

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

AUGUSTO VERSTEG

**INFLUÊNCIA DAS MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS EM
LIGAS DE TITÂNIO NO COMPORTAMENTO FRENTE À
CORROSÃO DO MATERIAL:**

Uma revisão focada em aplicações odontológicas

Porto Alegre, 2020

AUGUSTO VERSTEG

**INFLUÊNCIA DAS MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS EM LIGAS DE TITÂNIO NO
COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO DO MATERIAL:
Uma revisão focada em aplicações odontológicas**

Trabalho de diplomação apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Sílvia M. M. Tamborim

Porto Alegre, 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à rede pública de educação e a todos professores e técnicos das instituições pelas quais eu passei – vocês foram responsáveis por praticamente tudo o que aprendi e conquistei até hoje e espero que possamos continuar juntos na defesa e construção de uma educação pública, gratuita e de cada vez mais qualidade. Apesar de todos ataques sofridos nesses tempos sombrios em que a ignorância e o anti-intelectualismo se espalham de forma alarmante, resistam e continuem sendo a base que permite sonharmos com um país melhor.

Aos meus pais, Gerson e Cleonice, e aos meus irmãos, Sidnei, Carina, Minéia e Gustavo, pelo apoio emocional e suporte que me deram em todas as decisões que tomei e por me permitirem sonhar e chegar onde eu cheguei.

À minha Vó Sena, *in memoriam*, por ser parte tão importante da minha vida e me dar todo carinho e afeto durante todo o tempo em que estivemos juntos.

A Letícia, por dividir comigo os momentos de ócio no Vale e ouvir todos os meus desabafos e por continuar presente dia-a-dia mesmo nos tempos em que a necessidade do isolamento social nos impediu de compartilhar o último semestre no Vale – eu jamais imaginaria que a UFRGS me daria um presente tão grande quanto a nossa amizade.

A Náatali, que foi a primeira pessoa que eu conheci na UFRGS e continua ao meu lado até hoje, por toda a confiança e carinho que sempre demonstrou e por todos momentos compartilhados, e ao André, por ser exemplo de dedicação e paixão pela ciência e pelo conhecimento, e pela grande amizade.

A Sílvia Rodrigues, pelas noites divididas no laboratório, pelas caronas, informações em primeira mão e pela amizade!

Aos colegas de LABECORR e do K-112, em especial ao Lázaro, Murilo, Maiara, Tiago, Matheus e Bruno, que se tornaram amigos e fizeram das pausas pros cafés momentos incríveis.

A todos os amigos do IFRS-BG que conviveram comigo aqui em Porto Alegre e aos que se espalharam pelo mundo.

A Beatriz, por ser a minha melhor amiga nesses anos de faculdade, por todo apoio e confiança, por fazer os finais de semana em PoA mais suportáveis e divertidos e por me proporcionar uma segunda casa – sem tua amizade eu não sei o que seria de mim. Agradeço também a Juli e a Carol por me receberem tão bem nessa segunda casa.

Por fim agradeço à minha orientadora, Sílvia Tamborim, por me acolher, ensinar e aconselhar e por me apresentar a corrosão e a eletroquímica, instigando ainda mais minha paixão pela ciência e pela pesquisa acadêmica!

“Não confio em ninguém com 32 dentes.”

Titãs

RESUMO

A literatura especializada propõe diferentes modificações superficiais para ligas de titânio com o objetivo de melhorar a performance e vida útil de implantes dentários fabricados a partir dessas ligas. Uma vez que as modificações de superfície podem atuar diretamente no comportamento das ligas frente à corrosão, o presente trabalho buscou comparar, através de pesquisa realizada no banco de dados Web of Science™, o comportamento frente a corrosão em meios que simulam saliva de quatro modificações superficiais utilizadas em implantes dentários de titânio: Anodização, deposição de apatitas (CaP), deposição de nitretos de titânio (TiN) e deposição de filmes de carbono tipo diamante (DLC). Todas as modificações avaliadas demonstraram agregar resistência à corrosão das ligas de titânio em meios neutros na ausência de íons agressores da camada natural de óxidos de titânio, no entanto apenas as modificações com filmes de TiN e DLC se apresentam como camadas barreira capazes de reduzir ou impedir o contato entre o substrato e eletrólitos agressivos como íons fluoreto. A maior capacidade anticorrosiva é conferida pela deposição de TiN, que se apresenta passiva em meios fortemente ácidos, seguida da deposição de DLC, da deposição de apatitas, que permitem a permeação de eletrólito através dos filmes e da anodização, que não modifica a composição da superfície, permitindo contato direto entre o eletrólito e a camada de óxidos.

Palavras-chave: Corrosão, Implantes Dentários, Ligas de Titânio, Anodização, TiN, CaP, Hidroxiapatita, DLC

ABSTRACT

Specialized literature proposes many surface modifications to improve lifespan and performance of dental implants made with titanium alloys. Once surface modifications may act directly on the alloys' corrosion behavior, this work aimed to compare, using results available at Web Of Science™, the corrosion behavior in artificial saliva of four surface modifications commonly used at titanium alloys: Anodization, deposition of apatites coatings (CaP), deposition of titanium nitride coatings (TiN) and deposition of DLC coatings. All revised modifications improve corrosion resistance of titanium alloys, in mediums without aggressive ions that can act over the natural passive layer of titanium alloys. However, only nitride and DLC coatings can act as a barrier layer, reducing the contact between the titanium substrate and aggressive ions, like fluoride. In this way, the best corrosion resistance was performed by the TiN coatings, wich shows passivity in mediums with very low pHs, followed by the DLC coatings, CaP coatings, whose porosity allows the contact between the electrolyte and the inner layers and the anodization treatment, wich do not changes the surface composition, allowing the direct contact between electrolyte and the titanium oxide layer.

Key-words: Corrosion, Dental Implants, Titanium Alloys, Anodization, TiN, CaP, Hidroxyapatite, DLC

LISTA DE ABREVIATURAS

ACT – Acetonitrila

CaP – Fosfatos de Cálcio

CPE – Elemento de fase constante (do inglês *constant phase element*)

cp-Ti – Titânio comercialmente puro

CVD – Deposição química de vapor (do inglês *chemical vapor deposition*)

DC – Corrente contínua (do inglês *direct current*)

Ddp – Diferença de potencial

DLC – Carbono tipo diamante (do inglês *diamond-like carbon*)

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de Raios-X

EEC – Circuito elétrico equivalente (do inglês *electrical equivalent circuit*)

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*)

HA – Hidroxiapatita

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OCP – Potencial de circuito aberto (do inglês *open circuit potencial*)

PBS – Tampão fosfato-salino (do inglês *phosphate buffered saline*)

PECVD - Deposição química de vapor assistida por plasma melhorado (do inglês *plasma enhanced chemical vapor deposition*)

PVD – Deposição física de vapor (do inglês *physical vapor deposition*)

SBF – Fluido corpóreo simulado (do inglês *simulated body fluid*)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix do Titânio. Fonte: (PRASAD <i>et al.</i> , 2015).....	8
Figura 2. Circuito equivalente relacionado com a estrutura de bicamada do filme passivo da Ti-6Al-4V. Fonte: (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006).....	8
Figura 3. Densidades de corrente de passivação (J) obtidas por Zhang <i>et al.</i> para Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de NaF em saliva artificial: (a) ensaios de polarização potencioestática e (b) ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: (ZHANG, H. <i>et al.</i> , 2020)	10
Figura 4. Resultados de polarização anódica obtidos por Berbel <i>et al.</i> em PBS (pH = 3,0). PBS puro aerado (em preto) e meio simulando condições de peri-implantitis (em azul). Adaptado de: (BERBEL <i>et al.</i> , 2019)	11
Figura 5. Diagramas de Nyquist obtidos para diferentes condições simuladas por Berbel <i>et al.</i> . À esquerda, solução aerada de PBS (pH = 3,0) puro (em preto) e o efeito da desaeração da solução (em verde). À direita, efeito da combinação dos fatores (em azul). Fonte: (BERBEL <i>et al.</i> , 2019).....	11
Figura 6. Esquemática mostrando o posicionamento do implante na mandíbula e as diferentes partes da porção metálica. Fonte: (ZOHRABIAN <i>et al.</i> , 2015)	13
Figura 7. (a) Imagem de MEV da superfície de cp-Ti anodizada coberta por nanotubos de TiO ₂ ; (b) imagem de MEV do corte transversal. Fonte: (SERIKOV; IBRAYEV; GLADKOVA, 2015)	16
Figura 8. Representação esquemática da instrumentação para fabricação de filmes por <i>plasma spraying</i> . Adaptado de: (WANG, M., 2010)	18
Figura 9. MEV da superfície do <i>coating</i> obtido por Wang, <i>et al.</i> através de deposição por <i>plasma spraying</i> . Fonte: (WANG, H. <i>et al.</i> , 2006)	18
Figura 10. Diagrama ternário dos diferentes tipos de DLC e representações espaciais dos orbitais hibridizados. Adaptado de: Robertson, 2002.	20
Figura 11. EECs utilizados por Yu, <i>et al.</i> para ajustar os dados de EIS de (a) cp-Ti anodizado e (b) cp-Ti não tratado em solução de Hank a 37 °C. Adaptado de: (YU <i>et al.</i> , 2009)	23
Figura 12. Diagrama de E vs logJ obtido por Vasilescu, <i>et al.</i> para amostra de HA depositada sobre Ti-6Al-4V-1Zr. Fonte: (VASILESCU <i>et al.</i> , 2011)	25
Figura 13. Digrama de potencial (E) <i>versus</i> densidade de corrente (J) obtidos por Manhábosco, <i>et al.</i> para amostras de Ti-6Al-4V revestida com TiN e amostra de Ti-6Al-4V não tratada imersas em SBF. Fonte: (MANHABOSCO <i>et al.</i> , 2011).....	28

Figura 14. Digrama de potencial (E) *versus* densidade de corrente (J) obtidos por Tian, *et al.* para amostras de Ti-6Al-4V revestida com TiN, Ti/TiN e amostra de Ti-6Al-4V não tratada imersas em solução de Hank a 37 °C. Fonte: (TIAN; XIE; WANG, 2009)..... 28

Figura 15. Digramas de Bode para ângulo de fase e módulo de impedancia obtidos por Manhabosco, *et al.* para imersão de Ti-6Al-4V revestidas com DLC em PBS por (a) 1 hora e (b) 7 dias. Fonte: (MANHABOSCO *et al.*, 2013)..... 30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	Objetivos	5
2	METODOLOGIA	6
3	TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS EM ODONTOLOGIA	7
3.1	Propriedades das ligas e aspectos relacionados a corrosão.....	7
3.2	Implantes dentários: características e propriedades desejadas.....	12
4	PRINCIPAIS MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS UTILIZADAS EM IMPLANTES DENTÁRIOS	15
4.1	Microestruturação por anodização.....	15
4.2	Deposição de fosfatos de cálcio	17
4.3	Revestimentos de Nitreto de Titânio	19
4.4	Filmes de DLC.....	19
5	ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM MEIOS BIOLÓGICOS SIMULADOS.....	22
6	CONCLUSÕES.....	32
7	REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

Ligas de Titânio apresentam elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade. Dessa forma, essas ligas são largamente utilizadas na produção de implantes ortopédicos e dentários.

A resistência à corrosão é fator determinante para o sucesso e longa vida útil do implante. No entanto, a resistência das ligas de titânio é afetada pela exposição do metal a íons agressores como fluoreto (F^-) que reagem com a camada passiva de óxidos tornando a superfície ativa frente aos processos corrosivos. A concentração de fluoreto necessária para a perda completa da resistência à corrosão da liga é denominada concentração crítica e é dependente do pH do meio corrosivo, sendo menor quando o meio apresenta elevado grau de acidez.

Além dos problemas relacionados à corrosão, diversas complicações podem ocorrer após o procedimento operatório. Infecções bacterianas com colônias de *Porphyromonas gingivalis*, *Actinobacillus actinomycetemcomitans*, *Prevotella intermedia*, entre outras, causam a formação de biofilmes na superfície do implante gerando inflamação e perda óssea, o que pode acarretar a necessidade de remoção precoce. Características superficiais como rugosidade, energia de superfície, hidrofobicidade, entre outras, também afetam diretamente os processos de ósseo-integração sendo determinantes para o sucesso do implante.

A literatura especializada apresenta diferentes métodos de modificação superficial propostos com a finalidade de otimizar os parâmetros de superfície. Assim, as modificações de superfície são capazes de melhorar a estabilidade e ósseo-integração do implante, aumentar a resistência ao desgaste do material, e até mesmo gerar atividade biocida evitando a formação de biofilmes na superfície do material e melhorando a performance dos implantes dentários.

1.1 OBJETIVOS

Tendo em vista o amplo número de diferentes tratamentos existentes e a influência direta que modificações de superfície podem gerar no comportamento anticorrosivo dos materiais, essa revisão objetivou compilar dados de estudos de avaliação da corrosão em meios que simulam o ambiente oral para os principais métodos apresentados na literatura, trazendo uma abordagem comparativa dos efeitos desses tratamentos na corrosão do material.

2 METODOLOGIA

O presente trabalho buscou compilar dados de ensaios eletroquímicos para avaliação da corrosão de ligas de titânio submetidas a diferentes tipos de modificações superficiais aplicadas a implantes dentários e comparar a influência desses tratamentos no comportamento do material frente a corrosão em meios que simulam o ambiente bucal. Para tanto foram estudadas 4 modificações superficiais comumente utilizadas em superfícies de titânio para implantes: Anodização, revestimentos com apatitas (CaP), revestimentos a base de nitreto de titânio (TiN) e revestimentos de DLC (carbono tipo diamante). Utilizando a base de dados Web of Science™, levantou-se dados referentes a estudos de corrosão das diferentes modificações, utilizando como palavras chave o nome do tratamento em inglês (*anodization* ou *apatite coatings* ou *TiN coatings* ou *DLC coatings*) juntamente com as palavras *titanium* e *corrosion*. Os resultados obtidos foram ordenados por relevância utilizando os trabalhos com maior número de citações para a discussão. Realizou-se então uma comparação crítica desses estudos a fim de obter uma visão geral da influência dos tratamentos no comportamento das ligas de titânio frente a corrosão. A comparação desses resultados levou ao ranqueamento dos tratamentos segundo as melhorias observadas na capacidade de passivação dos materiais.

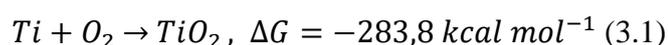
Dessa forma, a revisão que se segue está estruturada em três capítulos: no primeiro, serão apresentadas propriedades das ligas de titânio e aspectos físico-químicos que contribuem para excelência na aplicação desses materiais em implantes dentários. Na sequência, serão discutidos aspectos práticos e metodológicos das principais modificações superficiais, de acordo com o levantamento realizado na base de dados Web of Science™. Por fim, resultados de estudos de avaliação da corrosão das ligas submetidas aos tratamentos anteriormente discutidos, serão apresentados de forma comparativa a fim de elucidar a influência desses tratamentos no comportamento do material frente à corrosão.

3 TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS EM ODONTOLOGIA

3.1 PROPRIEDADES DAS LIGAS E ASPECTOS RELACIONADOS A CORROSÃO

O titânio puro apresenta uma transformação alotrópica com temperatura de transição de 882 (± 2 °C). Abaixo da temperatura de transição, a estrutura cristalina do material é hexagonal compacta, denominada fase α . Acima de 882 °C, uma estrutura cúbica de corpo centrado é estabilizada, denominada como fase β . (PETERS *et al.*, 2005) Elementos de liga atuam como estabilizadores de fase e são classificados de acordo com o efeito que geram na estrutura cristalina e na temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$, dividindo-se em estabilizadores- α (e. g. alumínio, oxigênio e nitrogênio) e estabilizadores- β (e. g. molibdênio, vanádio e manganês). Considerando que as propriedades físicas do material são reflexo direto da sua estrutura cristalina, a inserção dos elementos de liga é fundamental para a engenharia de ligas com propriedades adequadas a determinado uso. (DONACHIE, 2000) Uma vez que o alumínio atua como estabilizador- α e o vanádio atua como estabilizador- β , a liga Ti-6Al-4V, que contém 6%(m/m) de alumínio e 4%(m/m) de vanádio, é classificada como uma liga do tipo $\alpha+\beta$, possuindo uma estrutura cristalina mista. (GASSON, 2009) No entanto, relatou-se que o vanádio pode produzir óxidos potencialmente tóxicos ao corpo humano. Além disso, o alumínio tem sido associado – ainda sem o consenso da comunidade médica e científica – com a doença de Alzheimer. Esses dois fatores conduzem ao crescimento do número estudos que buscam novas ligas para substituir o uso de Ti-6Al-4V ou métodos de evitar a absorção desses intermetálicos pelo organismo. (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006; KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1996)

A elevada resistência à corrosão das ligas de titânio está associada diretamente com a formação de uma camada de óxidos, majoritariamente TiO_2 , imediatamente após a exposição da superfície a ambientes contendo oxigênio, que é responsável pela passivação do material. A principal reação de passivação da superfície das ligas é:



Devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio, o que pode ser inferido a partir do valor de ΔG da Reação (3.1), traços de oxigênio no meio são suficientes para que a camada de óxidos seja formada. Essa camada é extremamente estável em pH fisiológico, como pode ser visualizado no diagrama de Pourbaix do titânio, apresentado na Figura 1. (BERBEL *et al.*, 2019; LI; XU, 2017; PRASAD *et al.*, 2015)

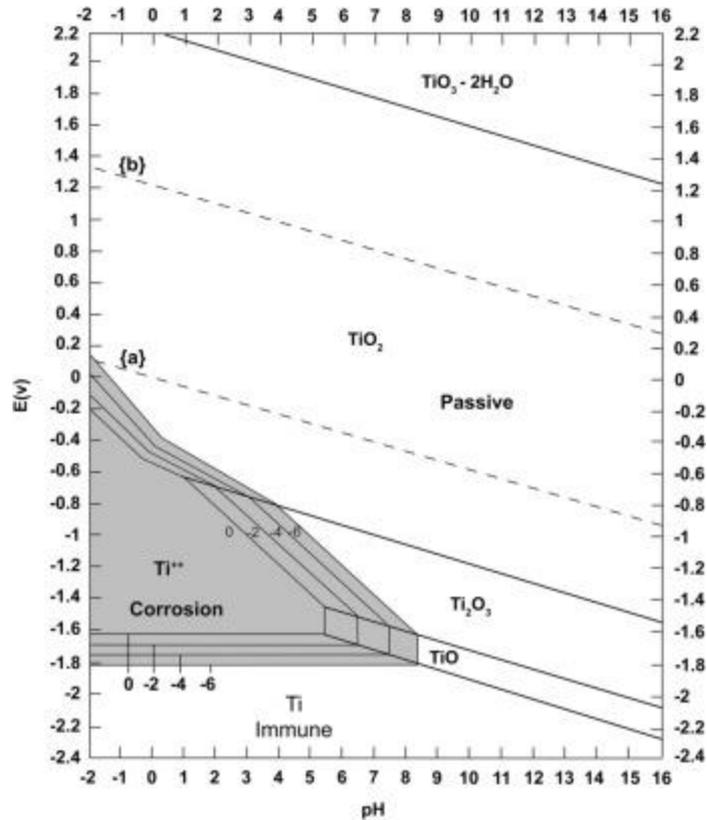


Figura 1. Diagrama de Pourbaix do Titânio. Fonte: (PRASAD *et al.*, 2015)

Estudos demonstraram, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que a estrutura dessas camadas, quando em saliva artificial, é composta de uma primeira camada barreira extremamente compacta, uniforme e aderente recoberta por uma segunda camada de caráter poroso e heterogêneo, o que é evidenciado pelo circuito equivalente da Figura 2, no qual a resistência, R_b , e o CPE (elemento de fase constante), C_b , são associados a camada barreira, enquanto os elementos R_p e C_p estão associados a fenômenos que ocorrem na camada porosa. Essa segunda camada com maior porosidade auxilia na integração entre a liga e o osso, sendo uma das responsáveis pela biocompatibilidade do material. (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006; SOUTO; LAZ; REIS, 2003)

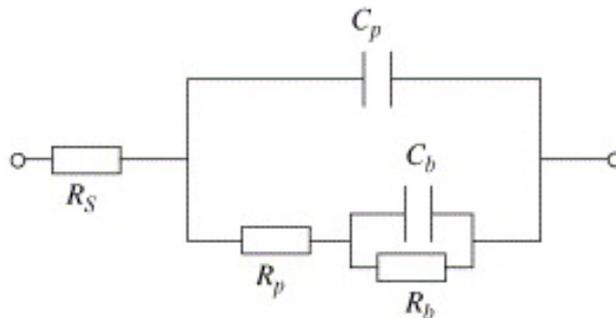
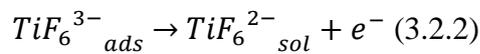
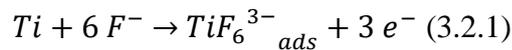
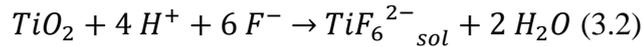


Figura 2. Circuito equivalente relacionado com a estrutura de bicamada do filme passivo da Ti-6Al-4V. Fonte: (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006)

No entanto, íons agressores como o fluoreto desestabilizam a camada de óxidos, levando a processos corrosivos que podem impossibilitar a utilização do material ou diminuir sua eficiência e vida útil. Estudos em meios que simulam saliva demonstram que a presença de fluoreto leva a potenciais de corrosão muito mais ativos, além de aumentar a corrente de corrosão para liga Ti-6Al-4V. (QU *et al.*, 2015) O mecanismo de desestabilização dos filmes de óxido na presença de fluoreto é apresentado nas equações abaixo:



A Equação (3.2) demonstra que a dissolução da camada de óxidos se deve a substituição dos oxigênios do TiO₂ por átomos de flúor, formando o complexo solúvel TiF₆²⁻ que leva a dissolução do filme e a exposição da superfície metálica, permitindo a corrosão da liga. No entanto o processo de formação do complexo solúvel passa por uma etapa prévia, elucidada na Equação (3.2.1), na qual ocorre a formação do complexo precursor TiF₆³⁻ que permanece adsorvido na superfície até ser oxidado para o complexo solúvel, como demonstrado em (3.2.2). (ZHANG, H. *et al.*, 2020)

Uma série de estudos identificaram que existe uma concentração crítica de fluoreto, acima da qual a resistência à corrosão da liga é perdida. Essa concentração é dependente do pH do meio e diminui com a acidez, uma vez que os íons H⁺ participam do processo de dissolução do filme de óxidos pelos íons fluoreto. (NAKAGAWA *et al.*, 1999; ROBIN; MEIRELIS, 2007; SOUZA *et al.*, 2015; ZHANG, H. *et al.*, 2020)

Nakagawa, *et al.* (1999) estudaram a relação entre o pH e a concentração crítica de fluoreto para liga Ti-6Al-4V imersa em saliva artificial através de testes de polarização potenciodinâmica e avaliação dos potenciais de circuito aberto (OCPs). Dessa forma, obtiveram a Equação (3.3) que mostra uma correlação linear (R² = 0,999) entre o pH e o logaritmo da concentração crítica de fluoreto nesse meio. (NAKAGAWA *et al.*, 1999)

$$pH = 1,51 \log[F^-] + 0,237 \quad (3.3)$$

Entretanto, Zhang, *et al.* (2020) demonstraram que para concentrações acima da concentração crítica de fluoreto, as densidades de corrente passiva da liga Ti-6Al-4V, imersa em saliva artificial, diminuem, indicando um aumento da resistência à corrosão nesses meios como pode ser observado nos perfis de densidade de corrente de passivação *versus* [NaF] da

Figura 3, que mostram um pico próximo à concentração crítica de fluoreto no pH de 6,5 e decaem com o aumento dessa concentração.

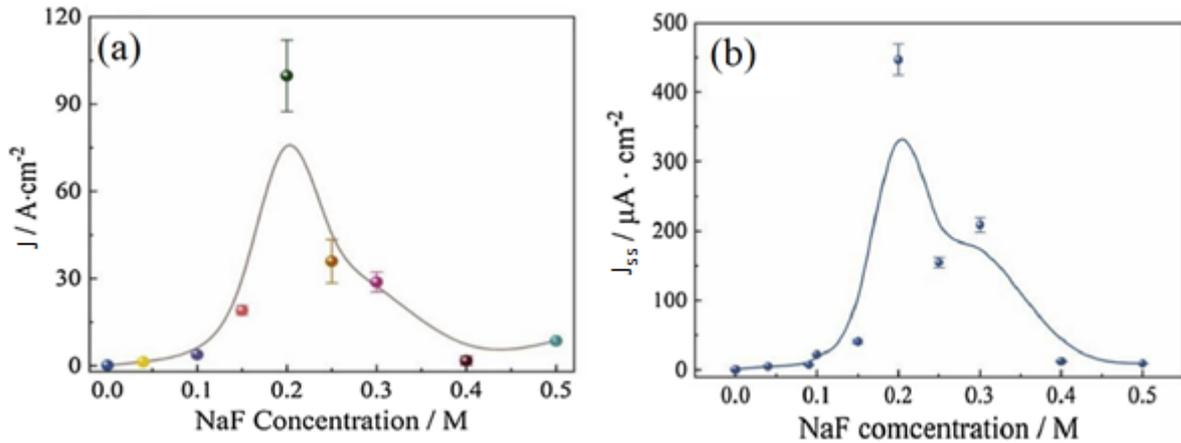
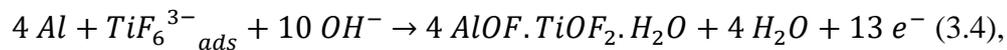


Figura 3. Densidades de corrente de passivação (J) obtidas por Zhang *et al.* para Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de NaF em saliva artificial: (a) ensaios de polarização potencioestática e (b) ensaios de polarização potenciodinâmica. Fonte: (ZHANG, H. *et al.*, 2020)

O estudo comprovou que esse efeito se deve a presença de alumínio nas fases α que reage com o complexo TiF_6^{3-} formado na primeira etapa do mecanismo de dissolução dos filmes de TiO_2 , formando um filme de repassivação com a relação estequiométrica $AlOF \cdot TiOF_2 \cdot H_2O$. A Equação (3.4) apresenta a reação de formação desse filme passivo. (ZHANG, H. *et al.*, 2020)



em que o subscrito *ads* indica que o complexo está adsorvido na superfície do filme de óxidos.

Considerando a aplicação odontológica, o efeito dos íons fluoreto ganha extrema importância, uma vez que tratamentos com fluoreto são amplamente utilizados na prevenção e tratamento de cáries e a espécie está presente na composição da maioria das pastas dentárias e outros produtos de higiene bucal. Os produtos presentes no mercado contêm entre 1000 ppm F^- e 10000 ppm F^- em suas composições e possuem um pH variável entre 3,5 e 7,0. Além disso, a espécie F^- também é adicionada à água de várias cidades do mundo e práticas odontológicas de consultório como limpezas e clareamentos também utilizam agentes com altas concentrações de fluoreto. (NAKAGAWA *et al.*, 1999; PRASAD *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2015)

Berbel, *et al.* (2019) mostraram, através de simulações *in vitro*, que as condições relacionadas a inflamações que ocorrem tipicamente em pacientes implantados também afetam diretamente a passivação da liga Ti-6Al-4V. Esse estudo comprovou que o surgimento de espécies de oxigênio reativas formadas durante a inflamação (e simuladas pela adição de H_2O_2), a acidificação do meio e a redução do pO_2 (simulado por testes em condições desaeradas) formam um conjunto de fatores de atuam de forma sinérgica aumentando as correntes de

passivação dos testes de polarização anódica, como mostrado na Figura 4, e reduzindo drasticamente o semicírculo capacitivo observado nos testes de EIS e apresentados na Figura 5, o que pode ser associado a uma diminuição da resistência à polarização e consequente redução da passivação do material. (BERBEL *et al.*, 2019)

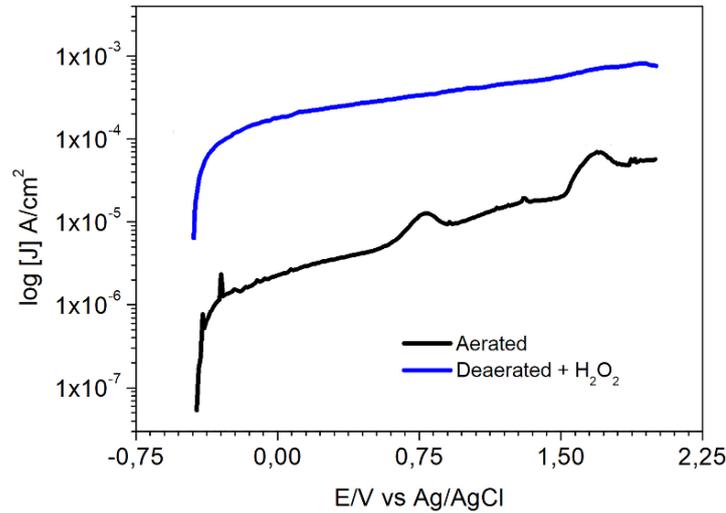


Figura 4. Resultados de polarização anódica obtidos por Berbel *et al.* em PBS (pH = 3,0). PBS puro aerado (em preto) e meio simulando condições de peri-implantitis (em azul). Adaptado de: (BERBEL *et al.*, 2019)

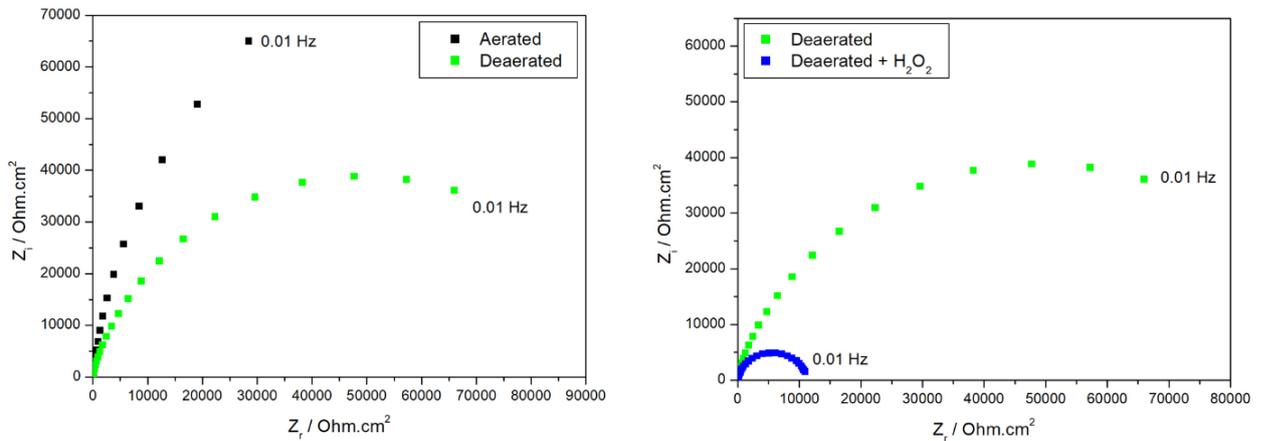


Figura 5. Diagramas de Nyquist obtidos para diferentes condições simuladas por Berbel *et al.* À esquerda, solução aerada de PBS (pH = 3,0) puro (em preto) e o efeito da desaeração da solução (em verde). À direita, efeito da combinação dos fatores (em azul). Fonte: (BERBEL *et al.*, 2019)

Biomateriais são materiais projetados para interagir com sistemas biológicos ou substituir tecidos, órgãos e ossos no corpo humano, estabelecendo as mesmas funções do componente substituído, e. g. implantes, próteses, lentes de contato e órgãos artificiais. (PIRES *et al.*, 2015) No caso de materiais metálicos, aspectos como resistência à corrosão em pH e composição fisiológicos, bioadesão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas favoráveis de acordo com a aplicação desejada são de fundamental importância para possibilidade do seu uso como biomaterial. (BREME; EISENBARTH; BIEHL, 2005)

Dessa forma, ligas de titânio são biomateriais largamente utilizados, sendo o principal material metálico utilizado na área biomédica. Dentre as diversas ligas existentes, a Ti-6Al-4V (ASTM F-136-02a ou Ti grau V) destaca-se, principalmente nas aplicações odontológicas, na fabricação de implantes e próteses dentárias. (BERBEL *et al.*, 2019; LI; XU, 2017; ZOHRABIAN *et al.*, 2015) As principais vantagens na utilização dessas ligas em detrimento a utilização de outros metais são a elevada resistência à corrosão, alta biocompatibilidade com a cavidade oral, baixa condutividade térmica ($22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – cp-Ti), relativa transparência aos raios-X e baixa massa específica ($4,5 \text{ g cm}^{-3}$ – cp-Ti), o que torna o titânio um excelente material para o uso odontológico. (BERBEL *et al.*, 2019; LINDIGKEIT, 2005; PRASAD *et al.*, 2015)

3.2 IMPLANTES DENTÁRIOS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DESEJADAS

Implantes dentários são estruturas metálicas fixadas ao maxilar do paciente em via de substituir a raiz do dente e permitir a fixação de uma prótese dentária. Uma vez que o implante é fixado cirurgicamente ao osso do paciente, a utilização de titânio e suas ligas para a produção dessas peças é extremamente interessante, pois o titânio interage com osteoblastos formando ósseo-integração. (PIER-FRANCESCO *et al.*, 2006)

A Figura 4 apresenta um implante típico para reposição de dentes perdidos. A porção metálica da peça pode ser dividida em duas estruturas principais, a parte inferior constitui o pino de fixação que é cirurgicamente inserido na parte óssea da mandíbula. A esse pino, conecta-se a segunda parte da peça, denominada comumente como *abutment*. O *abutment* funciona como suporte ao qual a prótese dentária é fixada e fica em contato direto com a gengiva e a mucosa oral. (ZOHRABIAN *et al.*, 2015)

Diversas complicações podem ocorrer após a aplicação do implante causando inflamações, dores e desconforto no paciente implantado e podendo evoluir para casos em que a remoção do implante se faz necessária. As falhas em implantes dentários podem ser classificadas como precoces, que estão associadas ao processo de ósseo-integração, e tardias, que são complicações que ocorrem após o processo de ósseo-integração ser concluído. (SAKKA; BAROUDI; NASSANI, 2012)

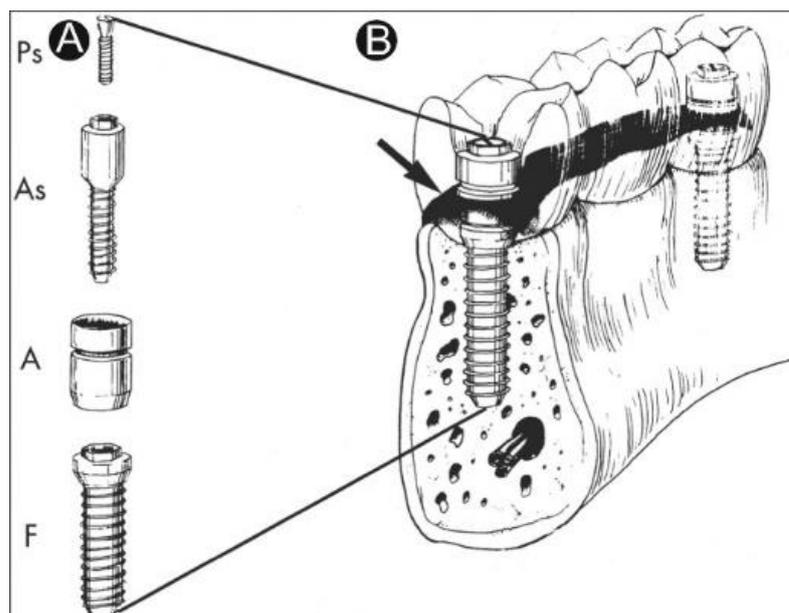


Figura 6. Esquemática mostrando o posicionamento do implante na mandíbula e as diferentes partes da porção metálica. Fonte: (ZOHRAIAN *et al.*, 2015)

A ósseo-integração é definida como a união estável e funcional entre o implante e o osso do paciente implantado. A efetividade dessa ligação depende da capacidade de células ósseas interagirem e crescerem na superfície do implante. Características da superfície do biomaterial atuam diretamente no sucesso do processo de ósseo-integração. Superfícies porosas com diâmetro de poro entre 300 μm e 500 μm favorecem a interação das células com o implante. Da mesma forma, parâmetros como rugosidade e hidrofobicidade da superfície são cruciais para o sucesso do processo de ósseo-integração. (COYAC *et al.*, 2020; MARQUES *et al.*, 2020; PRASAD *et al.*, 2015)

Considerando as falhas tardias, a *peri-implantitis*, que é a inflamação dos tecidos da mucosa em torno do implante, é um problema muitas vezes observado e que pode levar à perda óssea, causando a necessidade da remoção do implante. Esse tipo de inflamação está associado com a exposição do implante ao microbioma da cavidade oral, levando a formação de biofilmes na superfície do *abutment* e causando a infecção bacteriana. Dessa forma, o retardamento da velocidade de formação dos biofilmes sobre a superfície do implante é fundamental para o seu sucesso e longa vida-útil. Dentre as cepas bacterianas reportadas como causadoras de *peri-implantitis*, estão: *Porphyromonas gingivalis*, *Actinobacillus actinomycetemcomitans* e *Prevotella intermedia*. (ELTER *et al.*, 2008; PIER-FRANCESCO *et al.*, 2006; SAKKA; BAROUDI; NASSANI, 2012)

A formação de biofilmes depende de sua adesão à superfície do material. Diversos trabalhos demonstram que essa adesão e, conseqüentemente, a efetividade no crescimento do

biofilme é dependente de parâmetros físico-químicos de superfície, como hidrofobicidade, rugosidade, energia livre e coeficiente de atrito do material, sendo que, quanto menor a rugosidade e a energia da superfície, menor a aderência dos biofilmes sobre a mesma. (GRÖSSNER-SCHREIBER *et al.*, 2001; ISHIHARA *et al.*, 2006; PIER-FRANCESCO *et al.*, 2006)

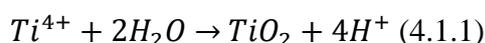
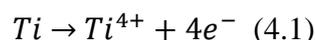
Portanto, uma vez que os parâmetros de superfície definem aspectos importantes para a estabilidade e sucesso da aplicação do implante, métodos de modificação superficial de titânio são largamente estudados para obter implantes com maiores taxas de sucesso nos processos de ósseo-integração e estabilização.

4 PRINCIPAIS MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS UTILIZADAS EM IMPLANTES DENTÁRIOS

4.1 MICROESTRUTURAÇÃO POR ANODIZAÇÃO

Anodização é o processo eletroquímico de crescimento de óxidos na superfície de um metal pela aplicação de um potencial DC definido utilizando um eletrólito adequado. Para tanto, utiliza-se comumente um contra-eletródo de platina ou grafite conectado ao cátodo (-) de uma célula eletrolítica cujo ânodo (+) é conectado na peça que será anodizada. (ÍZMIR; ERCAN, 2019)

No caso do titânio e suas ligas, a aplicação do potencial conduz a oxidação do titânio metálico gerando o íon Ti^{4+} , como elucidado na Reação (4.1). Em sequência a essa oxidação, o íon Ti^{4+} reage com a água presente no meio eletrolítico, Equação (4.1.1) crescendo a camada de óxidos na superfície do material. (MAHSHID *et al.*, 2010)



O ajuste de parâmetros como potencial aplicado e tempo de aplicação, assim como a escolha do eletrólito, permitem produzir o crescimento de filmes de óxido nanoestruturado na superfície do metal. Diferentes estruturas foram obtidas em diversos estudos variando esses parâmetros, no entanto o crescimento de nanotubos ganha notoriedade dentre os trabalhos. Esse tipo de modificação cria uma superfície porosa, o que leva a um aumento da atividade e adesão celular na superfície do material, facilitando a ósseo-integração. (AL-SWAYIH, 2016; FILOVA *et al.*, 2015; SERIKOV; IBRAYEV; GLADKOVA, 2015) A Figura 7 mostra imagens de MEV da superfície obtida por Serikov, *et al.* aplicando 50 V e utilizando um eletrólito contendo 0,5%(v/v) de NH_4F e 3%(v/v) de H_2O em etilenoglicol. (SERIKOV; IBRAYEV; GLADKOVA, 2015)

Diferentes eletrólitos foram propostos para a anodização e formação de nanotubos sobre a superfície das ligas de titânio. Destaca-se, no entanto, a ampla utilização de reagentes que possuam fluoreto na composição. (AL-SWAYIH, 2016; FATICHI *et al.*, 2019; MONETTA *et al.*, 2017; SERIKOV; IBRAYEV; GLADKOVA, 2015) Como mostrado no capítulo anterior, o fluoreto reage com o óxido de titânio, levando a solubilização (vide Equação 3.2). Por conta dessas reações é possível obter a porosidade desejada no processo de nanoestruturação através

da competição entre o crescimento da camada de óxidos gerado pela aplicação do campo elétrico e a formação do complexo TiF_6^{2-} gerada pela presença de fluoretos. (İZMIR; ERCAN, 2019; SAJI; CHOE; BRANTLEY, 2009)

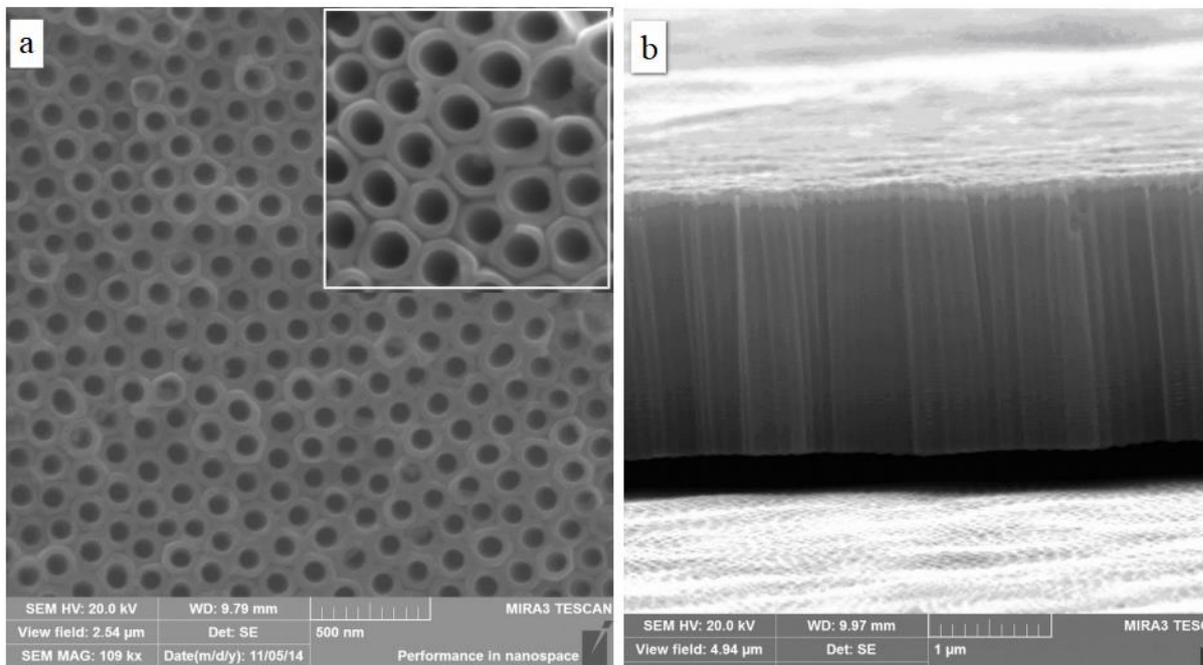


Figura 7. (a) Imagem de MEV da superfície de cp-Ti anodizada coberta por nanotubos de TiO_2 ; (b) imagem de MEV do corte transversal. Fonte: (SERIKOV; IBRAYEV; GLADKOVA, 2015)

Filova, *et al.* (2015) mostraram que a variação do potencial aplicado na anodização de Ti-6Al-4V em eletrólito contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} e 0,2%(m/m) de NH_4F conduz a variação do diâmetro dos poros e da espessura do filme formado, sendo que os dois parâmetros citados aumentam com o aumento do potencial na faixa estudada (de 10 V a 30 V). O estudo também mostrou, através de análises de XPS, que apesar da composição dos filmes formados ser majoritariamente formada por TiO_2 , o processo também leva a formação de Al_2O_3 e V_2O_5 . A concentração de alumínio na superfície do filme formado é maior do que a concentração nominal da liga (12%(m/m) nos filmes e 4%(m/m) no *bulk*) enquanto a concentração de vanádio se mantém inalterada. (FILOVA *et al.*, 2015)

Além dos benefícios que o processo de anodização agrega na ósseo-integração dos implantes, o ancoramento de nanopartículas metálicas como Ag, Au e Zn no interior dos nanotubos tem ganhado foco na área biomédica como forma de produzir superfícies antibacterianas capazes de prevenir *peri-implantitis*. (İZMIR; ERCAN, 2019; ULFAH *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2020)

4.2 DEPOSIÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO

Fosfatos de cálcio, genericamente chamados de apatitas (CaP), têm sido utilizados como revestimentos em implantes dentários e ortopédicos devido à similaridade de sua composição química com a composição óssea, o que gera aumento de biocompatibilidade. Além disso, ocorre uma saturação sanguínea local nas superfícies contendo CaPs, o que induz uma maior precipitação de apatitas biológicas (componentes do tecido ósseo) na superfície do implante, facilitando a ósseo-integração. (MUGEIREN *et al.*, 2019; RASOULI; BARHOUM; ULUDAG, 2018)

Dentre as diversas apatitas existentes, a hidroxiapatita (HA) ganha destaque. Essa apatita, de fórmula molecular $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, possui características químicas bastante parecidas com as características dos tecidos ósseos e por isso desperta interesse na aplicação biomédica. Cristais de HA pura, no entanto, jamais são encontrados em tecidos humanos. (DOROZHKIN, 2016)

Comumente, a deposição de CaPs é realizada sobre uma superfície previamente anodizada, a fim de carregar os poros dos nanotubos de TiO_2 com o filme de CaP. (LIU *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2020)

Existem variados métodos para deposição de CaPs, dentre eles estão deposições físicas de vapor (PVD) e suas variantes, *plasma spraying*, deposição eletroforética (EPD), eletrodeposição ou deposição catódica (ECD), deposição via sol-gel e deposições biomiméticas. (DOROZHKIN, 2015) A deposição por *plasma spraying* é a mais utilizada enquanto a deposição biomimética a partir de soluções que simulam fluidos corpóreos tem se mostrado promissora para produção de CaPs com composição e estrutura próxima a das apatitas precipitadas biologicamente. (FAN *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2009; MUGEIREN *et al.*, 2019)

A Figura 8 mostra o esquema de deposição de filmes por *plasma spraying*. Para deposição, uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo e o ânodo do arco de plasma pelo qual ocorre a passagem de um gás precursor de plasma, e. g. Ar, N_2 , He e H_2 . A diferença de potencial aplicada ioniza o gás precursor gerando plasma com temperaturas superiores a 20000 K. O plasma gerado é ejetado em direção à superfície do substrato a ser recoberto formando uma chama de plasma. No início dessa chama, um alimentador introduz a matéria prima do filme desejado, misturando-a com o plasma. A temperatura do plasma decai com o aumento da distância da chama para o arco, atingindo cerca de 2000 K a 6 cm de distância. Assim, a matéria prima permanece a temperaturas extremamente altas apenas durante frações de segundo, na ordem de 10^{-3} s a 10^{-4} s. A deposição por *plasma spraying* gera um revestimento de múltiplas camadas, o que pode ser observado na Figura 9 que traz a imagem de MEV da

superfície do filme de CaP depositado por Wang, *et al.* (2006) sobre Ti-6Al-4V. (DOROZHKIN, 2015; WANG, H. *et al.*, 2006; WANG, M., 2010)

Wang, *et al.* (2006) observaram, em estudo *in vivo*, que a formação de filmes de HA por *plasma spraying* sobre Ti-6Al-4V foi capaz de acelerar a mineralização óssea sobre a superfície do implante em cães quando comparado com amostras não tratadas. (WANG, H. *et al.*, 2006)

Apesar dos resultados favoráveis para os primeiros estágios de ósseo-integração, implantes modificados com CaP por *plasma spraying* também foram associados a falhas na interface titânio/CaP devido a delaminação do filme que pode levar ao afrouxamento do implante mesmo que a integração do osso com o revestimento seja satisfatória. (LE GUÉHENNEC *et al.*, 2007)

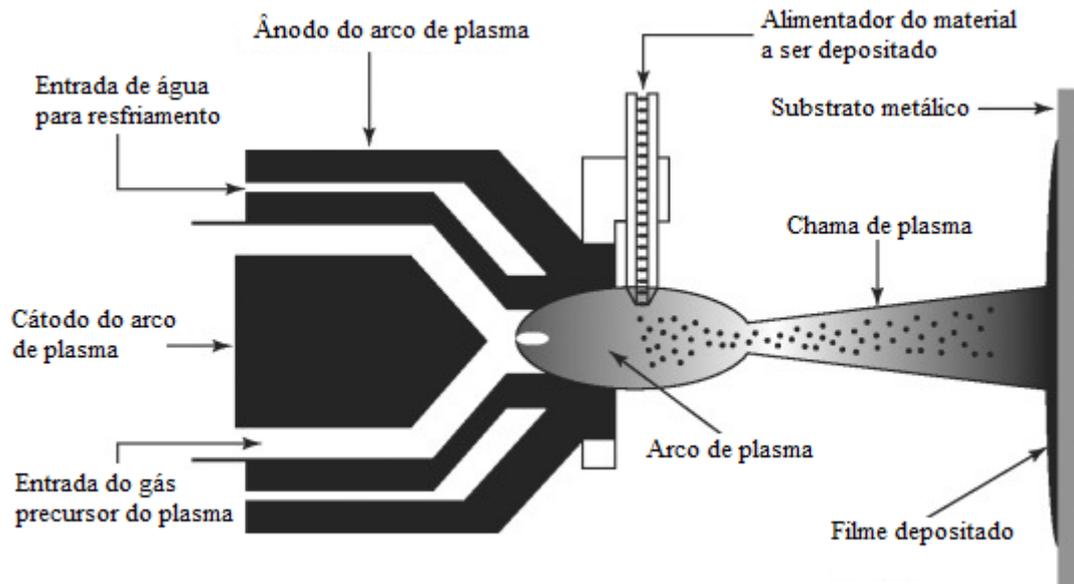


Figura 8. Representação esquemática da instrumentação para fabricação de filmes por *plasma spraying*. Adaptado de: (WANG, M., 2010)

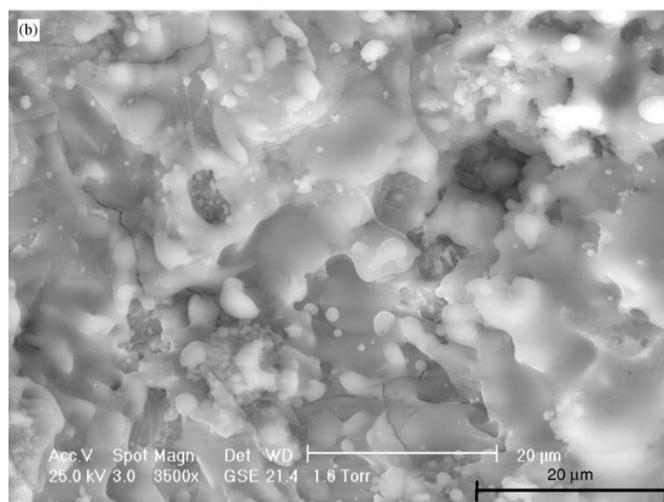


Figura 9. MEV da superfície do *coating* obtido por Wang, *et al.* através de deposição por *plasma spraying*. Fonte: (WANG, H. *et al.*, 2006)

A deposição biomimética de CaP é capaz de produzir estruturas similares a do tecido biológico a partir de um meio que simule as condições biológicas. Para tanto, o substrato a ser revestido é imerso em solução que simule fluidos corpóreos, genericamente denominadas como SBF (sigla inglesa para “fluido corpóreo simulado”). A imersão conduz a nucleação natural de apatitas sobre a superfície do substrato, seguindo mecanismos parecidos com os que ocorrem no processo de formação óssea. Esse processo é lento e geralmente é precedido de tratamento alcalino que induz a nucleação do CaP na superfície. (DOROZHKIN, 2015; LIU *et al.*, 2017; MUGEIREN *et al.*, 2019)

4.3 REVESTIMENTOS DE NITRETO DE TITÂNIO

Revestimentos cerâmicos com base em nitretos de titânio (TiN) têm sido utilizados como forma de melhorar a resistência ao desgaste e a dureza dos implantes. (JABBARI *et al.*, 2012) Estudos *in vitro* mostraram ainda propriedades antibacterianas, diminuindo a adesão de colônias na superfície modificada, e pequenas melhoras na biocompatibilidade do material quando comparado com superfícies de titânio não revestidas. (ANNUNZIATA *et al.*, 2011; GROESSNER-SCHREIBER *et al.*, 2003) Gopkalo, *et al.*, (2011) mostraram que a deposição de filmes de TiN aumenta a resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V em cerca de 3 vezes. Enquanto Hendry e Pilliar, (2001) comprovaram que nitretos de titânio também atuam aumentando a resistência das ligas de titânio contra corrosão por atrito. (GOPKALO; RUTKOVSKYY, 2011; HENDRY; PILLIAR, 2001)

O método comum para produção desses revestimentos é a deposição física de vapor (PVD) que consiste na vaporização da matéria-prima do revestimento em uma câmara de vácuo seguida de condensação sobre o substrato. A vaporização pode ser dar por evaporação térmica ou por *sputtering*. Para a deposição dos filmes de TiN utiliza-se como matéria-prima Ti metálico com elevado grau de pureza e N₂. (JABBARI *et al.*, 2012; SCHULZ *et al.*, 1997)

4.4 FILMES DE DLC

DLC, da sigla inglesa *Diamond-like Carbon* (carbono tipo diamante), designa uma classe de materiais baseados em carbono amorfo. Esses materiais podem conter carbono hibridizado em sp² (tipo grafítico) e sp³ (tipo diamante), além de poder conter ou não hidrogênio na estrutura, como pode ser observado no diagrama de fases da Figura 3. (ROBERTSON, 2002) Por apresentar hibridização do tipo sp³, muitas das propriedades do DLC se assemelham com as do diamante e do diamante-CVD, como dureza, que varia de 10 GPa a 80 GPa, de acordo com a proporção de C sp³ – a dureza do diamante, puramente sp³, é de 100 GPa. Muitas das

propriedades mecânicas desse tipo de filme podem ser controladas ajustando a razão entre a quantidade de $C\ sp^3$ e $C\ sp^2$. Os filmes de DLC também apresentam inércia química e eletroquímica. Além disso, relatou-se biocompatibilidade do material em uma série de estudos que utilizam esses filmes para melhorar as propriedades mecânicas, de resistência ao desgaste e anticorrosivas de próteses e outras estruturas bioativas. Quando comparado ao diamante CVD, o custo de produção de filmes de DLC é inferior, o que atrai o interesse na utilização desse tipo de material. (CAPOTE *et al.*, 2016; LOVE *et al.*, 2013; OZKOMUR; ERBIL; AKOVA, 2013; ROBERTSON, 2002)

A produção de filmes híbridos de DLC com nano-partículas ou espécies ligadas à estrutura do filme tem sido relatada como forma de agregar e aprimorar as propriedades dessas camadas. (BOUABIBSA *et al.*, 2018; JO *et al.*, 2018; WANG, J. *et al.*, 2017)

Estudos comprovaram que os filmes de DLC possuem atividade antimicrobiana, reduzindo a formação de colônias na superfície para diferentes cepas de bactérias. (MARCIANO *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2008) Relatou-se também que filmes de DLC dopados com flúor (F-DLC) apresentam alta estabilidade térmica, coeficiente de atrito menor do que o coeficiente do DLC puro. Além disso estudos biológicos também mostraram atividade bactericida para esses filmes. (ISHIHARA *et al.*, 2006; NOBILI; GUGLIELMINI, 2013; WANG, J. *et al.*, 2017)

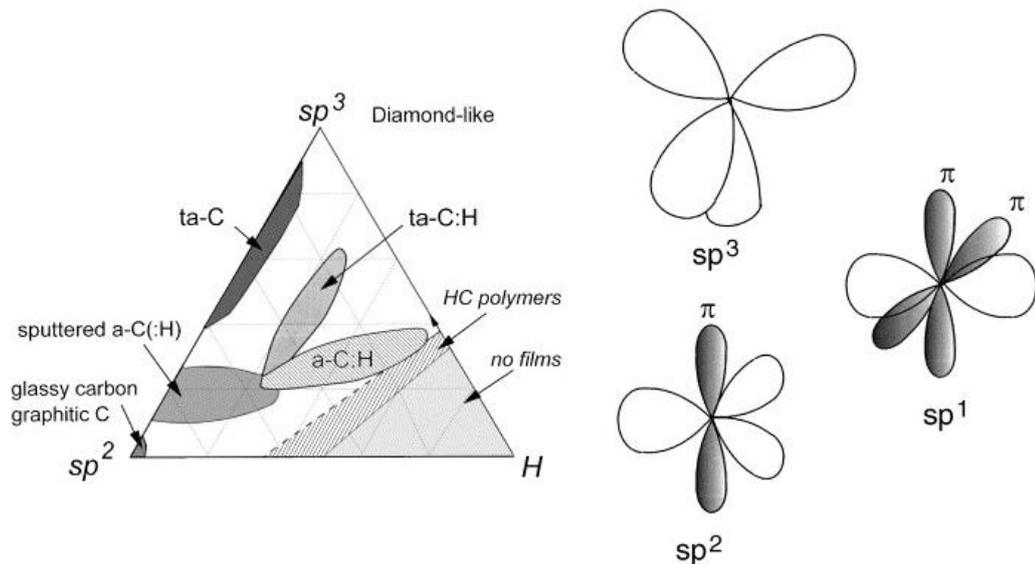


Figura 10. Diagrama ternário dos diferentes tipos de DLC e representações espaciais dos orbitais hibridizados. Adaptado de: Robertson, 2002.

As propriedades dos filmes de DLC estão diretamente relacionados com o processo de deposição e os parâmetros utilizados no crescimento dessas camadas. Diversos métodos para deposição dos filmes foram relatados, incluindo deposições químicas de vapor (CVD),

eletrodeposições a partir de eletrólitos orgânicos, métodos de *sputtering* e deposições físicas de vapor (PVD). (FALCADE *et al.*, 2012; LUGO *et al.*, 2017; ROBERTSON, 2002)

Dentre as diferentes técnicas, o PECVD, sigla inglesa para *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (em tradução livre: deposição química de vapor assistida por plasma melhorado), apresenta-se como uma alternativa interessante para a produção de filmes de DLC. A técnica consiste na aplicação de rádio frequência entre dois eletrodos imersos em uma atmosfera de baixa pressão contendo o gás precursor, que será ionizado, e um gás inerte responsável pela formação do plasma. Os eletrodos possuem uma razão elevada entre as suas áreas superficiais, sendo o substrato acoplado ao eletrodo de menor área e o de maior área atuando como terra. O campo aplicado é responsável pela formação do plasma entre os eletrodos e consequente ionização do gás precursor. Pela diferença das áreas, que gera uma ddp entre os eletrodos, os íons gerados pela ionização do gás precursor são depositados sobre a superfície do substrato formando o filme desejado. (ROBERTSON, 2002)

Para produção de filmes de DLC, utiliza-se uma atmosfera de metano ou acetileno como gás precursor e um gás inerte, geralmente argônio. Parâmetros como a proporção entre o gás de precursor e gás inerte, a tensão aplicada e os tempos de deposição devem ser ajustados para aprimorar as taxas de crescimento e a composição do filme produzido. (CAPOTE *et al.*, 2016; LUGO *et al.*, 2017)

A técnica de PECVD também permite a produção de filmes híbridos, com a adição de nano partículas ou hetero-átomos inseridos na estrutura do filme de DLC, utilizando diferentes gases precursores e outras modificações no processo. Dessa forma é possível agregar novas propriedades aos filmes. (MARCIANO *et al.*, 2009, 2010; MUTHURAJA *et al.*, 2019; STACH *et al.*, 2019)

5 ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM MEIOS BIOLÓGICOS SIMULADOS

Uma vez que a composição real da saliva natural é extremamente complexa e varia durante o dia para um mesmo indivíduo, é impossível produzir uma réplica artificial perfeita para saliva. Dessa forma, qualquer tentativa de formular uma solução para testes *in vitro* é baseada em composições médias projetadas para padronizar o procedimento do teste. Existem pelo menos 60 formulações diferentes propostas para simulação de saliva, dentre essas, percebe-se que, nos estudos de corrosão, as soluções de Fusayama, Ringer e Hank são as mais utilizadas. (ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006; GAL; FOVET; ADIB-YADZI, 2001; ROBIN; MEIRELIS, 2007; SOUTO; LAZ; REIS, 2003; ZHANG, H. *et al.*, 2020) As formulações das três soluções citadas acima estão apresentadas na Tabela 1 e foram utilizadas na grande maioria dos trabalhos que serão discutidos na sequência desse capítulo.

Tabela 1. Composição de diferentes soluções utilizadas como saliva artificial em estudos de corrosão *in vitro*.

Ringer ^a		Fusayama ^b		Hank ^c	
Componente	Concentração (g L ⁻¹)	Componente	Concentração (g L ⁻¹)	Componente	Concentração (mol L ⁻¹)
NaCl	6,800	NaCl	4,000	NaCl	0,1369
CaCl ₂	0,200	KCl	0,400	KCl	0,0054
KCl	0,400	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,795	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,0008
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,205	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0,690	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,0013
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0,144	Na ₂ S ₉ ·H ₂ O	0,005	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0,0003
NaHCO ₃	1,000	Carbamida	1,000	KH ₂ PO ₄	0,0004
Glicose	1,000	-	-	C ₆ H ₁₂ O ₆ H ₂ O	0,0050
-	-	-	-	Vermelho de Fenol 1%	0,0071

^a(VASILESCU *et al.*, 2011) ^b(ZHANG, H. *et al.*, 2020) ^c(ASSIS; WOLYNEC; COSTA, 2006)

Yu, *et al.* (2009) estudaram o comportamento eletroquímico de cp-Ti anodizado para formação de nanotubos de TiO₂ utilizando imersões em solução de Hank com pH = 7,4 a 37 °C. Nesse trabalho, os autores relatam um aumento de cerca de 100 mV para valores mais

positivos de OCP na presença dos nanotubos de TiO₂ em comparação com amostras que não passaram por anodização, saltando de -397 (± 20 mV_{Ag/AgCl}) no controle, para -277 (± 11 mV_{Ag/AgCl}) nas amostras anodizadas. Os resultados de EIS obtidos pelos autores possibilitaram a análise por circuitos equivalentes, ajustando o circuito (a) da Figura 11 para as amostras anodizadas, obtendo valores de resistência da camada barreira (R_b) superiores aos valores obtidos para amostra não tratada, ajustada com o circuito (b) da Figura 11. A comparação dos valores de densidade de corrente passiva (J_{pass.}), densidade de corrente de corrosão (J_{corr.}) e potencial de rompimento do filme passivo (E_{romp. pass.}), obtidos em testes de polarização potenciodinâmica e apresentados na Tabela 2, também indicam um aumento na capacidade de passivação do material gerado pela anodização. (YU *et al.*, 2009)

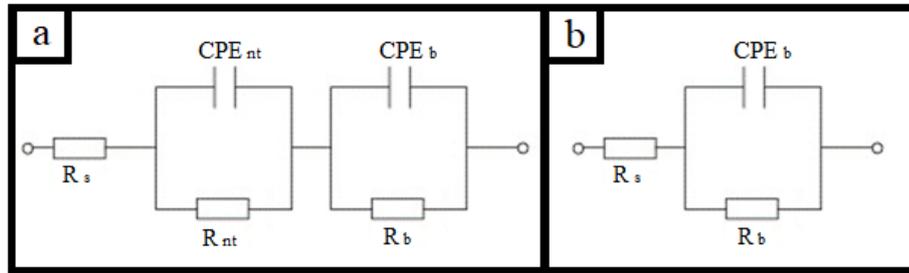


Figura 11. EECs utilizados por Yu, *et al.* para ajustar os dados de EIS de (a) cp-Ti anodizado e (b) cp-Ti não tratado em solução de Hank a 37 °C. Adaptado de: (YU *et al.*, 2009)

Tabela 2. Resultados obtidos por Yu, *et al.* para testes de polarização potenciodinâmica em solução de Hank a 37 °C. Adaptado de: (YU *et al.*, 2009)

	J _{pass.} (nA cm ⁻²)	J _{corr.} (nA cm ⁻²)	E _{romp. pass.} (mV _{Ag/AgCl})
cp-Ti não anodizado	6785 (± 456)	116 (± 12)	1110 (± 72)
cp-Ti anodizado	5006 (± 361)	77 (± 18)	1603 (± 47)

Ainda estudando o comportamento de cp-Ti anodizado em solução de Hank, Indira, *et al.* (2013) observaram que a resistência à corrosão das amostras anodizadas e imersas durante 7 dias, é superior a resistência das amostras não tratadas imersas por apenas 1 hora, o que é evidenciado pelos valores mais positivos de E_{corr.} e pelos menores valores de J_{corr.} obtidos nas polarizações potenciodinâmicas. Além disso, após 7 dias de imersão a resistência à polarização, R_p, das amostras anodizadas saltou de 20,40 kΩ cm⁻² (imersão de 1 hora) para 67,93 kΩ cm⁻². Resultados de EIS mostraram três constantes de tempo para amostras anodizadas imersas por sete dias enquanto as amostras imersas por 1 hora concordam com os resultados obtidos por Yu, *et al.* (2009) com apenas duas constantes de tempo, relativas a camada barreira e a camada porosa. Análises de DRX da superfície após os 7 dias de imersão comprovaram que o aumento

da resistência à polarização e o surgimento da terceira constante de tempo estão associados com a precipitação biomimética de CaP sobre a superfície porosa, uma vez que a solução de Hank é um simulador de fluido corporal contendo fosfatos e cálcio. (Vide seção 4.2 do capítulo anterior e Tabela 1) (INDIRA; MUDALI; RAJENDRAN, 2013)

Singh, *et al.* (2013) realizaram testes de polarização e EIS de amostras de cp-Ti anodizadas imersas em solução de Ringer por 1 hora. Os resultados mostraram uma maior passivação das amostras anodizadas em comparação com as não tratadas, revelando um comportamento similar aos apresentados em solução de Hank pelos estudos anteriormente citados. (SINGH *et al.*, 2013) Em estudo conduzido por Alves, *et al.* (2017) amostras anodizadas imersas em solução de Fusayama Mayer (pH = 5,5) mostraram um aumento nos valores de OCP de aproximadamente 150 mV em relação a amostras não tratadas, comportamento similar ao observado por Yu, *et al.* (2009) na solução de Hank. (ALVES *et al.*, 2017)

O evidente aumento da passivação em salivas artificiais observado nesses trabalhos pode ser explicado pelo aumento da espessura dos filmes de óxido gerado pelo processo de anodização. Em todos os casos a resistência à corrosão foi atribuída a uma camada barreira que precede a camada nanoporosa obtida na anodização. (INDIRA; MUDALI; RAJENDRAN, 2013; SINGH *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2009) Contudo, não foram encontrados estudos do comportamento frente à corrosão de titânio anodizado em meios notoriamente agressivos para corrosão de titânio, como ambientes contendo fluoreto. No entanto, uma vez que a composição química dos filmes de óxido produzidos por anodização é basicamente igual à dos filmes formados espontaneamente na superfície das ligas, é esperado que a anodização não gere mudanças significativas no comportamento do material frente a corrosão em meios contendo fluoretos.

Ao imergir amostras de Ti-6Al-4V anodizado e recoberto com hidroxiapatita (HA) por 1 hora em solução de Fusayama Mayer, Benea, *et al.* (2014) obtiveram um deslocamento de 47 mV para valores positivos de OCP em comparação com amostras não tratadas. Os resultados das polarizações potenciodinâmicas apresentados no mesmo trabalho indicam um aumento na passivação das amostras revestidas com HA traduzido por regimes passivos com menores densidade de corrente em comparação com a liga não tratada. Por fim, os resultados de EIS obtidos pelos autores também contribuem para afirmação de que a deposição de HA confere uma pequena melhora na resistência à corrosão da liga. No entanto, apesar da melhora, a resistência à polarização das amostras tratadas é da mesma ordem de grandeza da resistência da

liga não tratada, o que confirma que, em ambos os casos, a responsável por essa resistência é a camada compacta de óxidos de titânio formada na superfície metálica. (BENEA *et al.*, 2014)

Vasilescu, *et al.* (2011) estudaram o comportamento frente a corrosão, em solução de Ringer com pH neutro, de HA depositada sobre a liga de titânio Ti-6Al-4V-1Zr. Os resultados de polarização potenciodinâmica mostraram que a deposição dos filmes de HA confere aumento na resistência à polarização ($R_p = 572,71 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para amostra revestida com HA e $R_p = 219,36 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para a amostra não tratada, logo após a imersão na solução de Ringer) e diminuição da densidade de corrente de corrosão ($J_{\text{corr}} = 0,020 \mu\text{A cm}^{-2}$ para amostra revestida com HA e $J_{\text{corr}} = 0,071 \mu\text{A cm}^{-2}$ para amostra sem tratamento) indicando um aumento da resistência à corrosão gerado pela deposição da HA. O gráfico de potencial *versus* logaritmo da densidade de corrente obtido pelos autores na polarização da amostra de Ti-6Al-4V-1Zr com HA está apresentado na Figura 12. Nele, existem duas regiões de corrente passiva separadas por uma região ativa relacionada com a evolução de oxigênio na superfície da amostra, o que não ocorre para liga não revestida na faixa de potenciais estudada. Os resultados de EIS mostraram duas constantes de fase para as amostras tratadas, concordando com os resultados de Banea, *et al.* (2014) para Ti-6Al-4V, que indicaram a estrutura porosa dos filmes de HA e a contribuição majoritária da camada compacta de óxidos de titânio para a resistência a corrosão do material. (VASILESCU *et al.*, 2011)

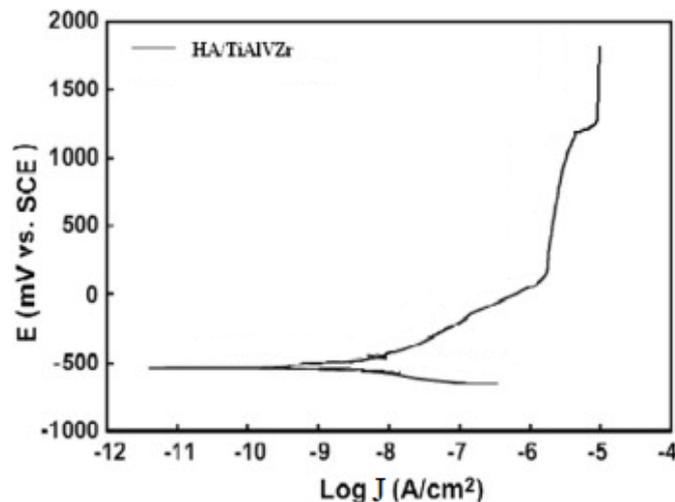


Figura 12. Diagrama de E vs logJ obtido por Vasilescu, *et al.* para amostra de HA depositada sobre Ti-6Al-4V-1Zr. Fonte: (VASILESCU *et al.*, 2011)

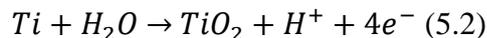
No mesmo trabalho, Vasilescu, *et al.* (2014) observaram um aumento dos parâmetros relacionados à passivação, como resistência à polarização, com o tempo de imersão das amostras em solução de Ringer. Considerando a composição do eletrólito (Tabela 1) e os fatos já mencionados sobre deposições biomiméticas de CaP, esse aumento da passivação está

possivelmente associado a deposição de fosfatos de cálcio na superfície, aumentando a espessura ou selando os poros do filme de hidroxiapatita.

Kwok, *et al.* (2009) realizaram polarizações potenciodinâmicas e avaliaram a evolução do OCP com o tempo após imersão em solução de Hank para vários filmes de HA com diferentes morfologias depositados sobre titânio Ti-6Al-4V. Em todos os casos, as amostras revestidas apresentaram potenciais de circuito aberto mais nobres do que o das amostras não tratadas, além de apresentarem menores densidades de corrente de corrosão. (KWOK *et al.*, 2009)

Em contradição aos resultados apresentados anteriormente, Kumari e Manjumdar (2017) obtiveram valores menores de E_{corr} e maiores densidades de corrente de passivação para amostras revestidas com hidroxiapatita em comparação com as amostras não tratadas (Revestidas: $E_{\text{corr}} = -1,09 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $J_{\text{corr}} = 0,126 \mu\text{A cm}^{-2}$; Não revestidas: $E_{\text{corr}} = -0,60 \text{ V}_{\text{SCE}}$, $J_{\text{corr}} = 0,102 \mu\text{A cm}^{-2}$). Esses resultados foram atribuídos a dissolução ativa da camada de hidroxiapatita formada. (KUMARI; MAJUMDAR, 2017)

Assim como no caso do titânio anodizado, trabalhos avaliando a corrosão de amostras revestidas com filmes em meios que diminuem a passivação natural das ligas de titânio são escassos. No entanto, sabe-se que os filmes de HA sofrem dissolução em meio ácido através da reação da Equação (5.1). Também é notável que falhas na camada passiva que por ventura exponham a superfície metálica do titânio ao meio corrosivo podem conduzir a reação elucidada na Equação (5.2). (ZHANG, Z. *et al.*, 2001)



Como relatado anteriormente, boa parte dos filmes de HA produzidos apresentam porosidade, o que deve permitir a difusão de fluoretos até a camada de óxidos, dissolvendo-a e expondo a superfície metálica e promovendo a reação da Equação (5.2) que por sua vez gera acidificação local conduzindo a dissolução da hidroxiapatita pela Reação (5.1) e permitindo uma maior permeação do eletrólito em um sistema de corrosão autocalítica. Por esse raciocínio, não se espera que filmes porosos de CaP sejam capazes aprimorar a resistência à corrosão das ligas de titânio em meios que contém fluoretos.

No caso dos filmes de TiN, Ravazi, *et al.* (2011) publicaram um artigo de revisão no qual apresentam uma série de trabalhos comprovando a capacidade de filmes de TiN de conferir resistência à corrosão para ligas de titânio em meios industriais, como soluções de HCl e

H₂NO₃. (RAZAVI; GORDANI; MAN, 2011) Mendoza, *et al.* (2018) avaliaram a resistência à corrosão de cp-Ti revestido com TiN por deposição eletroforética. Para tanto, utilizaram-se de imersões em solução aquosa de NaCl 3,5%(m/m). Avaliando os digramas E *versus* J obtidos pelos autores em ensaios de polarização potenciodinâmica, observa-se que a deposição do filme confere resistência à corrosão da liga, traduzida pelo aumento do potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} = 41 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para amostra revestida e $E_{\text{corr}} = - 55 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para amostra nua) e diminuição da densidade de corrente de corrosão obtida por extrapolação das retas de Taffel ($J_{\text{corr}} = 9,4 \text{ nA cm}^{-2}$ no ensaio com revestimento de TiN e $J_{\text{corr}} = 55 \text{ nA cm}^{-2}$ no ensaio controle). (MENDOZA *et al.*, 2018)

No entanto, são poucos os estudos avaliando os efeitos desse tipo de modificação na corrosão de ligas de titânio em meios biológicos simulados. Em um desses trabalhos, Subamian, *et al.* (2011) mostraram, através de polarizações potenciodinâmicas utilizando SBF como eletrólito, um aumento do potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} = -198 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para amostra tratada contra $E_{\text{corr}} = -205 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ para liga nua) e redução da densidade de corrente de corrosão após a deposição de TiN sobre cp-Ti. (SUBRAMANIAN *et al.*, 2011) Em outro estudo, Manhobosco, *et al.* (2011) também avaliaram a performance de filmes de TiN, nesse caso depositados sobre Ti-6Al-4V, contra a corrosão em SBF. Nesse trabalho, os autores também observaram um aumento dos potenciais de corrosão e redução das densidades de corrente em potencias menores que $+0,5 \text{ V}_{\text{SCE}}$. No entanto, como pode ser visto nos diagramas de potencial *versus* densidade de corrente apresentados na Figura 13, a amostra revestida com TiN apresentou um pico anódico em $+1,1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ provavelmente relacionado a oxidação do TiN para TiO₂. Os resultados de EIS apresentados no mesmo trabalho mostram que a deposição de TiN forma uma camada compacta e uniforme o que é evidenciado por ângulos de fase próximos a 90 ° mostrando o comportamento capacitivo dos filmes de TiN nesse meio. Os resultados das amostras revestidas foram ajustados por um circuito equivalente simples do tipo R(RQ), mostrando a presença de uma superfície pouco porosa. Após 23 dias de imersão em SBF, as amostras revestidas continuaram apresentando altas resistências à polarização, superiores inclusive a resistência à polarização da liga nua logo após a imersão, indicando a alta estabilidade e inércia química dos filmes de TiN. (MANHABOSCO *et al.*, 2011)

Resultados obtidos por Tian, *et al.* (2009) para amostras de Ti-6Al-4V revestidas com filmes de TiN e um compósito Ti/TiN e imersas em solução de Hank a 37 °C mostraram um comportamento similar ao encontrado por Manhobosco, *et al.* nos testes em SBF. A partir dos resultados de polarização potenciodinâmica obtidos pelos autores e apresentados na Figura 14,

observa-se um aumento do potencial de corrosão e uma redução das densidades de corrente de corrosão ($E_{\text{corr}} = -154 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e $J_{\text{corr}} = 40 \text{ nA cm}^{-2}$ para amostra revestida com TiN; $E_{\text{corr}} = -156 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e $J_{\text{corr}} = 32,9 \text{ nA cm}^{-2}$ para amostra revestida com Ti/TiN contra $E_{\text{corr}} = -208 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e $J_{\text{corr}} = 219 \text{ nA cm}^{-2}$ para o controle). O digrama de E versus J apresentado na Figura 14 ainda apresenta um potencial de pite para liga Ti-6Al-4V não revestida em aproximadamente $+300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ que foi inibido pela deposição dos filmes. Os resultados de EIS também foram similares aos encontrados por Manhábosco, *et al.* (2011), mostrando um comportamento típico de filmes capacitivos com baixa porosidade. (TIAN; XIE; WANG, 2009)

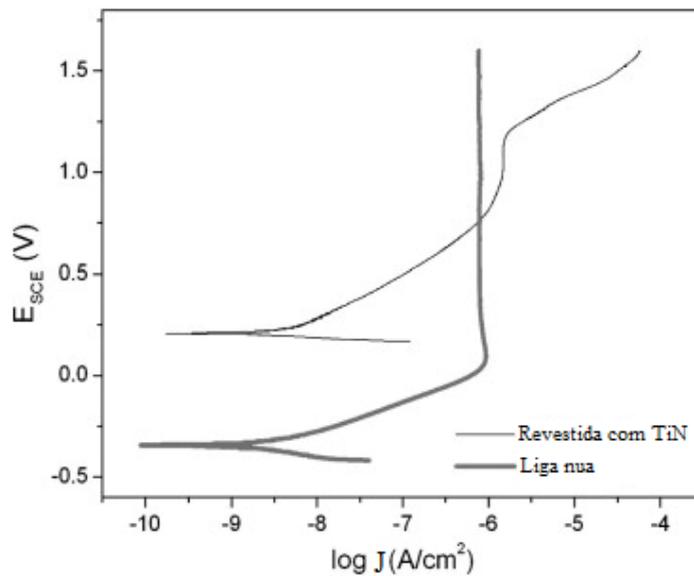


Figura 13. Digrama de potencial (E) versus densidade de corrente (J) obtidos por Manhábosco, *et al.* para amostras de Ti-6Al-4V revestida com TiN e amostra de Ti-6Al-4V não tratada imersas em SBF. Fonte: (MANHABOSCO *et al.*, 2011)

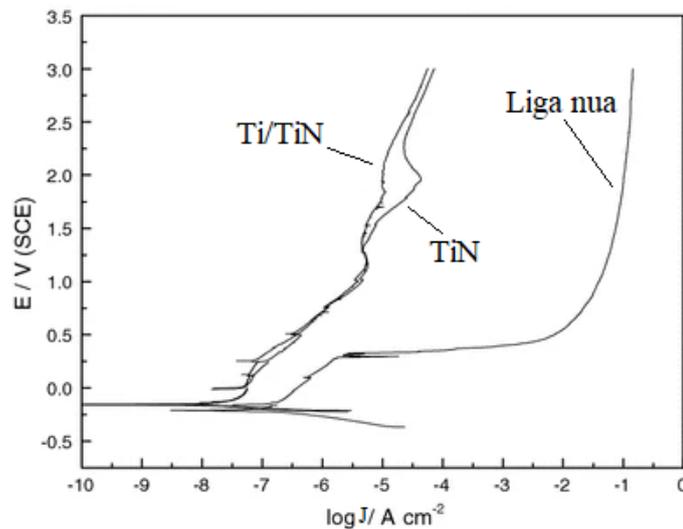
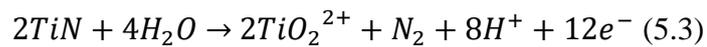


Figura 14. Digrama de potencial (E) versus densidade de corrente (J) obtidos por Tian, *et al.* para amostras de Ti-6Al-4V revestida com TiN, Ti/TiN e amostra de Ti-6Al-4V não tratada imersas em solução de Hank a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Fonte: (TIAN; XIE; WANG, 2009)

Pohrelyuk, *et al.* (2013) realizaram polarizações potenciodinâmicas a 36 °C em solução de Ringer para filmes de TiN depositados sobre Ti-6Al-4V. Os resultados de E_{corr} e J_{corr} obtidos corroboram com os trabalhos anteriores, mostrando que os filmes de nitreto conferem resistência à corrosão para liga. Segundo os autores, no regime anódico da polarização, os nitratos podem reagir com a água do eletrólito, formando o íon titanil (TiO_2^{2+}) e levando a dissolução do filme pela reação da Equação (5.3) o que pode diminuir o caráter protetivo do revestimento. (POHRELYUK *et al.*, 2013)



Novamente, não foram encontrados estudos avaliando a corrosão de titânio recoberto por nitratos na presença de fluoretos. No entanto, a inércia química desses compostos combinada com a possibilidade da formação de filmes compactos e com baixa porosidade, comprovada pelos resultados de EIS discutidos anteriormente, leva a crer que esse tipo de revestimento seja capaz de atuar como camada barreira contra os fluoretos, evitando a reação com a camada de óxidos de titânio (vide capítulo 3) e agregando resistência à corrosão da liga nesses meios. Ainda, diferentemente dos tratamentos discutidos anteriormente, os filmes de TiN se mostraram resistentes à meios fortemente ácidos, como demonstrado na revisão de Razavi, *et al.* (2011).

Uma série de estudos avaliaram o comportamento de ligas de titânio revestidas com DLC através de polarização potenciodinâmica em soluções de NaCl. Esses estudos, demonstraram que os filmes conferem proteção contra a corrosão da liga nesses meios, reduzindo as densidades de corrente de corrosão e deslocando os potenciais de corrosão para valores mais positivos. (DALIBÓN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2005; OLIVEIRA; VIEIRA; MASSI, 2003; ZHANG, T. F. *et al.*, 2015)

Uzumaki, *et al.* (2006) estudaram o comportamento da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com DLC frente a corrosão em solução de Hank. Os resultados de polarização potenciodinâmica mostraram um deslocamento de 102 mV para potenciais de corrosão mais nobres nas amostras revestidas em comparação com a liga nua, além da redução da densidade de corrente de corrosão ($J_{\text{corr}} = 0,52 \mu\text{A cm}^{-2}$ para amostra com DLC contra $J_{\text{corr}} = 0,68 \mu\text{A cm}^{-2}$ para amostra não revestida). Nos testes de EIS, as amostras revestidas apresentaram valores superiores para o módulo de impedância e ângulo de fase, comprovando o aumento resistência à corrosão conferido pelos filmes. (UZUMAKI *et al.*, 2006)

Manhabosco, *et al.* (2013) avaliaram, através de testes de EIS, o comportamento de filmes de DLC eletrodepositados sobre Ti-6Al-4V a partir de dois eletrólitos diferentes,

dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (ACT), e imersos em PBS. Para imersões de 1 hora, os autores observaram um comportamento similar tanto para as amostras com os filmes de DLC quanto para a amostra não revestida. Nessas condições, todos os dados puderam ser ajustados por um circuito equivalente simples do tipo $R_s(R_{ct}Q)$, onde Q representa um elemento de fase constante (CPE), R_s representa a resistência da solução de PBS e R_{ct} representa a resistência à transferência de carga da amostra. A Figura 15(a) apresenta os diagramas de Bode para essas imersões. Os valores de capacitância da CPE obtidos pelo ajuste do EEC foram próximos para todas as amostras ($0,20 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ para a amostra não revestida e para revestida a partir de DMF e $0,18 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ para amostras com DLC produzido a partir de ACT). As amostras revestidas ainda apresentaram valores superiores para resistência à transferência de carga, R_{ct} ($16620 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para revestimento produzido com ACT, $8670 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para o revestimento produzido a partir de DMF e $3790 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para liga não revestida). No entanto, aumentando os tempos de imersão para 7 dias, observou-se o surgimento de uma segunda constante de tempo para a amostra nua e para a amostra revestida com DLC a partir de DMF, enquanto a amostra com DLC produzido a partir de ACT continuou apresentando apenas uma constante de tempo, como pode ser observado nos diagramas de Bode da Figura 15(b). Esse comportamento está relacionado com o surgimento de poros e defeitos no filme de óxidos da liga nua e no filme de DLC produzido com DMF, permitindo a difusão de eletrólito por essa camada e diminuindo o seu efeito como barreira protetora. Dessa forma, os resultados obtidos por Manhabosco, *et al.* mostram a influência da fonte de carbono na capacidade protetiva dos filmes de DLC fabricados por eletrodeposição. A menor resistência à corrosão conferida pela eletrodeposição com DMF em relação aos filmes produzidos com ACT está relacionada com a presença de falhas e trincas geradas nos processos de crescimento dos filmes. (MANHABOSCO *et al.*, 2013)

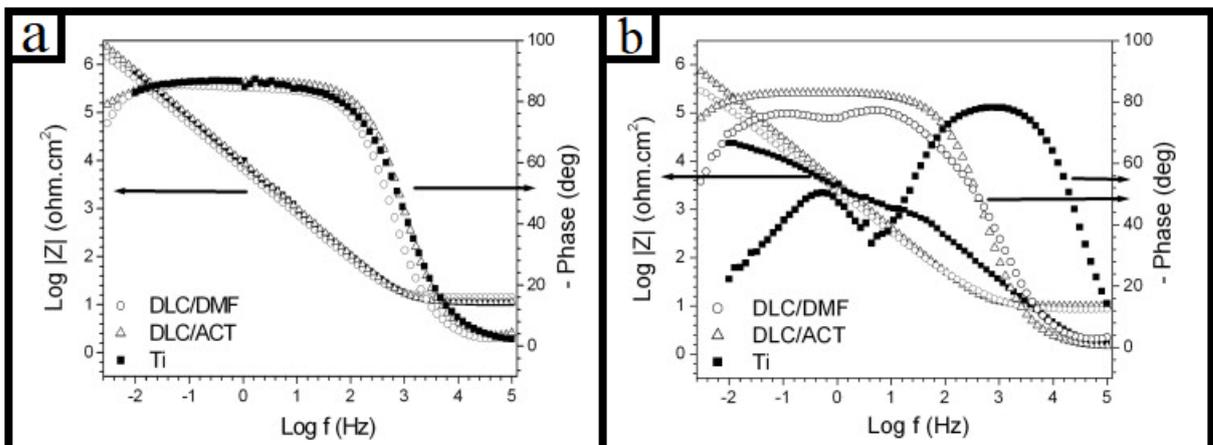


Figura 15. Diagramas de Bode para ângulo de fase e módulo de impedância obtidos por Manhabosco, *et al.* para imersão de Ti-6Al-4V revestidas com DLC em PBS por (a) 1 hora e (b) 7 dias. Fonte: (MANHABOSCO *et al.*, 2013)

Mazare, *et al.* (2018) avaliaram a resistência à corrosão de filmes de DLC dopados com prata (Ag-DLC) depositados sobre cp-Ti. Os resultados de EIS obtidos em imersão em PBS apresentaram valores superiores para resistência à polarização na presença dos filmes em comparação com os valores obtidos para a amostra não revestida, o que os autores associaram com a uniformidade e compactação dos filmes produzidos. (MAZARE *et al.*, 2018)

Joska, *et al.* (2012) avaliaram o comportamento de filmes de DLC com intercadas de Ti depositados sobre cp-Ti e Ti-6Al-4V. Para tanto, utilizaram uma solução salina ($9 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$) tamponada à $\text{pH} = 4,2$ e avaliaram o efeito da adição de fluoretos na concentração de 200 ppm. Com a adição de fluoretos, o comportamento dos digramas obtidos por EIS foi alterado para todos os filmes estudados, evidenciando um caráter poroso dos filmes de DLC produzidos, o que permite a interação do eletrólito com as camadas internas. Em ambos substratos, as resistências totais das amostras revestidas, obtidas pela soma da resistência da camada interna e da camada porosa, foram reduzidas em cerca de duas ordens de grandeza com a adição de fluoretos. Mesmo assim, as resistências obtidas ainda são muito superiores do que as resistências das ligas não revestidas na presença de fluoretos, indicando que os filmes retardam os processos corrosivos nesses ambientes, mas não evitam a interação do eletrólito com as camadas de óxido uma vez que falhas e trincas na estrutura dos filmes permitem a permeação do eletrólito. (JOSKA *et al.*, 2012)

6 CONCLUSÕES

Resultados de ensaios eletroquímicos em salivas artificiais foram discutidos para os 4 tipos de modificação superficial propostos. Em todos os casos, os resultados apresentados na literatura demonstram que as modificações de superfície aumentam a resistência à corrosão da liga em ambientes pouco agressivos (saliva artificial com pH próximo a neutralidade e sem a presença de fluoretos).

No caso da modificação por anodização e da deposição de apatitas, a resistência à corrosão das ligas tratadas continua tendo como principal responsável a camada compacta de óxidos de titânio naturalmente formada sobre a superfície das ligas, sendo aprimorada pelo aumento da espessura dos óxidos, no caso da anodização, e pela presença de um segundo filme poroso que confere certa resistência à polarização no caso da deposição de apatitas. No entanto, essas modificações não são capazes de impedir o contato da camada interna de óxidos com o eletrólito, uma vez que os resultados de EIS demonstram a porosidade dos filmes de apatitas e no caso da anodização a composição da superfície não é modificada.

Já no caso dos revestimentos de TiN e DLC, observou-se um comportamento de camada barreira gerado por filmes inertes e pouco porosos, evidenciados pelos estudos de EIS. A eficiência do comportamento barreira varia com o método de deposição, contudo, com base nos trabalhos aqui revisados, os filmes de TiN mostraram-se mais compactos do que os de DLC, apresentando um comportamento mais eficiente no isolamento entre o eletrólito e o substrato de titânio. Os filmes de TiN ainda se mostraram inertes em meios fortemente ácidos, evidenciando o maior comportamento protetivo.

Dessa forma, os filmes de TiN conferem a maior proteção contra a corrosão das ligas, seguido dos filmes de DLC, da deposição de apatitas e da anodização, respectivamente.

Através da pesquisa realizada, notou-se uma escassez de trabalhos que avaliem a influência das modificações superficiais na corrosão das ligas em saliva artificial contendo fluoretos. Uma vez que os processos de corrosão das ligas de titânio nesses meios são bem conhecidos e que a presença de fluoretos em tratamentos dentários é largamente utilizada, a ausência desses estudos apresenta-se como uma lacuna importante na literatura especializada. A discussão apresentada no capítulo anterior tentou realizar previsões teóricas, ainda que pouco aprofundadas, sobre os possíveis efeitos das modificações apresentadas na corrosão do titânio e suas ligas frente a fluoretos. No entanto, recomenda-se fortemente que trabalhos futuros se

debruem sobre essa temática a fim de elucidar esses efeitos e preencher as lacunas da literatura atual, desenvolvendo cada vez mais o entendimento e a produção de tecnologia de implantes dentários a base de titânio.

7 REFERÊNCIAS

AL-SWAYIH, A. A. The Electrochemical Behavior of Titanium Improved by Nanotubular Oxide Formed by Anodization for Biomaterial Applications: A Review. **Oriental Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 2841–2856, 2016.

ALVES, Sofia A. *et al.* Tribo-electrochemical behavior of bio-functionalized TiO₂ nanotubes in artificial saliva: Understanding of degradation mechanisms. **Wear**, Lausanne, v. 384, p. 28–42, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.05.005>

ANNUNZIATA, Marco *et al.* The effects of titanium nitride-coating on the topographic and biological features of TPS implant surfaces. **Journal of Dentistry**, Oxford, v. 39, n. 11, p. 720–728, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2011.08.003>

ASSIS, Sérgio Luiz de; WOLYNEC, Stephan; COSTA, Isolda. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 8, Electrochemical Impedance Spectroscopy, p. 1815–1819, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.121>

BENEA, Lidia *et al.* Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 80, p. 331–338, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.059>

BERBEL, Larissa O. *et al.* Determinants of corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy dental implants in an In Vitro model of peri-implant inflammation. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. e0210530, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210530>

BOUABIBSA, I. *et al.* Plasma investigations and deposition of Me-DLC (Me = Al, Ti or Nb) obtained by a magnetron sputtering-RFPECVD hybrid process. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 354, p. 351–359, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.033>

BREME, J.; EISENBARTH, E.; BIEHL, V. Titanium and its Alloys for Medical Applications. *In*: TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 423–451. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch16>. Acesso em: 9 jan. 2020.

CAPOTE, G. *et al.* Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 308, p. 70–79, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.096>

COYAC, Benjamin R. *et al.* Bone formation around unstable implants is enhanced by a WNT protein therapeutic in a preclinical in vivo model. **Clinical Oral Implants Research**, [s. l.], v. n/a, n. n/a, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/clr.13659>. Acesso em: 28 set. 2020.

DALIBÓN, E. L. *et al.* Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 312, 13th International Conference on Plasma-

Based Ion Implantation and Deposition, p. 101–109, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.006>

DONACHIE, Matthew J. **Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition**. [S. l.]: ASM International, 2000.

DOROZHKIN, Sergey V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 55, p. 272–326, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.033>

DOROZHKIN, Sergey V. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties. **Progress in Biomaterials**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 9–70, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z>

ELTER, Cornelius *et al.* Supra- and subgingival biofilm formation on implant abutments with different surface characteristics. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 327–334, 2008.

FALCADE, Tiago *et al.* Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 263, p. 18–24, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.052>

FAN, Fang-Yu *et al.* A promising biomimetic surface enhances cell proliferation and adhesion ability for promoting early-stage osseointegration. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 844, p. 155905, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155905>

FATICHI, Alberto Z. *et al.* Self-organized TiO₂ nanotube layer on Ti–Nb–Zr alloys: growth, characterization, and effect on corrosion behavior. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 1079–1089, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01345-8>

FILOVA, Elena *et al.* The diameter of nanotubes formed on Ti-6Al-4V alloy controls the adhesion and differentiation of Saos-2 cells. **International Journal of Nanomedicine**, [s. l.], n. 1, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/IJN.S87474>. Acesso em: 1 out. 2020.

GAL, Jean-Yves; FOVET, Yannick; ADIB-YADZI, Myriam. About a synthetic saliva for in vitro studies. **Talanta**, [s. l.], v. 53, n. 6, p. 1103–1115, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00618-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00618-4)

GASSON, Peter. **Titanium Alloys: Modelling of microstructure, properties and applications**, W. Sha and S. Malinoy, Woodhead Publishing, Abington Hall, Abington, Cambridge, CB21 6AH, UK. 2009. 569pp. £155. ISBN 978-1-4398-0148-2. [S. l.: s. n.], 2009. v. 113

GOPKALO, A. P.; RUTKOVSKYY, A. V. The effect of PVD coatings on the tensile strength and low-cycle fatigue resistance of stainless steel and titanium alloys. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, Malden, v. 34, n. 12, p. 1012–1020, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2011.01590.x>

GROESSNER-SCHREIBER, Birte *et al.* Fibroblast growth on surface-modified dental implants: An in vitro study. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, [s. l.], v. 64A, n. 4, p. 591–599, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10417>

GRÖSSNER-SCHREIBER, Birte *et al.* Plaque formation on surface modified dental implants. **Clinical Oral Implants Research**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 543–551, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0501.2001.120601.x>

HENDRY, J. A.; PILLIAR, R. M. The fretting corrosion resistance of PVD surface-modified orthopedic implant alloys. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v. 58, n. 2, p. 156–166, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2001\)58:2<156::AID-JBM1002>3.3.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2001)58:2<156::AID-JBM1002>3.3.CO;2-8)

HUANG, Yi *et al.* In vivo biological responses of plasma sprayed hydroxyapatite coatings with an electric polarized treatment in alkaline solution. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 2411–2416, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.002>

INDIRA, K.; MUDALI, U. Kamachi; RAJENDRAN, N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 959–967, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.013>

ISHIHARA, M. *et al.* Antibacterial activity of fluorine incorporated DLC films. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 15, n. 4, Diamond 2005, p. 1011–1014, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.12.037>

İZMIR, Merve; ERCAN, Batur. Anodization of titanium alloys for orthopedic applications. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 28–45, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1759-y>

JABBARI, Youssef S. Al *et al.* Titanium Nitride and Nitrogen Ion Implanted Coated Dental Materials. **Coatings**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 160–178, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings2030160>

JO, Yeong Ju *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 433, p. 1184–1191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.151>

JOSKA, L. *et al.* The effect of a DLC coating adhesion layer on the corrosion behavior of titanium and the Ti6Al4V alloy for dental implants. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 206, n. 23, p. 4899–4906, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.089>

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, [s. l.], v. 17, n. 22, p. 2117–2126, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)00029-4](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)00029-4)

KIM, H. G. *et al.* Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 14, n. 1, p. 35–41, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.034>

KUMARI, Renu; MAJUMDAR, Jyotsna Dutta. Studies on corrosion resistance and bio-activity of plasma spray deposited hydroxylapatite (HA) based TiO₂ and ZrO₂ dispersed composite coatings on titanium alloy (Ti-6Al-4V) and the same after post spray heat treatment. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 420, p. 935–943, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.208>

KWOK, C.T. *et al.* Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 255, n. 13–14, p. 6736–6744, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.086>

LE GUÉHENNEC, L. *et al.* Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, [s. l.], v. 23, n. 7, p. 844–854, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025>

LI, Yu; XU, Jian. Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in fluoride-containing artificial saliva? **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 233, p. 151–166, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.015>

LINDIGKEIT, J. Titanium in Dentistry. *In: TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS*. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 453–466. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch17>. Acesso em: 9 jan. 2020.

LIU, Yi *et al.* The effect of crystal structure of TiO₂ nanotubes on the formation of calcium phosphate coatings during biomimetic deposition. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 396, p. 1212–1219, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.114>

LOVE, C. A. *et al.* Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review. **Tribology International**, [s. l.], v. 63, The International Conference on BioTribology 2011, p. 141–150, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.09.006>

LUGO, D.C. *et al.* Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space applications. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 332, p. 135–141, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.084>

MAHSHID, Sara *et al.* Self-Organized Titanium Oxide Nanotubes Prepared in Phosphate Electrolytes: Effect of Voltage and Fluorine Concentration. **ECS Transactions**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 67, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.3491775>

MANHABOSCO, T. M. *et al.* Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films on nanostructured titanium. **Corrosion Science**, Oxford, v. 66, p. 169–176, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.015>

MANHABOSCO, T. M. *et al.* Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 1786–1793, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.057>

MARCIANO, F. R. *et al.* Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 18, n. 5, Proceedings of Diamond 2008, the 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, p. 1010–1014, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.02.014>

MARCIANO, F. R. *et al.* Antibacterial activity of fluorinated diamond-like carbon films produced by PECVD. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 204, n. 18, p. 2986–2990, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.040>

MARCIANO, F. R. *et al.* Investigation into the antibacterial property and bacterial adhesion of diamond-like carbon films. **Vacuum**, [s. l.], v. 85, n. 6, p. 662–666, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.07.017>

MARQUES, Ana *et al.* Review on current limits and potentialities of technologies for biomedical ceramic scaffolds production. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, [s. l.], v. n/a, n. n/a, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34706>. Acesso em: 28 set. 2020.

MAZARE, Anca *et al.* Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 657, p. 16–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.036>

MENDOZA, C. *et al.* Protective nature of nano-TiN coatings shaped by EPD on Ti substrates. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 495–500, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.046>

MONETTA, Tullio *et al.* TiO₂ Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 1: Formation and Aging in Hank's Solution. **Metals**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 167, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met7050167>

MUGEIREN, Osamah Mohammed Al *et al.* Dental implant bioactive surface modifiers: An update. **Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.4103/jispcd.JISPCD_303_18

MUTHURAJA, A. *et al.* Experimental investigation on chromium-diamond like carbon (Cr-DLC) coating through plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) on the nozzle needle surface. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 100, p. 107588, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107588>

NAKAGAWA, M. *et al.* Effect of Fluoride Concentration and pH on Corrosion Behavior of Titanium for Dental Use. **Journal of Dental Research**, [s. l.], v. 78, n. 9, p. 1568–1572, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/00220345990780091201>

NOBILI, L.; GUGLIELMINI, A. Thermal stability and mechanical properties of fluorinated diamond-like carbon coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 219, p. 144–150, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.018>

OLIVEIRA, M. a. S.; VIEIRA, A. K.; MASSI, M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with a-C : H films. **Diamond and Related Materials**, Lausanne, v. 12, n. 12, p. 2136–2146, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00253-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00253-X)

OZKOMUR, Ahmet; ERBIL, Mehmet; AKOVA, Tolga. Diamondlike carbon coating as a galvanic corrosion barrier between dental implant abutments and nickel-chromium superstructures. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 1037–1047, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.11607/jomi.3091>

PETERS, M. *et al.* Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 1–36. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch1>. Acesso em: 9 jan. 2020.

PIER-FRANCESCO, Amoroso *et al.* Titanium surface modification and its effect on the adherence of Porphyromonas gingivalis: an in vitro study. **Clinical Oral Implants Research**, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 633–637, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2006.01274.x>

PIRES, Ana Luiza R. *et al.* BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>

POHRELYUK, I. M. *et al.* Corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy with nitride coatings in Ringer’s solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 66, p. 392–398, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.005>

PRASAD, Soni *et al.* Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of Oral Biosciences**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 192–199, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2015.08.001>

QU, Qing *et al.* Effect of Fluorine Ion on the Corrosion of Ti-6Al-4V Alloy in Artificial Saliva. **Int. J. Electrochem. Sci.**, [s. l.], v. 10, p. 12, 2015.

RASOULI, Rahimeh; BARHOUM, Ahmed; ULUDAG, Hasan. A review of nanostructured surfaces and materials for dental implants: surface coating, patterning and functionalization for improved performance. **Biomaterials Science**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 1312–1338, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8BM00021B>

RAZAVI, R.S.; GORDANI, G.R.; MAN, H.C. A review of the corrosion of laser nitrided Ti-6Al-4V. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 140–154, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/00035591111130523>

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 129–281, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)

ROBIN, A.; MEIRELIS, J. P. Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys in artificial saliva. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 173–180, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.200604004>

SAJI, Viswanathan S.; CHOE, Han Cheol; BRANTLEY, William A. An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti–35Nb–5Ta–7Zr alloy for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 2303–2310, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.017>

SAKKA, Salah; BAROUDI, Kusai; NASSANI, Mohammad Zakaria. Factors associated with early and late failure of dental implants. **Journal of Investigative and Clinical Dentistry**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 258–261, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.2041-1626.2012.00162.x>

SCHULZ, A. *et al.* Deposition and investigation of TiN PVD coatings on cast steel forming tools. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 94–5, n. 1–3, p. 446–450, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00445-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00445-3)

SERIKOV, T. M.; IBRAYEV, N. Kh; GLADKOVA, V. K. Synthesis and investigation of the geometric characteristics of titanium dioxide nanotubes. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 012121, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012121>

SINGH, Archana *et al.* Effect of anodization on corrosion behaviour and biocompatibility of Cp-titanium in simulated body fluid. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, v. 36, n. 5, p. 931–937, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0536-2>

SOUTO, Ricardo M.; LAZ, María M.; REIS, Rui L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Biomaterials**, [s. l.], v. 24, n. 23, p. 4213–4221, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00362-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00362-4)

SOUZA, Júlio C. M. *et al.* How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 47, p. 384–393, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.055>

STACH, Sebastian *et al.* 3_D surface stereometry of Ag/DLC nanocomposite prepared by RF-PECVD. **Results in Physics**, [s. l.], v. 15, p. 102731, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102731>

SUBRAMANIAN, B. *et al.* A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 205, n. 21, p. 5014–5020, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>

TIAN, Bo; XIE, Dong Bai; WANG, Fu Hui. Corrosion behavior of TiN and TiN/Ti composite films on Ti6Al4V alloy in Hank's solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 447–453, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9690-4>

ULFAH, Ika Maria *et al.* Modification of Ti–6Al–4V alloys for dental implant and its capacity to grow human osteoblast ATCC. **Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications**, [s. l.], v. 31, n. 06, p. 1950047, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.4015/S1016237219500479>

UZUMAKI, E. T. *et al.* Evaluation of diamond-like carbon coatings produced by plasma immersion for orthopaedic applications. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 982–988, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.12.006>

VASILESCU, C. *et al.* Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 992–999, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.033>

WANG, Hao *et al.* Early bone apposition in vivo on plasma-sprayed and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on titanium alloy. **Biomaterials**, [s. l.], v. 27, n. 23, p. 4192–4203, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.03.034>

WANG, Junjun *et al.* The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 316, p. 22–29, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.065>

WANG, M. 6 - Composite coatings for implants and tissue engineering scaffolds. *In*: AMBROSIO, Luigi (org.). **Biomedical Composites**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2010. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials).p. 127–177. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781845697372.2.127>. Acesso em: 3 out. 2020.

YAO, Qianting *et al.* Composition and bioactivity of calcium phosphate coatings on anodic oxide nanotubes formed on pure Ti and Ti-6Al-4V alloy substrates. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 110, p. 110687, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110687>

YU, Wei-qiang *et al.* Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution. **Biomedical Materials**, Bristol, v. 4, n. 6, p. 065012, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/4/6/065012>

ZHANG, Hongwei *et al.* Different corrosion behaviors between α and β phases of Ti6Al4V in fluoride-containing solutions: Influence of alloying element Al. **Corrosion Science**, [s. l.], p. 108605, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108605>

ZHANG, T. F. *et al.* Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti6Al4V substrates. **Surface & Coatings Technology**, Lausanne, v. 273, p. 12–19, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.031>

ZHANG, Zongtao *et al.* Nanostructured Hydroxyapatite Coatings for Improved Adhesion and Corrosion Resistance for Medical Implants. **MRS Proceedings**, [s. l.], v. 703, p. V7.5, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/PROC-703-V7.5>

ZHENG, Xufeng *et al.* Engineering nanotubular titania with gold nanoparticles for antibiofilm enhancement and soft tissue healing promotion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 871, p. 114362, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114362>

ZHOU, Haiyang *et al.* Investigation into the antibacterial property of carbon films. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 17, n. 7, Proceedings of Diamond 2007, the 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, p. 1416–1419, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.047>

ZOHRABIAN, Vahe M. *et al.* Dental Implants. **Seminars in Ultrasound, CT and MRI**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 415–426, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1053/j.sult.2015.09.002>

