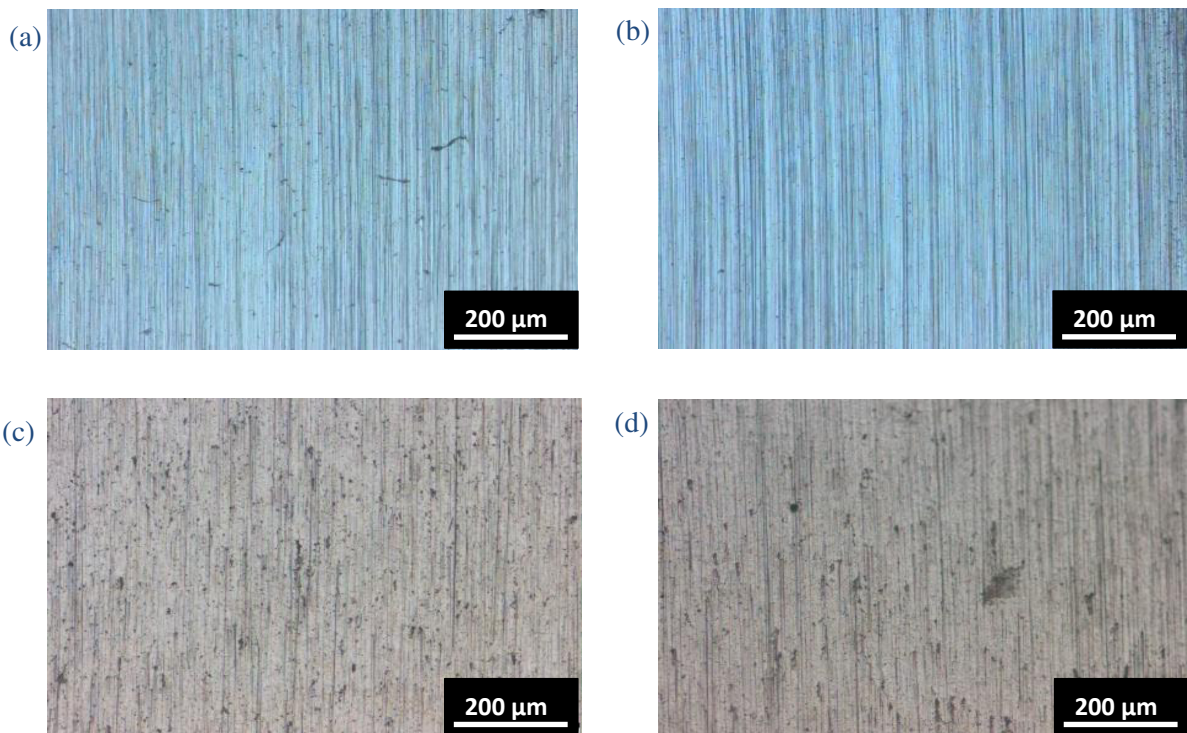
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.6 Observação da superfície

5.6.1 Microscopia Ótica

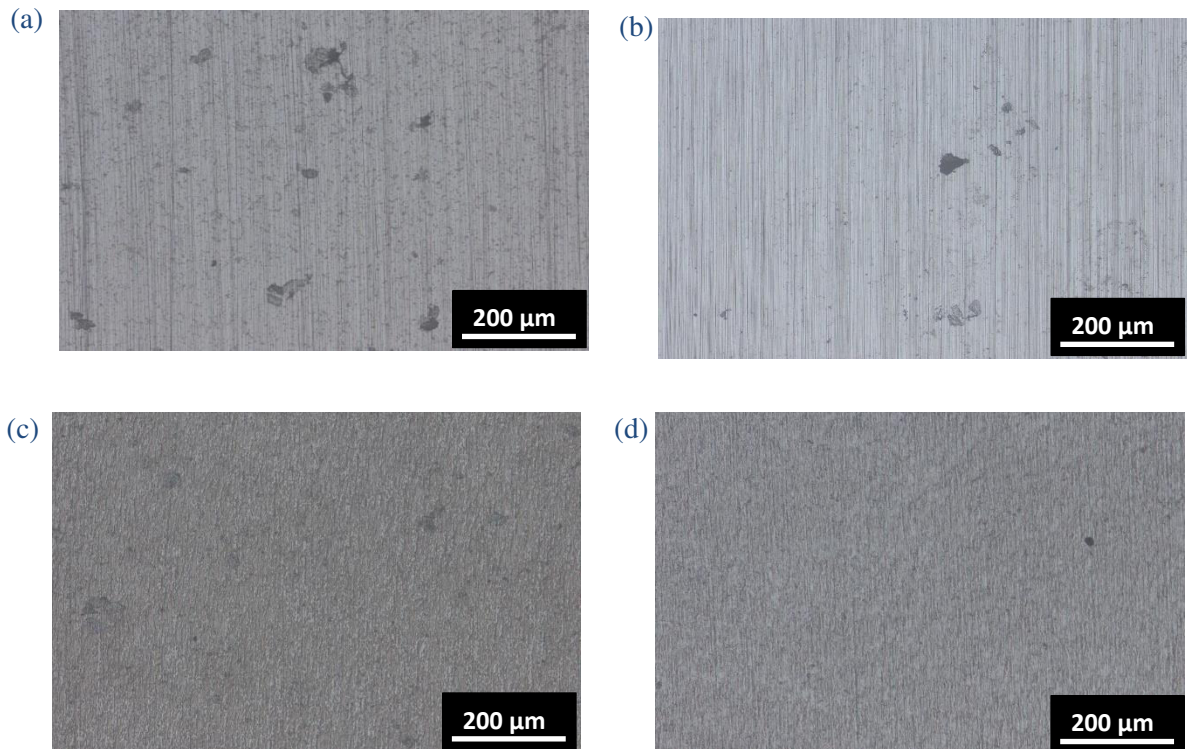
Após 8 semanas imersas nos eletrólitos, foram realizadas imagens da superfície das amostras, utilizando microscopia ótica, com o objetivo de visualizar produtos de corrosão nesses materiais. Analisando as figuras 14-16, não foi possível identificar claramente quaisquer formas de corrosão, sendo este um indicativo da alta resistência à corrosão, tendo em vista as condições em que se encontravam estes materiais. Foram observadas apenas algumas manchas, que são provavelmente produtos dos eletrólitos que se adsorveram na superfície das amostras. Alguns pontos escuros também foram observados, sendo mais evidentes nas amostras de Ti6Al4V. Estes foram em seguida observados e analisados utilizando microscopia eletrônica de varredura.

Figura 14 – Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em PBS, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X



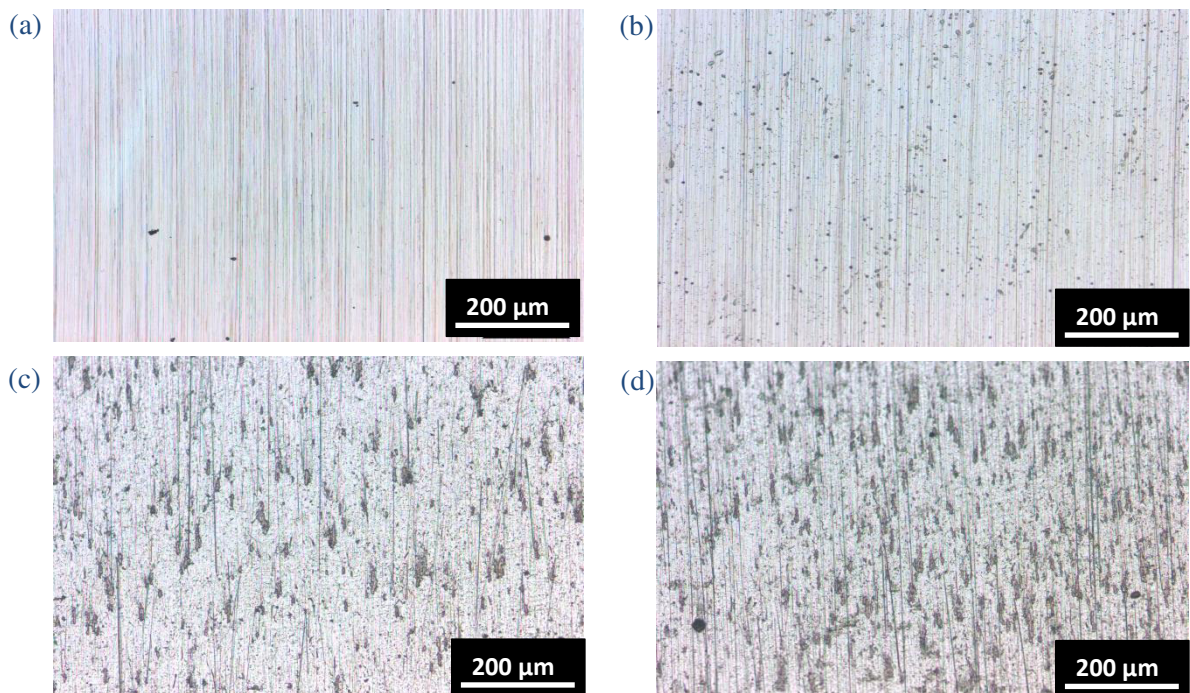
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 15 - Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em Simulador de Plasma Sanguíneo, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 16 - Imagens de superfície das ligas (a) AISI 316L; (b) CoCrMo; (c) Ti6Al4V DMLS e (d) Ti6Al4V EBM, após 8 semanas de imersão em Saliva Artificial, obtida por microscopia ótica, aumento de 100X



Fonte: Próprio autor, 2019.

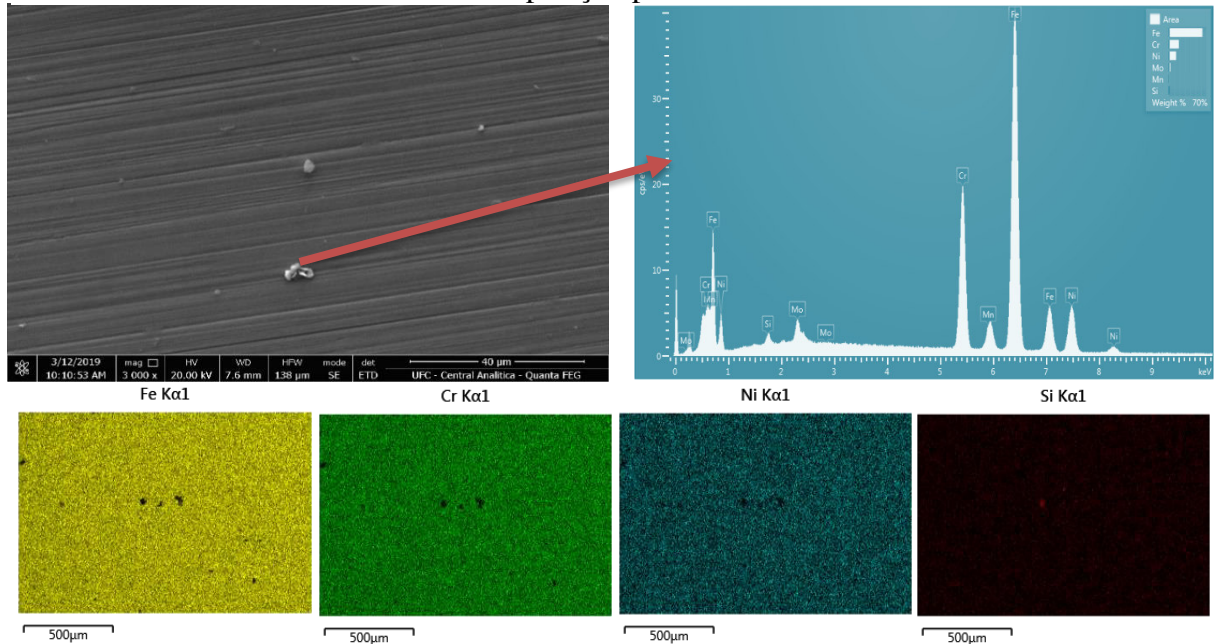
5.6.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Foram realizadas análises de caracterização microestrutural utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) para observar possíveis formas de corrosão na superfície dos materiais. Como ferramenta auxiliar, foi realizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e assim verificar a composição desses produtos de corrosão. As imagens de MEV, os mapas e picos de composição, feitos por EDS, podem ser vistos nas figuras 17 – 20.

Nas imagens obtidas por MEV, para a liga AISI 316L, figura 17, não foram observados produtos de corrosão. A técnica de EDS também não mostrou mudança na composição na superfície da liga ou formação de óxidos na amostra. Foram observadas algumas partículas e a partir da análise por EDS, este indicou a presença de um pico de silício. Tais partículas podem ter sido provenientes do processo de lixamento e que não foram removidas durante a limpeza ultrassônica. Para a liga CoCrMo, figura 18, foi observado a nucleação de pites em sua superfície. Estes foram confirmados a partir da técnica de EDS onde foi observado, no gráfico de composição, um pico para o oxigênio, sendo um indicativo da presença de algum óxido nesta região. O oxigênio também foi destacado quando o mapa de composição química foi realizado e aparece de forma mais intensa na região do pite. Neste mapa, foi notada pouca variação da concentração de cromo na superfície da amostra e a presença de manganês, este indicando uma provável formação de óxidos de cromo e manganês na região do pite.

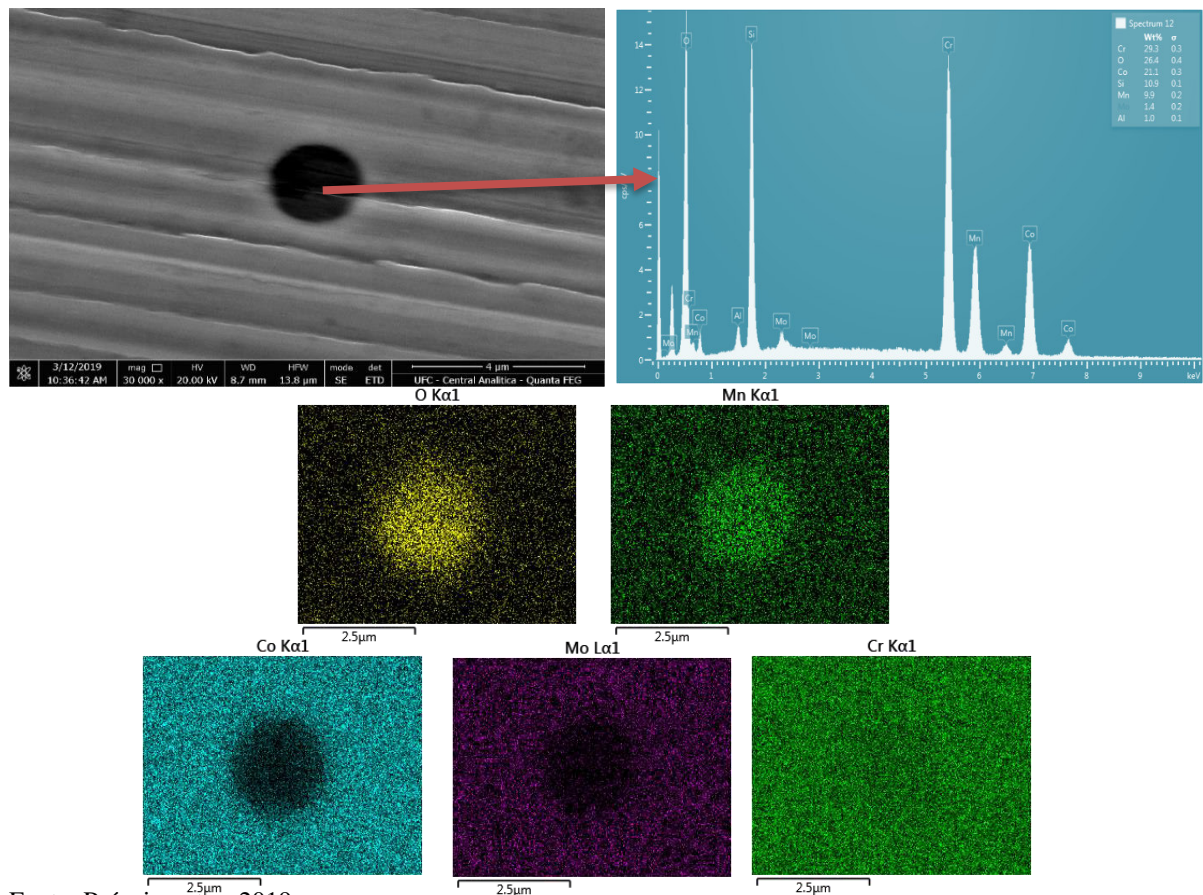
As imagens de MEV para a liga Ti6Al4V, tanto produzida por DMLS, figura 19, quanto por EBM, figura 20, revelaram a presença de cavidades na superfície dessas amostras. O EDS foi utilizado com o objetivo de analisar os elementos químicos presentes na região de uma desses defeitos. Analisando o gráfico de composição por EDS foi percebido que a concentração de titânio pouco varia e novamente destacou-se a presença do elemento silício. Essas imperfeições podem estar relacionadas ao processo de lixamento, realizado nas amostras antes da etapa de análise eletroquímica. A presença desses defeitos pode explicar os valores mais baixos de impedância e conseqüentemente menor resistência à corrosão, uma vez que o eletrólito pode penetrar e acelerar o processo de corrosão.

Figura 17 – Imagem superficial da liga AISI316L obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS



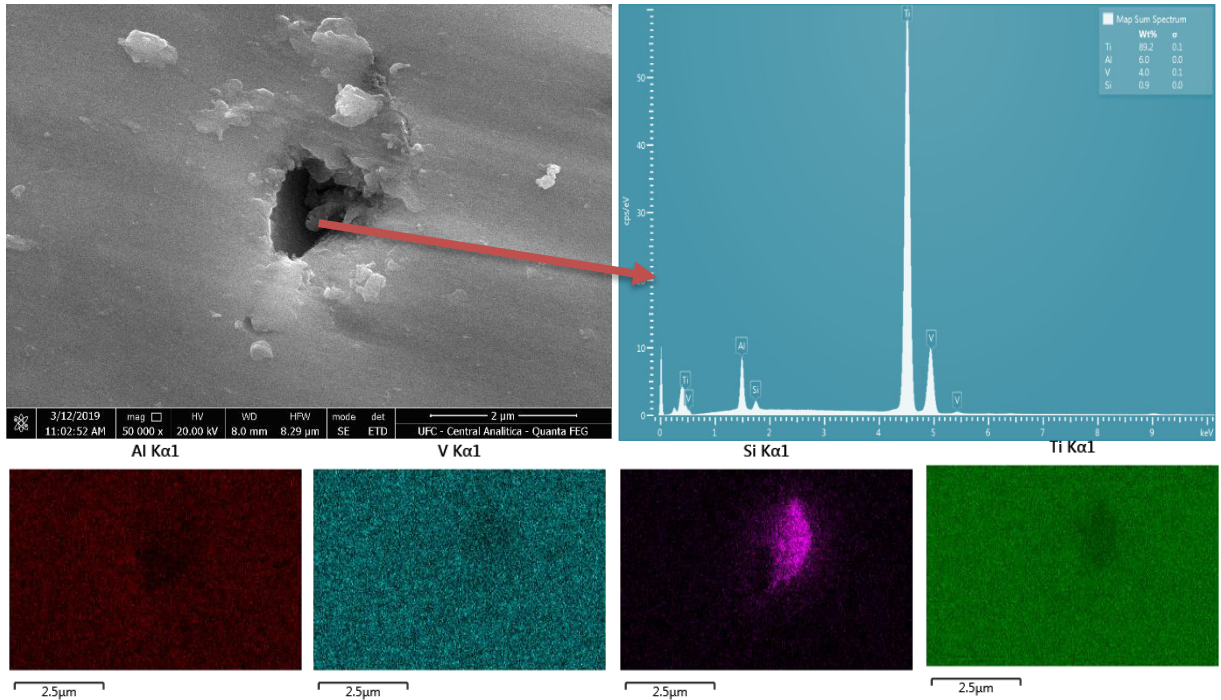
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 18 – Imagem superficial da liga CoCrMo obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS



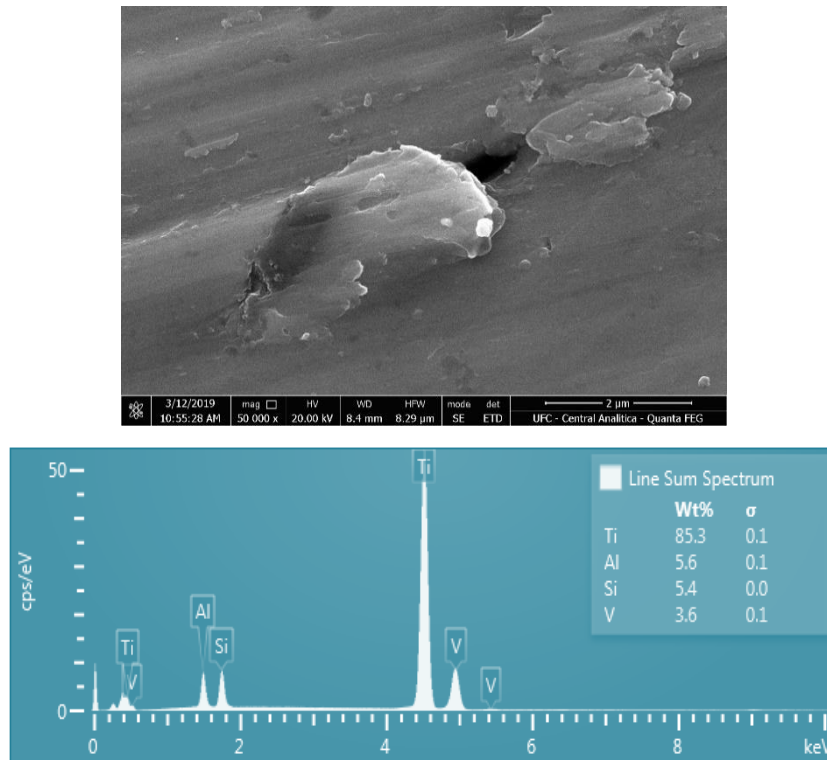
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 19 – Imagem superficial da liga Ti6Al4V DMLS obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 20 – Imagem superficial da liga Ti6Al4V EBM obtida por microscopia eletrônica de varredura e análise de composição por EDS



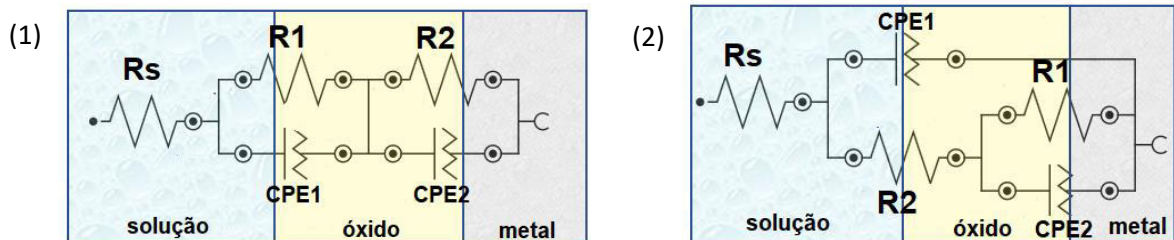
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.7 Circuitos Elétricos Equivalentes (CEE)

A técnica de EIE nos permite correlacionar as propriedades do sistema eletroquímico na interface metal/óxido/solução com circuitos modelos, os quais consistem em componentes equivalentes aos diferentes parâmetros do sistema eletroquímico. A aplicação de forma analógica de CEE nessa interface, permite modelá-la de modo a obter dados quantitativos referentes a essa região. Diferentes modelos foram propostos para interpretar espectros de impedância em uma superfície de metal passivada. Estes circuitos foram montados com base na análise dos diagramas de Bode, obtidos a partir da técnica de EIE. Utilizando o software NOVA, foi realizado o ajuste com esses diagramas. Dependendo da resposta, pôde-se afirmar se o circuito proposto poderia ou não ser utilizado. Para isso, foi utilizado o parâmetro de X^2 (Qui-quadrado). O valor de X^2 obtido neste trabalho e considerado aceitável, foi de ($< 10^{-2}$).

Nesta seção estão representados os circuitos equivalentes para cada uma das amostras, durante o período em que estas permaneceram imersas nos eletrólitos. Logo abaixo, na figura 21, encontram-se os circuitos equivalentes utilizados nesse estudo:

Figura 21 – Circuitos equivalentes propostos



Fonte: Próprio autor, 2019

Onde R_s , representa a resistência da solução; R_1 é a resistência à transferência de carga da dupla camada elétrica (DCE); R_2 a resistência do filme de óxido, para o circuito (1), e representa a resistência do óxido/poro, no circuito (2). Os circuitos (1) e (2) apresentam dois elementos de constante de fase ou CPE. O CPE foi utilizado nesse caso pois a superfície dos eletrodos apresenta rugosidade e assim não podem ser consideradas idealmente planas, portanto, representam uma capacitância não-ideal (HANDZLIK, 2013). A impedância do CPE, Z_{CPE} , está descrita na equação 6.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{1-n} \quad (6)$$

Onde Y_0 é a constante CPE que compreende as propriedades associadas à superfície e espécies eletroativas, j representa um número imaginário ($j^2 = -1$), ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f_{\text{máx}}$) na qual a impedância da parte imaginária Z_{im} é máxima, $f_{\text{máx}}$ é a frequência máxima de corrente alternada, n é o expoente do CPE, o qual pode ser utilizado como parâmetro da heterogeneidade ou rugosidade da superfície. Dependendo do valor de n , CPE pode representar uma resistência ($Z_{\text{CPE}} = R, n = 0$); uma capacitância ($Z_{\text{CPE}} = C, n = 1$), Impedância de Warburg ($Z_{\text{CPE}} = W, n = 0.5$) ou uma indutância ($Z_{\text{CPE}} = L, n = -1$).

5.7.1 Tampão Fosfato-Salino

Para a liga AISI 316L foram propostos dois circuitos equivalentes com o objetivo de se explicar os processos eletroquímicos existentes na interface metal/óxido/eletrólito. Os circuitos foram montados após as análises dos diagramas de Bode inicial, com 1h de imersão e final, após 8 semanas de imersão, figura 22 (a). A partir do diagrama de Bode, no qual tem-se um gráfico de frequência versus ângulo de fase, foi possível observar a presença de apenas um pico capacitivo que se aproxima de -80° em uma região de médias e baixas frequências. Este é um indicativo de uma baixa atividade e alta estabilidade do filme de óxido formado (KARIMI, 2011). Este comportamento se repete durante as 4 primeiras semanas de análises. Na última análise de impedância realizada, foi observado um novo comportamento. Assim, o segundo circuito foi proposto. No diagrama de Bode para a semana 8, foi possível perceber a formação de dois picos capacitivos, indicando o surgimento de um segundo processo. Foi observada uma diminuição do valor de ângulo de fase, -60° , indicando uma perturbação na camada de óxido, que pode estar relacionada à formação de poros (YUSUF *et al* 2018). Nas figuras 23 e 24 se encontram os gráficos dos valores de resistência da solução e resistência do óxido para estes circuitos. Analisando os resultados, foi percebido que a resistência à solução (R_s), diminui com o decorrer do tempo. Este fato pode estar relacionado com a liberação de íons do metal para o eletrólito (VIDAL, 2008). Foi percebida uma variação da resistência da camada de óxido (R_2) com o passar do tempo, sendo este um indicativo da diminuição da resistência à corrosão (VIRTANEN, 2008). Na semana 5, houve um aumento na resistência do filme de óxido, de 1,62 para 2,56 $M\Omega \text{ cm}^2$ que logo em seguida volta a cair. Este pode estar relacionado à um crescimento do filme de óxido na superfície da amostra.

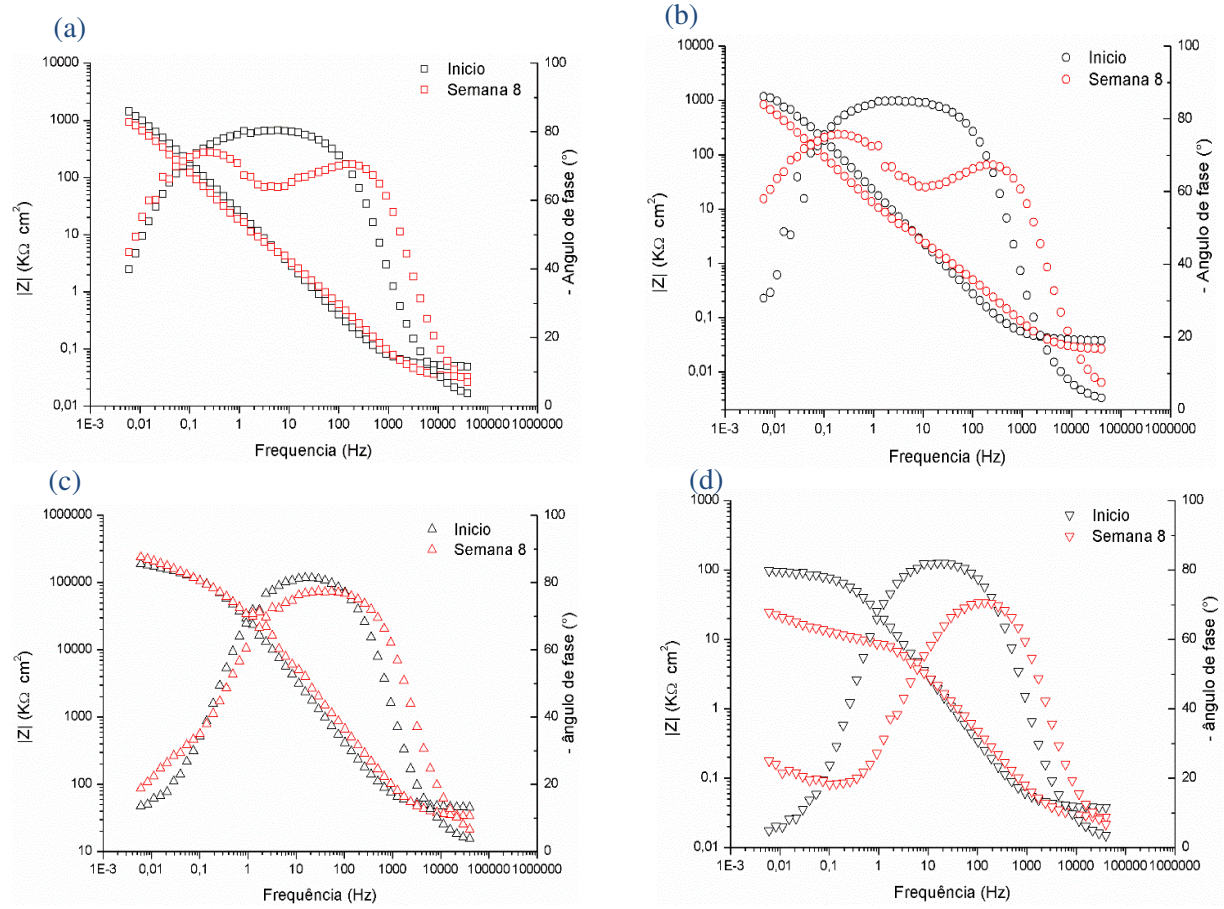
Da mesma forma que a liga 316L, para a liga CoCrMo foram também propostos dois circuitos equivalentes, (1) e (2). O primeiro circuito, foi montado com base na análise do

diagrama de Bode, figura 22 (b), com 1 hora de imersão no eletrólito. Esse diagrama, mostra um pico com valores de ângulo de fase próximos à -80° que permanece estável para médias e baixas frequências indicando um filme de óxido estável e que sugere um comportamento quase capacitivo deste filme (GONG *et al.*, 2017). Já o diagrama de Bode para 8 semanas de imersão, apresentou dois picos capacitivos, o primeiro próximo à 1KHz e outro na frequência de 0,1Hz, representando assim dois processos. Esse novo processo pode estar relacionado ao surgimento de defeitos no óxido de filme (CABALLERO, 2015). Os dados obtidos podem ser observados nas figuras 23 e 24. Foi notada a diminuição da resistência à solução, com o aumento no tempo de imersão. A resistência do filme de óxido apresentou pequenas variações ao longo das semanas e o seu valor cai consideravelmente no fim das análises, indicando o aparecimento de defeitos no óxido.

O circuito equivalente proposto para a liga Ti6Al4V DMLS, foi apenas o circuito (1). Analisando os diagramas de Bode inicial e após 8 semanas de imersão, figura 22 (c), pôde se notar uma pequena variação da curva na qual os valores de impedância da semana 8 foram um pouco maiores do que a da análise inicial. Este pode ser um indicativo do aumento de espessura da camada de óxido nessa amostra (CIGADA, 1992). Ambas as curvas indicam um pico capacitivo com valores de ângulo de fase próximos à -80° em médias frequências. Observando os gráficos das figuras 23 e 24, foi percebida uma diminuição no valor da resistência da solução. A resistência do óxido formado também cresce até a semana 3, este devido ao aumento de espessura da camada de óxido e a partir da semana 4 este valor começa a decrescer.

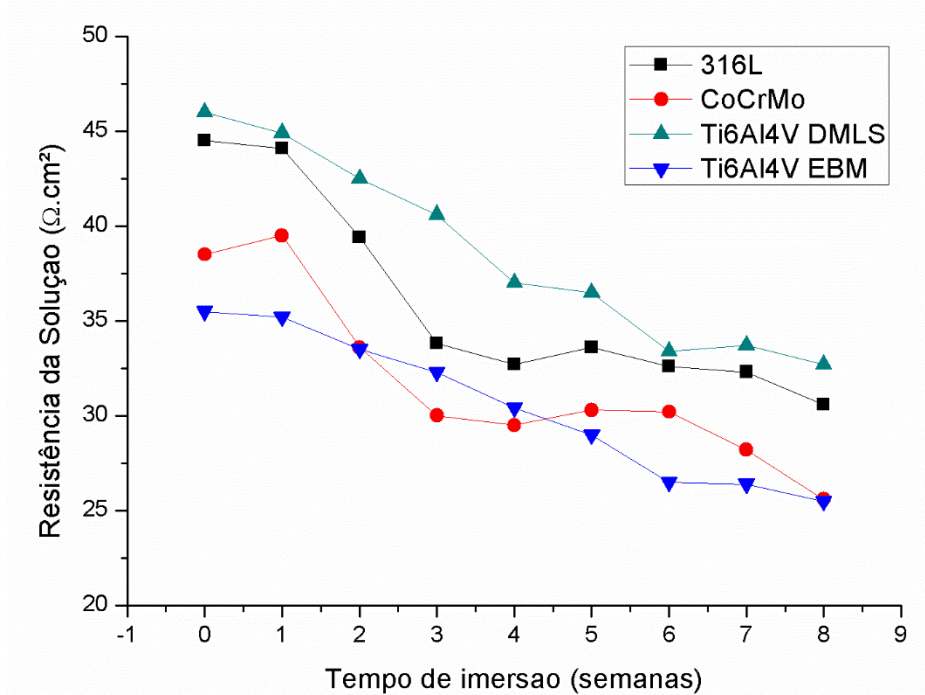
Para o diagrama de Bode da liga Ti6Al4V EBM, figura 22 (d), foi percebido um comportamento inicial parecido ao da liga produzida por DMLS, entretanto os valores de impedância foram da ordem de 1000x menor, mostrando assim um desempenho inferior. Embora tenha apresentado valores baixos de impedância, o pico capacitivo, formado em médias frequências, apresentou valores de ângulo de fase próximos à -80° e não apresentou qualquer dispersão, sendo este um indicativo de que o filme de óxido formado é aparentemente estável (DAI *et al.*, 2016). Os dados obtidos por CEE, figuras 23 e 24, mostram o mesmo comportamento em relação a resistência da solução, que decresce ao longo do tempo de imersão. Os valores de resistência do óxido foram bem próximos aos da liga produzida por DMLS no último ensaio realizado.

Figura 22 – Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em PBS.



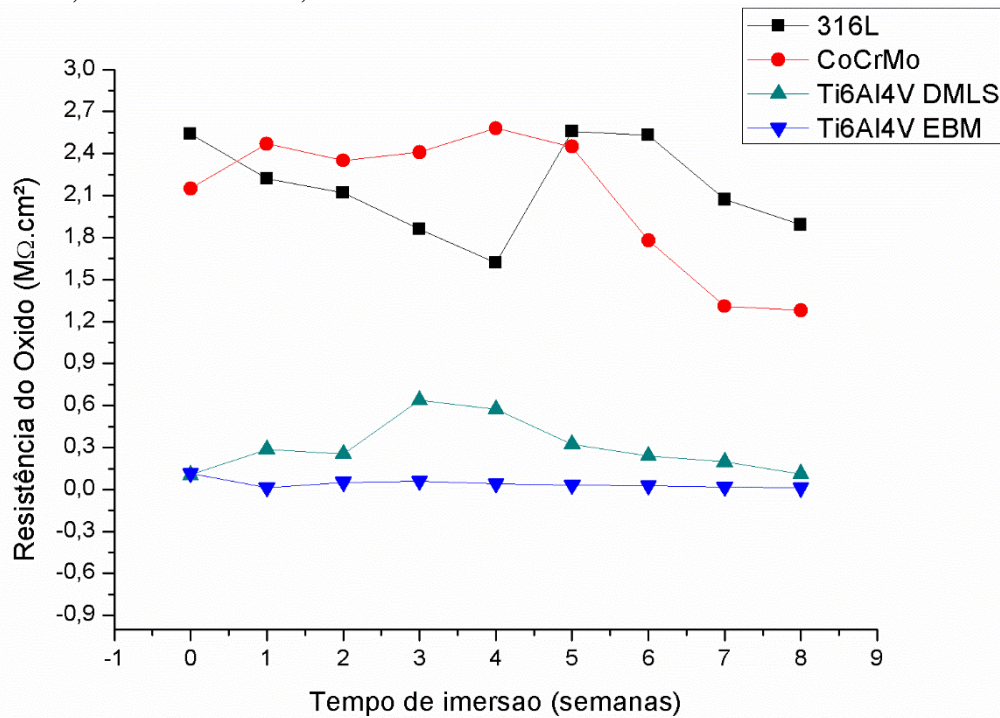
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 23 – Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em PBS.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 24 – Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em PBS.



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.7.2 *Simulador de Plasma Sanguíneo*

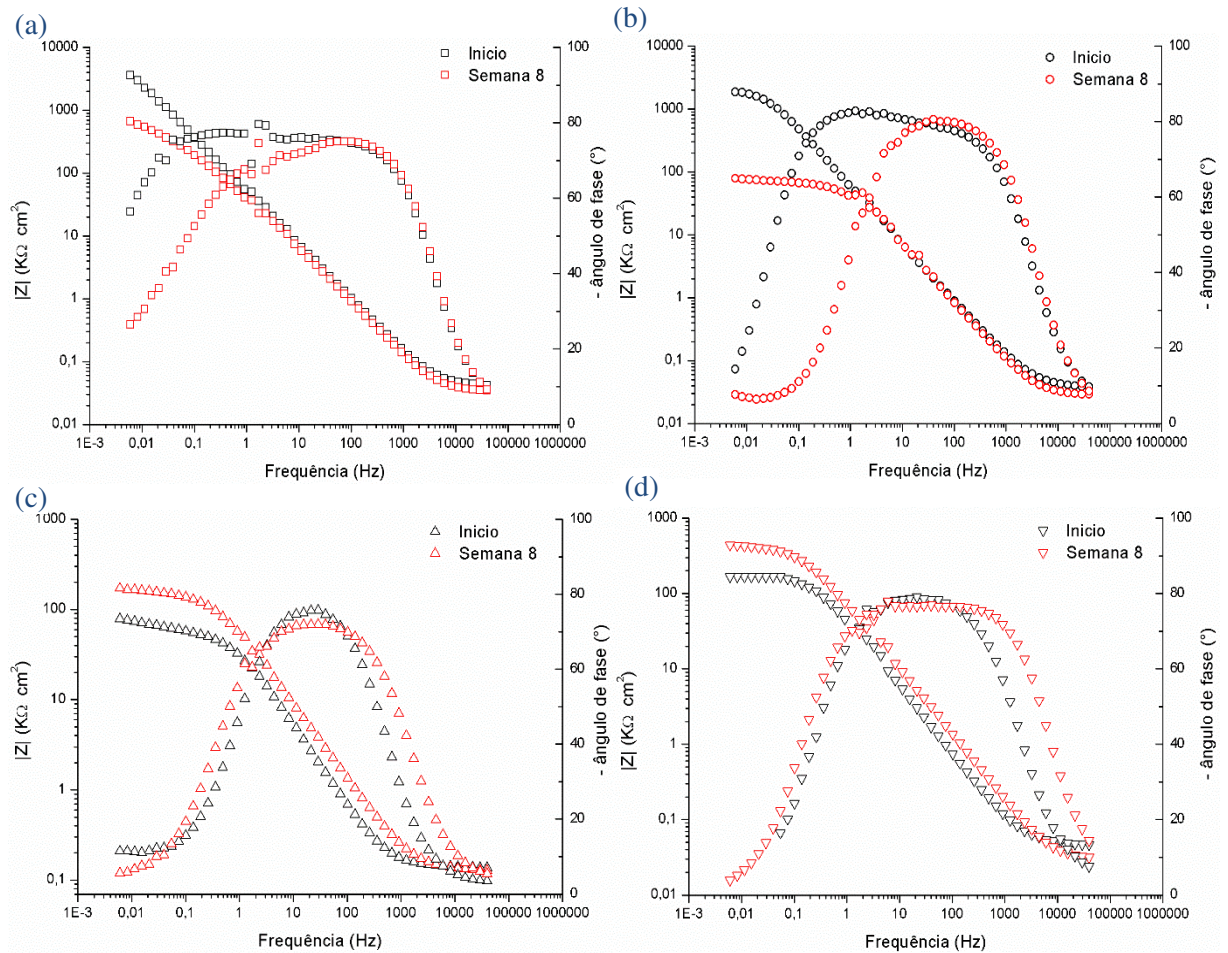
Com base no gráfico de Bode para a liga AISI 316L, figura 25 (a), foi observado uma diminuição no valor do módulo de impedância após 8 semanas. O gráfico obtido inicialmente mostra apenas um pico capacitivo, em médias frequências e um ângulo de fase de -80° com uma pequena dispersão em baixas frequências, indicando uma baixa atividade e estabilidade do filme de óxido formado (KARIMI, 2011). Após a última análise foi percebido dois picos capacitivos, o primeiro em médias frequências e ângulo de fase de -80° e um segundo pico capacitivo, com ângulo de fase de -70° , em baixas frequências. Assim, com base nos gráficos de Bode, foram propostos novamente 2 circuitos equivalentes, tendo em vista a presença de dois processos após 8 semanas de imersão. Os dados do circuito podem ser vistos nas figuras 26 e 27. O circuito (1) foi utilizado nas medidas inicial até a semana 6. Analisando estes valores, foi observado uma diminuição da resistência da solução após 8 semanas. Esta diminuição pode estar relacionada a dissolução de íons provenientes da superfície do metal (VIDAL, 2008). A resistência relacionada ao óxido (R_2) apresentou um crescimento até a semana 2, permaneceu praticamente constante até a semana 4, e em seguida, houve uma queda dessa resistência ao longo das semanas seguintes. Nas semanas 7 e 8, (R_2) passa a representar a resistência do poro, caracterizada pelo decaimento da resistência, a qual permaneceu constante ao longo das duas semanas.

A partir do gráfico de Bode da liga CoCrMo, figura 25 (b), foi percebido uma diminuição nos valores do módulo de impedância, de aproximadamente 3000 para 100 $K\Omega.cm^2$, após o tempo em imersão. As curvas, tanto inicial quanto após 8 semanas, mostram apenas um pico capacitivo, próximo a um ângulo de fase de -80° , indicando a presença de apenas um processo (MUÑOZ *et al.*, 2015) e desta forma apenas o circuito equivalente (1) foi empregado para a análise deste material. Os dados das figuras 26 e 27 indicam uma diminuição da resistência da solução com o decorrer do tempo de imersão e após duas semanas a resistência do óxido ficou praticamente estável.

O comportamento da liga Ti6Al4V produzidas tanto por DMLS quanto por EBM foram semelhantes, figura 25 (c) e (d), ambas apresentaram um aumento no valor de impedância com o decorrer do tempo de imersão, sendo este um indicativo do aumento da resistência à corrosão desse material (BAI, 2017). Apenas um pico capacitivo foi percebido para as duas amostras, este formado em uma região de média frequência e ângulo de fase de -80° , indicando um comportamento tipicamente capacitivo (ALVES *et al.*, 2009; HEAKAL *et al.*, 2011). Foi

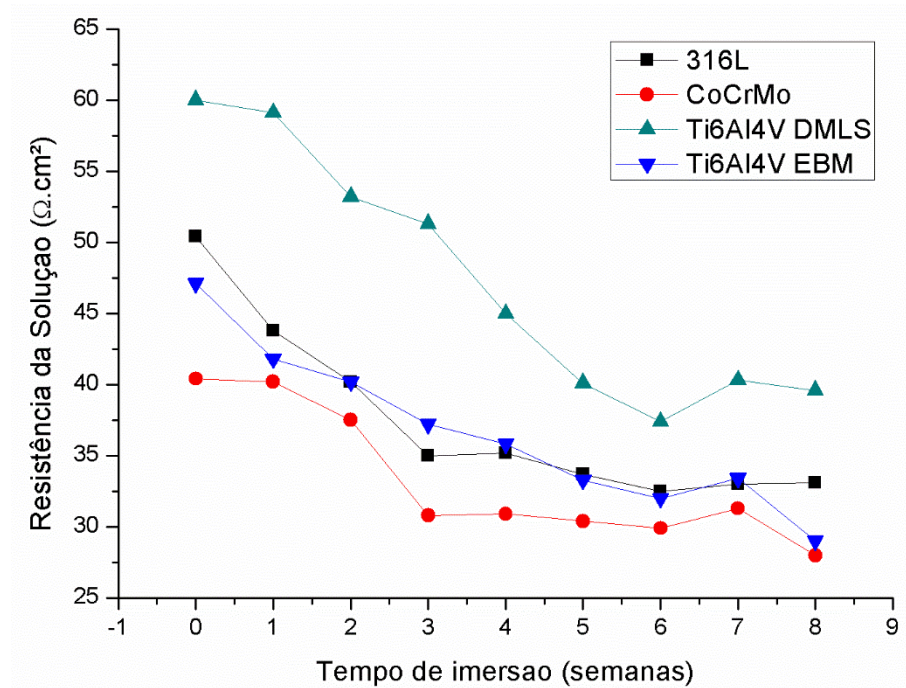
percebido, nos dois casos, a diminuição da resistência da solução. A resistência do óxido (R_2) para as amostras produzidas por DMLS e EBM, foram bem próximas nas últimas semanas de análise.

Figura 25 – Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em SBF.



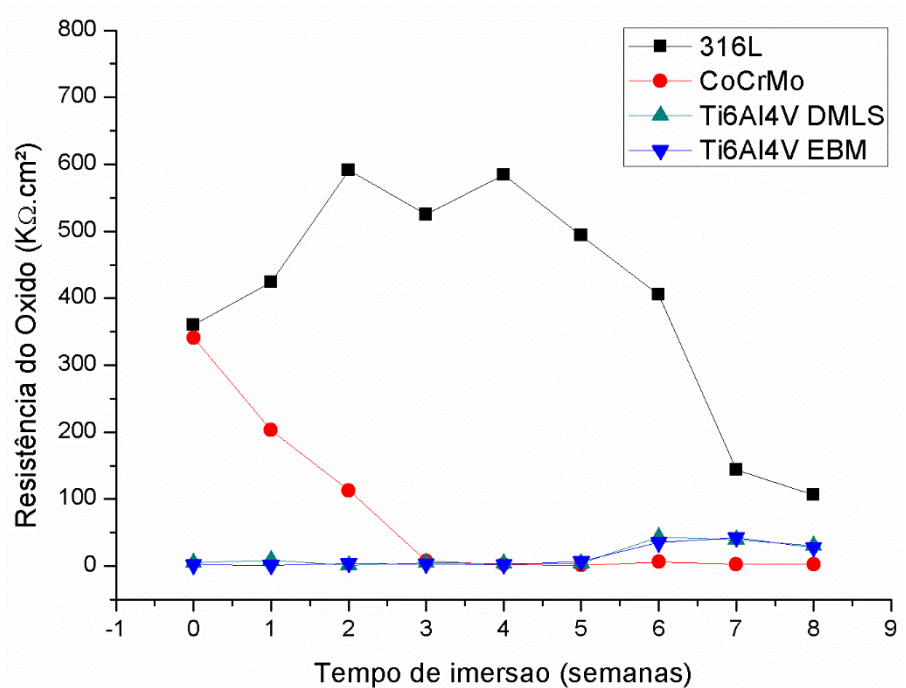
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 26 – Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em SBF.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 27 – Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em SBF.



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.7.3 Saliva Artificial

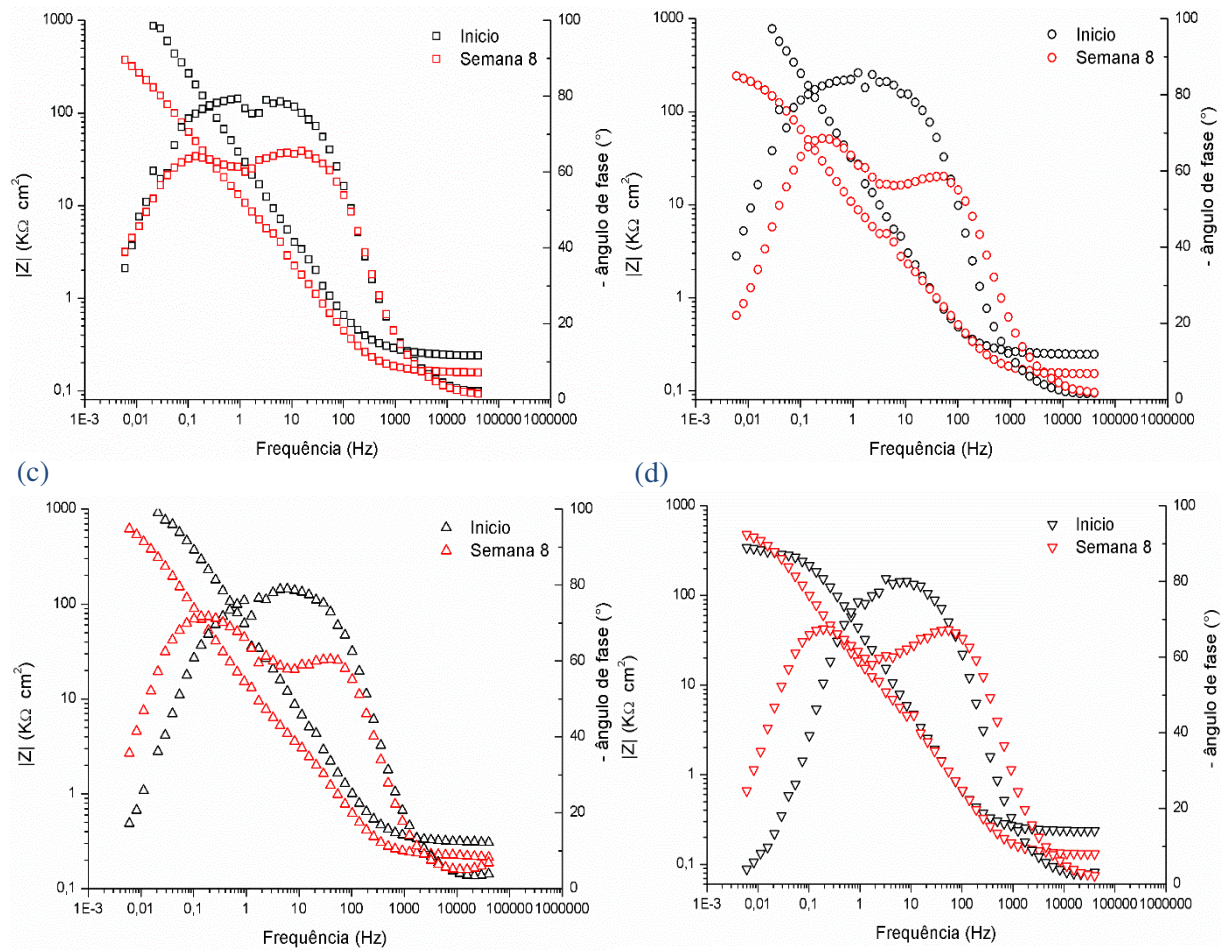
Após 8 semanas de imersão no eletrólito saliva artificial, foi percebida a presença de dois picos capacitivos nas ligas estudadas, assim, os circuitos equivalentes (1) e (2) foram propostos para todos os materiais. O circuito (1) foi utilizado nas semanas inicial à semana 4 e o circuito (2) a partir da semana 5 à semana 8.

O gráfico de Bode para a liga 316L, figura 28 (a), apresentou uma diminuição no valor de impedância após 8 semanas de imersão, indicando uma diminuição na resistência à corrosão desse material (YUSUF *et al* 2018). Os picos capacitivos, observados no diagrama de bode, se formam primeiramente em uma região de média frequência e um outro em baixas frequências, ambos os picos possuem um ângulo de fase próximo a -60° . Os dados, obtidos a partir destes circuitos se encontram nas figuras 29 e 30, nas quais foi possível observar uma diminuição nos valores de resistência da solução devido a dissolução de íons provenientes da superfície do metal (VIDAL, 2008). A resistência do óxido apresentou uma elevação na segunda semana, provavelmente pelo crescimento do filme de óxido e tem uma queda ao fim das análises.

O gráfico de Bode para a liga CoCrMo, figura 24 (b), apresentou uma diminuição no valor de impedância, com o decorrer do tempo de imersão. Foi possível observar a formação de um pico capacitivo, em regiões de média frequência com um ângulo de fase de -60° e um segundo pico, em baixas frequências com um ângulo de fase de -70° . Os dados obtidos por esses circuitos se encontram nas figuras 29 e 30. A partir dos gráficos, foi possível perceber uma diminuição da resistência da solução (VIDAL, 2008). A resistência do óxido (R_2), apresentou uma certa variação dos seus valores indicando uma instabilidade do filme passivo (HANAWA, 2001).

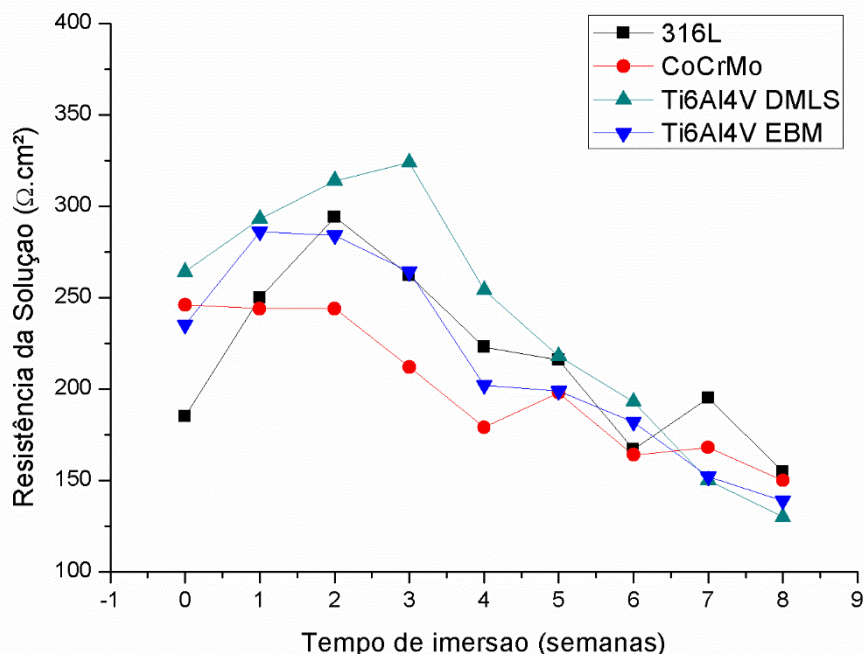
A liga de titânio, assim como as outras ligas, apresentou 2 picos capacitivos após 8 semanas, tanto a liga produzida por DMLS quanto EBM, figura 24 (c) e (d). Entretanto, o valor de impedância, após 8 semanas, para a liga produzida por EBM mostrou um crescimento se comparado com o valor inicial obtido. Analisando os dados da tabela 20, foi possível notar uma diminuição no valor da resistência da solução (VIDAL, 2008) e de um decaimento da resistência (R_2) após a semana 4. Este pode estar relacionado ao surgimento de poros no óxido formado (CABALLERO 2015).

Figura 28 – Diagrama de Bode, para as ligas (a) AISI 316L, (b) CoCrMo, (c) Ti6Al4V DMLS, e (d) Ti6Al4V EBM início e 8 semanas de imersão em Saliva Artificial



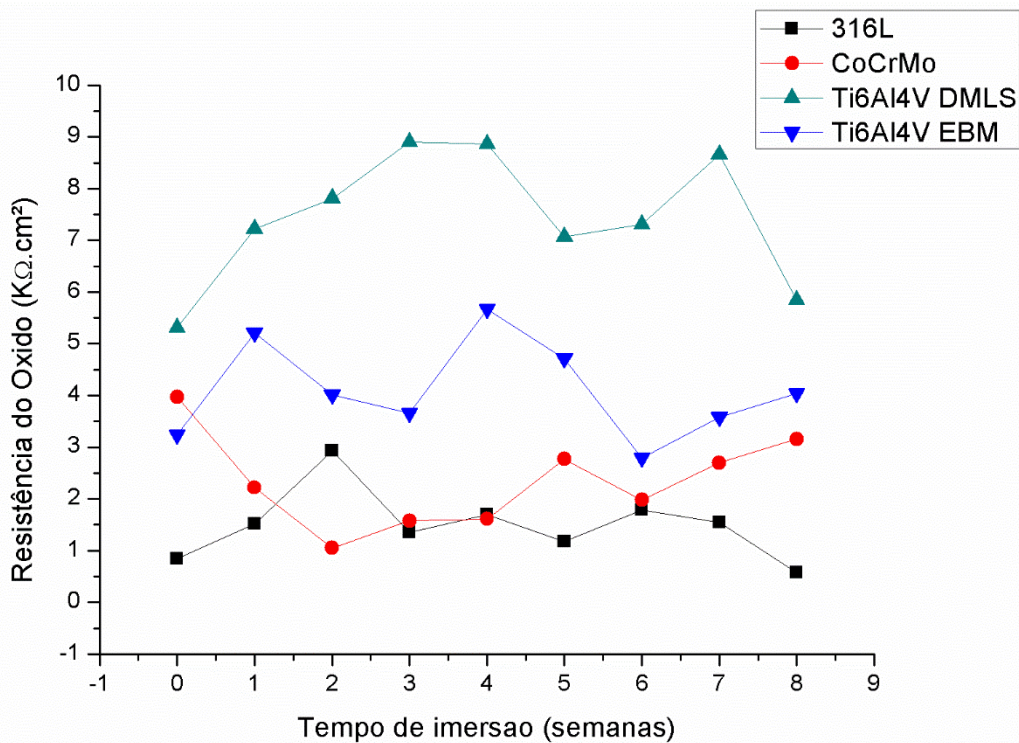
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 29 – Gráfico de resistência da solução vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em Saliva Artificial.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 30 – Gráfico de resistência do óxido vs. tempo de imersão, para as ligas AISI 316L, CoCrMo, Ti6Al4V DMLS, e Ti6Al4V EBM em Saliva Artificial.



Fonte: Próprio autor, 2019.

6. CONCLUSÃO

Nesta sessão se encontram as principais conclusões após as análises dos resultados obtidos:

- Analisando os gráficos de Potencial de Circuito Aberto versus tempo de imersão, nos três eletrólitos, foi percebido um deslocamento do potencial de estabilização para valores mais nobres, nos primeiros dias de imersão. Após 5 semanas os valores de potencial tenderam ao equilíbrio.

- Os gráficos de polarização potenciodinâmica anódica mostraram que o perfil das curvas obtidas foi similar para os três eletrólitos estudados. Observando os gráficos, foi notado um comportamento de passivação em todas as amostras. Uma análise qualitativa das curvas mostrou que a liga AISI 316L apresentou os menores valores de densidade de corrente indicando uma maior estabilidade do filme de óxido formado nesta liga.

- As análises das curvas de Mott-Schottky mostraram que os filmes passivos formados nas ligas AISI316L e CoCrMo possuíam um caráter semicondutor do tipo p e do tipo n, enquanto o óxido formado na liga Ti6Al4V apresentou um comportamento semicondutor apenas do tipo n.

- As curvas de densidade de corrente vs. tempo, obtidas pela análise de cronoamperometria, mostraram uma estabilidade dos filmes de óxidos formados nas amostras AISI 316L e Ti6Al4V para o potencial de 0,6V mVAg/AgCl. (sat. KCl 3M). Este comportamento que não foi observado na amostra de CoCrMo, indicando que para este valor de potencial, o óxido de cromo formado apresentou uma instabilidade e possível formação de pite.

- Os ensaios de impedância eletroquímica, realizados semanalmente, mostraram que na solução de plasma sanguíneo, a liga AISI 316L apresentou uma diminuição do seu valor de impedância durante o ensaio. Esta diminuição pode estar relacionada ao aparecimento de poros na camada de óxido formada na superfície desse material. Nos eletrólitos tampão fosfato-salino e plasma sanguíneo, a liga de titânio foi a que apresentou os menores valores de impedância. Este fato pode estar relacionado aos defeitos observados por microscopia eletrônica. A liga CoCrMo também apresentou uma queda no valor de impedância, este pode estar relacionado ao aparecimento de pites, observados na análise de microscopia.

- A partir das imagens obtidas pelas técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, foi verificado que não houve a formação de produtos de corrosão sobre a superfície da liga AISI 316L. Foi observada a formação de pites na liga CoCrMo, e na região de pite foi

notada a presença de manganês, observado utilizando a técnica de EDS. Com a análise de MEV foi visualizada a presença de cavidades na superfície das amostras de Ti6Al4V. Estas podem ter sido provocadas pelo processo de lixamento e a sua presença pode estar relacionada com os baixos valores de impedância observados.

- A partir dos gráficos de Bode, obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível propor os circuitos equivalentes utilizados neste trabalho. Com os dados fornecidos por esses circuitos, foram realizadas análises quantitativas do sistema metal/óxido/eletrólito durante o período de imersão nos eletrólitos.

- Os resultados obtidos para amostras de Ti6Al4V produzidas por DMLS e EBM foram semelhantes, não havendo uma mudança significativa do comportamento eletroquímico entre estes dois materiais.

- A partir dos resultados obtidos, de forma geral foi notado um melhor desempenho da liga AISI 316L nas soluções PBS e SBF. No eletrólito Saliva artificial, esta liga apresentou uma aparente queda na sua resistência à corrosão e este comportamento pode estar relacionado ao pH mais ácido da solução.

REFERÊNCIAS

- ALVARADO, J. *et al.* **Biomechanics of hip and knee prostheses. Applications of Engineering Mechanics in Medicine.** GED–University of Puerto Rico Mayaguez, p. 1-20, 2003.
- ALVES, V. A. *et al.* In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C, **Corrosion Science** v. 51 p. 2473–2482, 2009.
- AHERWAR, A.; SINGH, A. K.; PATNAIK, A. Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis. **AIMS Journal**, v. 3, p. 23-43, 2016.
- ASRI, R. I. M., *et al.* Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 77, p. 1261-1274, 2017.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I.G.R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nano escala. **Quimica Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BAI, Y *et al.* Improved corrosion behavior of electron beam melted Ti-6Al–4V alloy in phosphate buffered saline. **Corrosion Science**, v. 123, p. 289-296, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** New York: Ed. Wiley, 2001, p. 163.
- BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L. **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos.** São Paulo: Ed. Pearson, 2013, p. 1-9.
- CABALLERO, I. M. *et al.* Corrosion behavior of AISI 316 L borided and non-borided steels immersed in a simulated body fluid solution. **Surface & coatings Technology**, v.280, p. 384-395, 2015
- CIGADA, A.; CABRINI, M.; PEDEFERRI, P. Increasing of the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy by high thickness anodic oxidation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, p. 408-412, 1992.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v 87, p. 1–57, 2015.
- CORPART, G. **Perspectiva para o mercado brasileiro de saúde em 2018.** Disponível em: <https://globalhealthintelligence.com/pt-br/analise-de-ghi-pt-br/perspectiva-para-o-mercado-brasileiro-de-saude-em-2018>. Acesso em: 13 jan. 2019.
- DAI, N. *et al.* Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl Solution. **Corrosion Science**, v. 102, p. 484-489, 2016.

- DAVIS, J. R. *et al.* **Handbook of materials for medical devices**. Materials Park: Ed. ASM international, 2003, p. 21-50.
- DIAZ, I *et al.* Study of overall and local electrochemical responses of oxide films grown on CoCr alloy under biological environments. **Bioelectrochemistry**, v. 115, p. 1-10, 2017.
- EMMELMAN, C.; HERZOG, D.; KRANZ, J. Design for laser additive manufacturing. Laser Additive Manufacturing. **Woodhead Publishing**, p. 259–279, 2017.
- FENG, Z., *et al.* Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3646 - 3653, 2010.
- FERREIRA, R. Q.; AVACA, L. A. Electrochemical determination of the antioxidant capacity of industrialized fruits juices. **Quimica Nova**, v. 31, p. 2169-2173, 2008.
- GABE, D. R., Corrosion and protection of sintered metal parts, **Powder Metal**, v. 20, p. 227-231, 1997.
- GONG, X. *et al.* Building direction dependence of corrosion resistance property of Ti–6Al–4V alloy fabricated by electron beam melting. **Corrosion Science**, v. 127, p. 1001-109, 2017.
- GERISCHER, H. Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals. **Corrosion Science**, v. 29, p. 257-266, 1989.
- HAKIKI, N.E., *et al.* The electronic structure of passive films formed on stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, p. 1809-1822, 1995.
- HANAWA, T.; HIROMOTO, S.; ASAMI, K. Characterization of the surface oxide film of CoCrMo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. **Applied Surface Science**, v. 183, p. 68-75, 2001.
- HANDZLIK, P.; FITZNER, K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solution with and without H₂O₂ addition. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.23, p. 866–875, 2013.
- HARUN, W. S. W., *et al.* A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. **Powder Technology**, v. 327, p. 128–151, 2018.
- HASIRCI, V; HASIRCI, N. **Fundamentals of Biomaterials**. New York: Ed. Springer, 2018, p. 37-38.
- HEAKAL, F. E-T. *et al.* Electrochemical behaviour of Ti–6Al–4V alloy and Ti in azide and halide solutions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2728–2737, 2011.
- HODGSON, A *et al.* Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions. **Electrochimica. Acta**, v. 49, p. 2167–2178, 2004.

KARIMI, S.; NICKCHI, T.; ALFANTAZI, A. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behavior of AISI 316L, Co–28Cr–6Mo, and Ti–6Al–4V alloys in phosphate buffered saline solutions, **Corrosion Science**, v. 53, p. 3262-3272, 2011.

KAMACHI, U. M.; SRIDHAR, T. M.; BALDEV, R. Corrosion of bio implants. **Sadhana**, v.28, p. 601–637, 2003.

KHANG, D., *et al.* The role of nanometer and sub-micron surface features on vascular and bone cell adhesion on titanium. **Biomaterials**, v. 29, p. 970–983, 2008.

KOCIJAN, A.; MILOSEV, I.; PIHLAR, B. Cobalt-based alloys for orthopaedical applications studied by electrochemical and XPS analysis. **Journal of Material Science: Material in Medicine**, v. 15, p. 643–650, 2004.

KOIKE, M., *et al.* Evaluation of titanium alloy fabricated using electron beam melting system for dental applications. **Journal of Materials Processes Technology**, v. 211, p. 1400–1408, 2011.

KUHN, L. T. **Introduction to Biomedical Engineering**. Ed: Elsevier, p. 255-312, 2005.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications in Modern Aspects of Electrochemistry**. v. 32, p. 143–248, New York: Plenum Press, 1999.

LI, Y. S. Surface-enhanced Raman Spectro electrochemical studies of corrosion films on implant Co-Cr-Mo alloy in bio simulating solutions. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 30, p. 97-103, 1999.

LEWIS, A. *et al.* Case, Effect of synovial fluid, phosphate-buffered saline solution, and water on the dissolution and corrosion properties of CoCrMo alloys as used in orthopedic implants. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 73, p. 456–467, 2005

LYMAN, D. J.; SEARE, W.J. Biomedical materials in surgery. **Materials Science**, v.4, p. 415-433, 1974.

LUCKEY, H. A.; KUBLI, F. E. **Titanium Alloys is surgical implants**. Philadelphia: Ed. ASTM special technical publication STP796: p. 105–119, 1981.

MACDONALDS J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2 ed.,2005.

MACDONALDS, D. D. *et al.* An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p. 421-431, 2004.

MARQUES, R. A. **Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 444 para aplicação como biomaterial**. 2014. 109f. Tese (Doutorado em ciências na

área de tecnologia nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares IPEN, autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy. The Electrochemical Society Series**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

OTERO, E. *et al.* Corrosion behaviour of AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid, **Corrosion Science**, v. 40, p. 1421e1434, 1998.

MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, A. N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion Science**, v. 61, p.130-136, 2005.

MANAM, N. S., *et al.* Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 698-715, 2017.

MILOSEV, I; STREHBLOW, H. H. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution. **Electrochimica Acta**, v.48, p. 2767–7274, 2003.

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

MUÑOZ, I. A. *et al.* In vivo electrochemical corrosion study of a CoCrMo biomedical alloy in human synovial fluids. **Acta Biomaterialia**, v. 21 p. 228-236, 2015.

MUNSCH, M. Laser additive manufacturing of customized prosthetics and implants for biomedical applications. **Laser Additive Manufacturing**. Woodhead Publishing, p. 399-420, 2017.

MUTLU, I; OKTAY, E. Characterization of 17-4 PH stainless steel foam for biomedical applications in simulated body fluid and artificial saliva environments. **Materials Science and Engineering**, v. 33, p. 1125–1131, 2013.

NAVAS, V. G.; SANZ, C. Structural integrity of direct metal laser sintered parts subjected to thermal and finishing treatments. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, p. 2126– 2136, 2013.

NIINOMI, M. Recent research and development on titanium for biomedical applications in Japan. **Journal of Mining Metal Materials Society.**, v. 51, p. 32-34, 1999.

OYARZUN, D. P., *et al.* Morphological, electrochemical and photoelectrochemical characterization of nanotubular TiO₂ synthesized electrochemically from different electrolytes. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 15, p. 2265-2275, 2010.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials: An Introduction**. New York: Ed. Springer, 2007

- PIETRZYNSKA, M.; VOELKEL, A. Stability of simulated body fluids such as blood plasma, artificial urine and artificial saliva. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 197-201, 2017.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, p. 957-971, 2015.
- POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Brussels: Ed. NACE, 1974. p. 213.
- RAMSDEN, J. J., *et al.* The design and manufacture of biomedical surfaces, **Journal of Manufacturing Science and Technology**, v. 56, p. 687-711, 2007.
- RATNER, B. D., *et al.* **An Introduction to Materials in Medicine**. Oxford: Ed. Elsevier, 2013. p. 10-22.
- SAXENAS, K. V.; MALAKONDAIAH, G. Effect of heat treatment on fatigue crack growth in Ti-6Al-3,5Mo-1,9Zr-0,23Si. **International Journal of fatigue**, v.11, p. 423-428, 1989.
- SILVA, F. F.; OLIVEIRA, L. F. C. Evaluation of the corrosion resistance of stainless-steel ISO 5832-9 and F138 implants removed from patients. **Quimica Nova**, v. 35, p. 59-65, 2012.
- SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da associação Paulista de Cirurgia Dentaria**, v. 67, p.178-186, 2013.
- TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. **Geological Survey of Japan Open**. p. 73-77, 143, 2005.
- VICECONTI, M., *et al.* Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration. **Journal of Biomechanics**, v. 3, p. 1611–1618, 2000.
- VIDAL, V. C.; MUÑOZ, I. A. Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. **Corrosion Science**. v.50, p. 1954–1961, 2008.
- VIRTANEN, S. *et al.* Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, v. 4, p.468–476, 2008.
- WANG, L. N.; SHINBINE, A.; LUO, J. L. Electrochemical behavior of CoCrMo implant in Ringer's solution. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, p. 1323-1328, 2013.
- WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v 30, p. 5897-5909, 2009.

WOOD, L. **Biomaterials: a global market overview**. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4486972/biomaterials-a-global-market-overview>. Acesso em: 13 jan. 2019.

YILDIZ, H.; CHANG, F. K.; GOODMAN, S. Composite hip prosthesis design II. Simulation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 39, p. 102–119, 1998.

YUSUF, S. M. *et al.* Microstructure and corrosion performance of 316L stainless steel fabricated by Selective Laser Melting and processed through high-pressure torsion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 360-375, 2018