



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ORTODONTIA**

PAULA LIPARINI CAETANO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE MINI-IMPLANTES ORTODÔNTICOS SUBMETIDOS
À ESTERILIZAÇÃO**

JUIZ DE FORA

2017

PAULA LIPARINI CAETANO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE MINI-IMPLANTES ORTODÔNTICOS SUBMETIDOS
À ESTERILIZAÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Ortodontia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Ortodontia.

Orientador: Prof. Dr. Marcio José da Silva Campos

Juiz de Fora

2017

PAULA LIPARINI CAETANO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE MINI-IMPLANTES ORTODÔNTICOS SUBMETIDOS
À ESTERILIZAÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Ortodontia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Ortodontia.

Aprovada em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcio José da Silva Campos
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Robert Willer Farinazzo Vitral
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Sergio Luiz Mota Júnior
Universidade Federal de Juiz de Fora

DEDICATÓRIA

Dedico esta monografia

Aos meus pais, por tudo que significam para mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus anjos de guarda por me guiarem sempre para o caminho do bem, obrigada pela proteção e pelas bênçãos que recebo a cada dia.

Aos meus pais que sem eles eu nada seria. A minha mãe pela ajuda rotineira, por ser minha melhor amiga e fiel escudeira. Por compreender minha rotina corrida e tentar torná-la mais leve. Ao meu pai pelo seu falar engasgado a cada conquista minha. Sou imensamente grata a vocês!

Aos meus irmãos, por estarem presentes nos melhores e piores momentos, que nosso amor só aumente com o passar dos anos.

Ao meu namorado Diego, pelo carinho e apoio. Que possamos construir juntos um caminho de amor e respeito.

Aos meus avós, em especial a minha vó Navir, pelas inúmeras orações. Aos meus tios e primos que sempre confiaram no meu potencial e pela torcida incessante.

A minha prima Natália Zampieri, por ser exemplo de garra e coragem. Por conseguir ser quem é em meio a todos os percalços da vida.

Ao professor Marcio Campos, meu orientador e amigo, por sempre exigir o meu melhor, pela orientação excepcional, pela convivência e pela amizade que construímos em todos estes anos. Você é meu mentor, meu exemplo de competência e profissionalismo! Obrigada por todos os votos de confiança.

Ao querido professor Robert Vitral por toda sua sabedoria, competência e por ter aberto as portas da Ortodontia para mim há alguns anos atrás, me orientando no trabalho de conclusão de curso e na iniciação científica. Sou grata a todas as oportunidades que você me permitiu ter.

Ao estimado professor Elison F. da Silva por me co-orientar e pelo seu esforço de explicar tópicos de Engenharia e Química a uma cirurgiã-dentista. Sem você este trabalho não seria possível.

Aos técnicos André Guimarães e Felype N. de Mattos por toda sua competência e bom senso.

Ao professor Luiz Cláudio Ribeiro por toda a orientação na parte de estatística e pelo carinho.

Ao professor Antônio Márcio Resende do Carmo meu agradecimento.

A professora Gracieli Prado Elias pela confiança que deposita em mim, por todo carinho e por nossa amizade.

As minhas amigas de longa data, Bárbara Any, Isabela Any, Mariana Ferreira, Mariana Salzer, Pamella Valente e Taiana Rotondo, por estarem sempre ao meu lado e por todo o apoio.

Ao amigo Leonardo Santos e as amigas que chegaram um pouco mais tarde, Carolina Vargas, Gisele Fófano, Jéssica Avelar, Juliana Sandler, é um presente ter vocês na minha vida.

Ao pessoal da Especialização de Ortodontia da UFJF, aos amigos de turma, Carina Schmitberger, Gabriel Grunewald, Jéssica Avelar, Letícia Chaves e Marina Belini e aos queridos professores, Júlia Cristina de Andrade Vitral, Marcelo Fraga, Marco Gravina, Marcio Campos, Robert Vitral e Sergio Mota, pela intensa convivência nesses anos.

Aos colegas de turma, a todos os funcionários e aos professores que passaram por mim na graduação e no Mestrado em Clínica Odontológica da UFJF, vocês tem o meu singelo respeito.

A secretária da Especialização de Ortodontia da UFJF Leandra, pela disponibilidade para prestar qualquer assistência.

À Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, em nome da Diretora Prof.^a Maria das Graças Afonso Miranda Chaves.

Ao laboratório de Pesquisa do Mestrado em Clínica Odontológica da UFJF, em nome do técnico Sr. Silvério.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais - Campus Juiz de Fora e a todos seus funcionários.

A todos vocês a minha admiração e imensa gratidão.

CAETANO, P. L. **Avaliação da resistência à corrosão de mini-implantes ortodônticos submetidos à esterilização**. Juiz de Fora (MG), 2017. 65 f. Monografia (Curso de Especialização em Ortodontia) - Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Juiz de Fora.

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência à corrosão e as características superficiais de mini-implantes ortodônticos novos e esterilizados. Para isso foram avaliados vinte mini-implantes ortodônticos autoperfurantes fabricados com a liga Ti6Al4V. Os mini-implantes foram divididos em 2 grupos de 10 unidades: grupo controle (como recebidos do fabricante) e grupo teste (submetidos ao processo de esterilização). Foi realizada a análise visual da superfície da rosca dos mini-implantes através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e para a avaliação da resistência à corrosão, eles foram submetidos a ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica. A partir das curvas de polarização, foram extraídos os valores referentes ao OCP (potencial de circuito aberto), i_{pp} (corrente de passivação primária) e E_{pp} (potencial de passivação primário). Os resultados demonstraram que não houve diferenças estatisticamente significativas entre os grupos. A análise da superfície de rosca dos mini-implantes através do MEV indicou que a morfologia superficial dos mini-implantes esterilizados foi preservada, não havendo qualquer característica visível de deformação, desgaste ou corrosão. Apenas um mini-implante do grupo controle apresentou pite, fato isolado e associado a imperfeições do processo de fabricação. Concluí-se que o processo de esterilização por autoclave não foi capaz de alterar a resistência a corrosão e nem as características visuais superficiais dos mini-implantes.

PALAVRAS-CHAVE: Procedimentos de Ancoragem Ortodôntica; Corrosão; Esterilização.

CAETANO, P. L. **Evaluation of the corrosion resistance of orthodontic mini-screws submitted to sterilization.** Juiz de Fora (MG), 2017. 65 f. Monografia (Curso de Especialização em Ortodontia) - Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Juiz de Fora.

ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the corrosion resistance and surface characteristics of new and sterilized orthodontic mini-implants. Were evaluated self-drilling orthodontic mini-implants manufactured with Ti6Al4V alloy. The mini-implants were divided into 2 groups of 10 units: control group (control group) and test group (submitted to the sterilization process). A visual analysis of the surface of the thread of the mini-implants was carried through a scanning electron microscope (SEM) and an evaluation of the corrosion resistance, they were submitted to potentiodynamic cyclic polarization tests. From the polarization curves, the OCP (open circuit potential), i_{pp} (primary passivation current) and E_{pp} (primary passivation potential) values were extracted. The results showed that there was no statistically significant difference between the groups. The mini-implant thread surface analysis through MEV indicated that the surface morphology of the sterilized mini-implants was preserved, with no visible deformation, wear or corrosion characteristics. Only a mini-implant of the control group presented pite, the fact isolated and associated with imperfections of the manufacturing process. It has been concluded that the autoclaving process is not capable of altering a corrosion resistance or as superficial visual characteristics of the mini-implants.

KEYWORDS: *Orthodontic Anchorage Procedures; Corrosion; Sterilization.*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Teste de normalidade de <i>Shapiro-Wilk</i>	47
Tabela 2- Dados descritivos dos grupos 1 e 2 referentes as variáveis OCP, E_{pp} e i_{pp}	47

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Diagrama de Pourbaix do titânio.....	25
Figura 2- Esquema de corrosão por pites de um metal (M) em meio rico em O ₂ e NaCl	26
Figura 3 - Curva de polarização cíclica da liga Ti6Al4V.....	30
Figura 4- Curva hipotética de polarização linear com corrosão por pites.....	33
Figura 5- Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Controle (Grupo 1) com aumento de 500 vezes, realizada antes (A – corpo e B – ponta) e após (C – corpo e D – ponta) ensaio de polarização.....	43
Figura 6- Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Teste (grupo 2) com aumento de 500 vezes (A – corpo e B – ponta) e 100 vezes (C – corpo e D – ponta).....	44
Figura 7- – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 3 do Grupo Controle (Grupo 1) com aumento de 500, 100 e 5 µm vezes, realizada antes (A – corpo e B – ponta) e após (C – corpo, D – ponta e E – pite) o ensaio de polarização.....	45
Figura 8- Espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) do pite do mini-implante número 3 do Grupo Controle (Grupo 1).....	45
Figura 9- Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Controle (A e B – aumento de 500 vezes) e do mini-implante número 1 do Grupo Teste (C com aumento de 100 vezes e D com aumento de 500 vezes), destaque para as imperfeições características do processamento de fabricação do dispositivo.....	46
Figura 10- Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 7 do Grupo Controle (Grupo 1).....	48
Figura 11- Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 1 do Grupo Teste (Grupo 2).....	48
Figura 12 - Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 3 do Grupo Controle, evidenciando E _{pite} em 0,8 V.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais
α	Alfa
β	Beta
C	Carbono
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
Cl ⁻	Íon cloreto
cm	centímetro
Cu	Cobre
E	Potencial
EDE	Espectroscopia de dispersão de energia
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X
E _{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E _p / E _{pite}	Potencial de pite
E _{pa}	Potencial passivo
E _{pp}	Potencial passivo primário
E _{O₂}	Potencial de evolução do oxigênio
Fe	Ferro
g	Gramas
G1	Grupo 1, controle
G2	Grupo 2, teste
H	Hidrogênio

H ⁺	Íon de hidrogênio
HCl	Cloreto de hidrogênio
HCO ⁻³	Bicarbonato
HFM	<i>High Field Model</i> (modelo de alto campo)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
i	Corrente / Densidade de corrente
i _c	Densidade de corrente crítica
i _{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i _{max}	Densidade de corrente máxima
i _p	Densidade de corrente passiva
i _{pp}	Corrente de passivação primária
i _s	Densidade de corrente secundária
KCl	Cloreto de potássio
L	Litro
mA	Miliampére
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mV/s	Milivolts por segundo
μA/cm ²	Microampére por centímetro quadrado
NaCl	Cloreto de sódio
ng/mL	Nanograma por mililitro
O	Oxigênio

OCP	Potencial de circuito aberto
PDM	<i>Point Defect Model</i> (Modelo de Defeitos Pontuais)
Sn	Estanho
Ti	Titânio
Ti cp	Titânio comercialmente puro
Ti6Al4V	Titânio hexa-alumínio tetra-vanádio
TNT	Tecido não tecido
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Vanádio
V	Volt
V/h	Volt por hora
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 O TITÂNIO E SUA LIGA Ti6Al4V.....	18
2.2 CORROSÃO.....	21
2.2.1 Corrosão do Titânio.....	25
2.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	32
2.4 EFEITOS DA CORROSÃO DA LIGA Ti6Al4V EM SERES VIVOS	34
3 PROPOSIÇÃO	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAL.....	39
4.2 MÉTODOS.....	39
5 RESULTADOS	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO VISUAL SUPERFICIAL DA ROSCA ATRAVÉS DO MEV	42
5.2 ANÁLISES DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA.....	47
6 DISCUSSÃO	50
7 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Em Ortodontia, a maioria das mecânicas utilizadas baseia-se na distinção entre um ou mais dentes ativos e outros dentes de resistência, sendo o objetivo movimentar os dentes ativos utilizando os dentes de resistência como ponto de ancoragem para a aplicação de forças (MOYERS, 1991). Entretanto, segundo a Terceira Lei de Newton, para toda força de ação há uma reação de mesmo módulo, mesma direção e de sentidos contrários, o que possibilita a movimentação dos dentes utilizados como ancoragem mecânica, movimento frequentemente indesejado (DINIZ et al., 2011).

O conceito de ancoragem absoluta é relacionado com a utilização de um ponto fixo de ancoragem que não utilize apoio dentário, permitindo que os movimentos ortodônticos sejam realizados de maneira controlada e previsível (DINIZ et al., 2011; KNUTSON e BERZINS, 2013). Os mini-implantes ortodônticos são amplamente utilizados como dispositivos de ancoragem absoluta (REYNDERS et al., 2012; AKYALCIN et al., 2013; KNUTSON e BERZINS, 2013; NIENKEMPER et al., 2014; EL-WASSEFY et al., 2015), principalmente pela facilidade de instalação, manipulação e remoção, custo reduzido, mínima irritação aos tecidos adjacentes e possibilidade de aplicação de carga imediatamente após a instalação (SOUZA, 2015; CORDEIRO e BARÃO, 2017). Esses dispositivos apresentam alta eficácia clínica da ancoragem ortodôntica, com 87,7% dos casos com ausência de movimentação dentária indesejada (PAPADOUPOLUS et al., 2011). Apesar de apresentarem ancoragem efetiva e estável, estudos com sobreposições cefalométricas revelaram que os mini-implantes não permanecem absolutamente estacionários no tecido ósseo durante a aplicação das cargas ortodônticas (LIOU, PAI e LIN, 2004).

A versatilidade de utilização desses dispositivos fez com que novas mecânicas fossem desenvolvidas, influenciando a forma com que os tratamentos ortodônticos são conduzidos (SCHATZLE et al., 2009).

Quando os mini-implantes não são mais de assistência no tratamento ortodôntico eles são removidos, sendo descartados (MATTOS et al., 2011). Porém alguns autores descreveram a possibilidade de reutilização desses dispositivos depois de adequada limpeza e esterilização, sem o comprometimento de suas propriedades mecânicas (MATTOS et al., 2011; NOOROLLAHIAN et al., 2012;

AKYALCIN et al., 2013; EL-WASSEFY et al., 2015). Para que possam ser adequadamente reutilizados, os mini-implantes devem manter suas características mecânicas, químicas e estruturais após limpeza e esterilização (NOOROLLAHIAN et al., 2012). Em Odontologia, o processo de esterilização mais comumente utilizado é o vapor saturado de água sob pressão, obtido em autoclave (EL-WASSEFY et al., 2015).

O material constituinte dos mini-implantes deve suportar as diferentes cargas mecânicas aplicadas durante seu uso, além de ser biocompatível e não-tóxico (LIU et al., 2010; CORDEIRO e BARÃO, 2017). O titânio comercialmente puro (Ti cp) é amplamente utilizado na fabricação de implantes dentários e ortopédicos, uma vez que é considerado quimicamente inerte, possui propriedades mecânicas adequadas e apresenta excelente biocompatibilidade (SAMPAIO et al., 2016). No entanto, devido ao tamanho reduzido dos mini-implantes, o uso do Ti cp favorece a ocorrência de fraturas durante os procedimentos de inserção e remoção, pois o Ti cp possui baixa resistência à fratura, especificamente resistência à tração (ELIADES et al., 2009; COTRIM-FERREIRA et al., 2010). Para superar este problema, o material de escolha para a confecção dos mini-implantes é a liga Ti6Al4V (titânio hexa-alumínio tetra-vanádio), entretanto esta apresenta menor resistência à corrosão do que o Ti cp, favorecendo a liberação de íons metálicos (MORAIS et al., 2007; NOOROLLAHIAN et al., 2012; CORDEIRO e BARÃO, 2017).

A corrosão é a liberação de íons de certo material que se dá quando ocorre passagem de corrente elétrica no meio em que este se encontra. Quando ocorre a corrosão de biomateriais metálicos, há a perda de substância desse material, com conseqüente enfraquecimento da estrutura e diminuição da vida útil, sendo o produto da corrosão absorvido pelos tecidos podendo resultar em efeitos indesejáveis (OLMEDO et al., 2009). Os efeitos adversos incluem citotoxicidade, genotoxicidade, carcinogenicidade e efeitos alergênicos (MORAIS et al., 2007; NOOROLLAHIAN et al., 2012). Caso o óxido de titânio seja solúvel em um dado meio, o emprego desse metal se torna inadmissível (SILVA e OLIVEIRA, 2011).

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada, na qual, em determinados pontos da superfície do material, o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo (camada protetora) para depois progredir em profundidade (RAMIRES e GUASTALDI, 2002; OLMEDO et al., 2009; SILVA e OLIVEIRA, 2011). A formação dessa cavidade, cujo diâmetro é menor que sua profundidade, está

associada à descontinuidade local da camada passiva provocada pelo contato do metal com ambientes agressivos (SILVA e OLIVEIRA, 2011). Sendo que no organismo humano um dos principais agentes corrosivos são os cloretos presentes nos fluidos corporais (SILVA e OLIVEIRA, 2011; CHEN et al., 2017).

A deterioração por corrosão de estruturas metálicas no interior do corpo humano pode promover reações biológicas adversas além de comprometer a integridade mecânica da estrutura (CHEN et al., 2017). A instalação do processo corrosivo por pites associado ao estresse mecânico aos quais implantes metálicos são submetidos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, levando a falhas estruturais prematuras (WINTERS e NUTT, 2003).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O TITÂNIO E SUA LIGA Ti6Al4V

As principais razões do titânio (Ti) ser utilizado frequentemente são a excelente resistência à corrosão e a combinação de uma baixa densidade associada à alta resistência mecânica (MELO, 2007). O interesse biomédico neste material está relacionado às suas excelentes propriedades como biomaterial (BAUER, 2007; AZEM et al., 2016; ESEN et al., 2016; SHAH et al., 2016).

O titânio foi descrito pela primeira vez no ano de 1721 na Inglaterra, sendo classificado e caracterizado por pesquisadores da área de Metalurgia (RODRIGUES et al., 2015). Com número atômico de 22, peso atômico de 47,9, ponto de fusão na ordem de 1668°C, possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta em temperaturas inferiores a 882,5°C e em temperaturas acima de 882,5°C mostra-se em forma cúbica de corpo centrado (BAUER, 2007).

Apesar do óxido de titânio ser encontrado com relativa facilidade na crosta terrestre, é o quarto metal mais prevalente (BAUER, 2007), a extração do mesmo requer um processo complexo e de elevado custo, justificando o fato de seu preço ser mais elevado do que do alumínio e do aço (ELIAS et al., 2008). Em meados de 1750, Wilhelm Kroll na tentativa de facilitar esse processo, desenvolveu um método de refino do material a partir do minério de rutilo, sendo por isto, considerado o “pai” da indústria do titânio (COLLINGS, 1984).

Com excelente relação resistência mecânica/peso e ótima resistência à corrosão, as ligas de titânio têm sido utilizadas para aplicações na indústria aeronáutica e automobilística e na fabricação de próteses ortopédicas (JESUÍNO et al., 2001; ESEN et al., 2016). Na Odontologia, o Ti apresenta-se com sucesso em longo prazo quando utilizado como biomaterial de implantes dentários e sua utilização nos mais variados materiais odontológicos mostra-se em de maneira crescente (BARÃO et al., 2012; SHAH et al., 2016).

As ligas de titânio podem ser divididas em quatro grupos principais: o titânio puro (fase alfa, α), a liga próxima a α , a liga beta (β) e a liga $\alpha + \beta$ (OZACAN e HAMMERLE, 2012; SHAH et al., 2016). As características destas ligas se distinguem

pela resistência mecânica, pela temperatura que suportam quando em trabalho, pela densidade e pela resistência à corrosão. O tipo de tratamento empregado durante a fabricação da liga e a presença de certos elementos, chamados de estabilizadores de fase, influenciam diretamente a estabilização da liga e suas propriedades (RODRIGUES et al., 2015).

O Ti comercialmente puro possui teor mínimo de titânio de 98,63 a 99,50%. O Ti cp é usado em aplicações que necessitem de resistência à corrosão e em casos em que se deseja alta ductilidade, propriedade essa que representa o grau de deformação que um material suporta até o momento de sua fratura (MELO, 2007; OZACAN e HAMMERLE, 2012). De acordo com a Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), o Ti cp está disponível em quatro diferentes graus de pureza (grau I-IV) e corresponde a 30% do uso das ligas de titânio. Os graus de pureza consideram a incorporação de pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, ferro e carbono durante os procedimentos de purificação, onde cada grau possui diferentes propriedades físicas e mecânicas (OZACAN e HAMMERLE, 2012).

O titânio apresenta transformação alotrópica da fase α (estrutura hexagonal compacta) presente à temperatura ambiente, para a fase β (estrutura cúbica de corpo centrado) na temperatura de 885°C, isto é, com as variações de temperatura, diferentes modificações estruturais ocorrem no elemento, de forma que os átomos permaneçam ligados de uma maneira diferente (JESUÍNO et al., 2001; COTRIM-FERREIRA et al., 2010). Essa temperatura de transformação pode sofrer modificações dependendo do tipo e quantidade de impurezas e/ou elementos estabilizadores de liga adicionados (MELO, 2007; RODRIGUES et al., 2015).

A fase α apresenta resistência mecânica e tenacidade, porém baixa ductilidade. O alumínio (Al), o estanho (Sn) e o zircônio (Zr) são os elementos estabilizadores desta fase. Devido às excelentes propriedades mecânicas, as ligas nesta fase são utilizadas em aplicações que requerem elevado grau de isolamento, como em atividades criogênicas (fabricação de temperaturas muito baixas) e em componentes que trabalham a elevadas temperaturas (RODRIGUES et al., 2015).

A fase β apresenta boa maleabilidade, uma alta resistência à fadiga em temperaturas menores, mas é altamente vulnerável à contaminação atmosférica e apresenta um aumento considerável dos limites de fratura (JESUÍNO et al., 2001). Os elementos estabilizadores desta fase são: vanádio (V), molibdênio (Mo),

manganês (Mn) e cobre (Cu). Essa fase apresenta excelente resistência à tração, constituindo ligas que requerem boa capacidade de endurecimento, forjabilidade e boas características de conformabilidade a frio (BAUER, 2007).

A liga $\alpha + \beta$ contém os elementos estabilizadores das respectivas fases (SHAH et al., 2016). A liga típica deste grupo é a Ti6Al4V (ASTM F136), correspondendo a 45% do uso do Ti (JESUÍNO et al., 2001). O acréscimo de V a liga Ti6Al4V, assim como do Al, objetivou torná-la menos susceptível as deformações mecânicas, especialmente fraturas. Apesar de estes elementos terem de fato melhorado a propriedade mecânica da liga, houve uma perda da propriedade química, no que se refere à resistência à corrosão (BAUER, 2007). As principais aplicações desta liga são: o uso em implantes e próteses de elevada resistência, equipamentos para processamento químico e em estruturas de fuselagens de avião de alta resistência (DALVI, 2014).

A liga Ti6Al4V é a liga de Ti mais usada para implantes médicos e mini-implantes ortodônticos por causa de suas excelentes propriedades como biomaterial (ICHINOSE et al., 2003; MORAIS et al., 2007; COTRIM-FERREIRA et al., 2010; SOUZA et al., 2015; SAMPAIO et al., 2016) e devido a sua resistência mecânica e à corrosão, além de conformabilidade e usinabilidade (JESUÍNO et al., 2001; LI et al., 2012; RAPUANO et al., 2013; ESEN et al., 2016). Esta liga é comumente utilizada em regiões sujeitas a alta carga de estresse e de carga dinâmica, como próteses de quadril e outros acessórios articulados (DALVI, 2014).

A liga Ti6Al4V apresenta maior resistência mecânica do que o Ti cp (usado nos implantes osseointegráveis) sendo possível confeccionar os parafusos com pequenas dimensões para que sejam inseridos no espaço interradicular (CORDEIRO e BARÃO, 2017). Além disso, esta liga possui característica bioativa inferior ao Ti cp, possuindo menor potencial de osseointegração, o que é de interesse para uso ortodôntico, visto que a estabilidade requerida é a primária e não a secundária advinda da osseointegração, além de facilitar o processo de remoção (LIMA FILHO e BOLOGNESE, 2007; ELIAS et al., 2008; OH et al., 2014). Contudo, o estudo de Shah et al. (2016) afirma que o Ti cp e a liga Ti6Al4V apresentam morfologia e características superficiais semelhantes e que sob condições experimentais, estes demonstram osseointegração e ancoragem biomecânica similares.

O Ti cp, a liga Ti6Al4V e o aço inoxidável cirúrgico vêm sendo utilizados como matéria prima de mini-implantes ortodônticos (ELIADES et al., 2009; LICAUSI et al., 2013; FAVERANI et al., 2014; LIEBLICH et al., 2015). As ligas de Ti oferecem vantagens sobre o aço inoxidável cirúrgico devido sua biocompatibilidade aprimorada, elevada resistência a corrosão, ação bacteriostática atribuída a formação de sua camada protetora formada de dióxido de titânio (TiO₂) (PRABHU e COUSLEY, 2006; GUÉHENNEC et al., 2007; ALSAMAK et al., 2012; LICAUSI et al., 2013).

A resistência à corrosão das ligas de Ti na cavidade bucal é fator essencial, visto que sua inadequação pode levar a danos funcionais e induzir sensibilidade nos tecidos em contato com o metal (CORDEIRO e BARÃO, 2017). Alguns estudos demonstraram a citotoxicidade e dissolução da liga Ti6Al4V (ICHINOSE et al., 2003; METIKOS-HUKOVIC et al., 2003; CORDEIRO e BARÃO, 2017) e a liberação de produtos de sua corrosão (JACOBS et al., 1991; TIAN et al., 2005; ZAFFE et al., 2003), com concentração destes metais no sangue, urina e em tecidos (MORAIS et al., 2007).

2.2 CORROSÃO

A definição de corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão é um processo espontâneo e contínuo, pois o minério, durante a Metalurgia, recebe energia para transformar-se em metal e na corrosão ocorre o processo inverso da Metalurgia, ocorrendo liberação de energia pelo metal. A interação físico-química entre o metal e o seu meio operacional pode apresentar alterações indesejáveis tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso (GENTIL, 1994).

A corrosão é o resultado de reações eletroquímicas de um metal com o meio, sendo caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos ocorrendo na interface metal/solução bem como, no caso de existência de um óxido na superfície metálica, na interface óxido/solução (MANHABOSCO, 2009).

A corrosão é uma palavra derivada do latim *corrodere*, que foi traduzida para o inglês como *corrosion* e depois trazida para a língua portuguesa. Nos dias atuais, é sinônimo genérico de destruição; causando grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes (aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e rodoviário), nos meios de comunicação, na Odontologia (restaurações metálicas e aparelhos metálicos em geral), na Medicina (principalmente na área de Ortopedia) e em obras de arte como, monumentos e esculturas (GENTIL, 2007; FRAUCHES-SANTOS et al., 2014). Na economia, 20% da produção mundial de aço é destinada a repor danos causados pelo processo corrosivo. No Brasil, os gastos chegam a U\$10 bilhões, sendo a maior parte referente à indústria petrolífera (DIÁRIO DO COMÉRCIO, 2008).

Apesar de a corrosão poder causar problemas associados com deterioração ou destruição de materiais esta apresenta sob certas circunstâncias, aspectos benéficos. A corrosão leva a oxidação de aços inoxidáveis e de Ti, possibilitando a formação das respectivas camadas protetoras; torna o Al anodizado pelo processo de oxidação, conferindo um bom aspecto a peças decorativas; fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas; e, proteção catódica com anodos galvânicos para a proteção de aço-carbono usado em instalações submersas ou enterradas (GENTIL, 2007).

A corrosão pode atingir todos os metais, não existe nenhum que não sofra este processo, basta haver meio corrosivo suficiente para que isso ocorra (OLMEDO et al., 2009). O ouro e a platina são praticamente inatacáveis nos meios comuns, mas corroem quando imersos em uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico; o aço inoxidável apresenta processo corrosivo em presença de íon cloreto; o alumínio, apesar de resistir aos ácidos oxidantes (como é o caso do ácido nítrico), não resiste ao ácido clorídrico e nem ao hidróxido de sódio, sendo rapidamente corroído na presença de mercúrio; o cobre e suas ligas corroem em presença de soluções amoniacais e em ácido nítrico; e, o titânio o qual sofre corrosão em ácido fluorídrico, embora seja resistente a outros meios ácidos (OLMEDO et al., 2009; SILVA e OLIVERA, 2011).

Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais específicas, perdem a sua reatividade química e se tornam extremamente inertes; esse fenômeno denominado passivação é exibido pelo cromo, níquel, titânio e outros. O comportamento passivo resulta da formação de um filme de óxido muito

fino e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira de proteção contra o processo corrosivo (DALVI, 2014).

O grau de corrosão das ligas utilizadas na cavidade bucal depende de uma série de fatores: tipo de liga utilizada, quantidade de liga exposta, técnica de fabricação, procedimentos de polimento e sua manipulação (GENTIL, 2007; ROSA, 2007).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas de acordo com sua aparência ou forma de ataque, são elas: corrosão uniforme, por placas, alveolar, localizada ou por pite, intergranular ou intercrystalina, intragranular ou transcristalina, filiforme, por esfoliação, gráfitica, por dezincificação, empolamento pelo hidrogênio e corrosão em torno de cordão de solda (CALLISTER, 2002; GENTIL, 2007).

A corrosão localizada ou por pite (*pitting corrosion*) ocorre na superfície de um metal e apresenta-se com diâmetro pequeno, variando de alguns micrômetros até alguns milímetros, e com poder de perfurar de maneira discreta um material em um espaço de tempo relativamente curto (GENTIL, 2007). A forma da cavidade é frequentemente responsável pelo seu crescimento contínuo, uma vez que devido ao seu pequeno diâmetro esta passa despercebida, permitindo que se alastre em profundidade (DALVI, 2014). Essas cavidades podem ou não se tornar preenchidas com produtos de corrosão. O íon cloreto (Cl^-) penetra a camada de óxido através de poros e defeitos mais facilmente do que outros íons. O grau de corrosão por pites aumenta com a concentração do íon causador, com a diminuição do pH e com o aumento da temperatura (ELIADES et al., 2004; DALVI, 2014).

A corrosão de metais que ocorre na boca é, principalmente, do tipo eletrolítica, devido à interação de duas ligas, que gera corrosão galvânica. Em Ortodontia, a corrosão por pite em bráquetes e fios é importante, enquanto a corrosão por fenda ocorre em ligaduras elastoméricas. Também se observa corrosão devida ao atrito durante o deslizamento do fio metálico no braquete. Somam-se, ainda, variações de pH e temperatura, tensão cíclica, fadiga, flora intrabucal, biofilme, substâncias que entram em contato com as ligas e ácidos da saliva (ELIADES et al., 2004). Desta forma, a corrosão intrabucal é um processo complexo, que depende da composição e estado termomecânico da liga, em combinação com a fabricação, acabamento da superfície, aspectos mecânicos em função, do meio e estado sistêmico do hospedeiro (MORAIS et al., 2007).

A corrosão eletroquímica pode ocorrer sempre que existir heterogeneidade em relação ao material metálico e o meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 1996).

A natureza química corporal é considerada complexa e altamente variável devido a uma variedade de sais (cloreto de sódio: NaCl, cloreto de potássio: KCl e cloreto de cálcio: CaCl₂), proteínas (albumina, fibrinas, colágenos), células (osteoblastos, fibroblastos, monócitos) e da atividade celular (remodelamento celular, respostas imunológicas e atividade neural). Esta situação é altamente significativa para o processo de corrosão das ligas de mini-implantes. Por exemplo, os íons de hidrogênio (H⁺) e cloro (Cl⁻), que são abundantes em ambiente fisiológico normal, são conhecidos por acelerarem a dissolução dos íons metálicos das ligas de implantes; numa solução com a presença desses íons em baixa quantidade de oxigênio, os íons presentes na superfície metálica são liberados. Alguns fatores como pH baixo, alta concentração de Cl⁻ e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na presença de inflamação e de algumas proteínas podem acelerar o processo de corrosão *in vivo* dos implantes (ROSA, 2007).

As ligas metálicas tendem a sofrer um variável grau de corrosão quando localizadas em um ambiente úmido como a cavidade bucal devido à variação da temperatura, à quantidade e qualidade da saliva, à presença do biofilme dental, ao pH, às propriedades físicas e químicas dos alimentos e às condições de saúde geral e local (DALVI, 2014).

Uma das técnicas para avaliar a resistência à corrosão dos materiais é através da obtenção de curvas de polarização potenciodinâmicas. Esse ensaio de natureza eletroquímica tem o intuito de medir a resistência à corrosão por pites, revelando o potencial de pite (E_{pite}), o qual reflete a tendência à propagação irreversível. Quanto maior o seu valor, menor será a susceptibilidade do material à corrosão localizada (CAVALCANTI, 2002). A curva de polarização é obtida através do ensaio eletroquímico com o potenciostato, imergindo o corpo de prova em uma solução teste. O potenciostato é um aparelho capaz de manter de forma constante uma diferença de potencial elétrico entre o corpo de prova (eletrodo de trabalho) e eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência) para que assim seja possível verificar a corrosão; além disso, é necessário o eletrodo de platina de grande área, o qual atua como contra-eletrodo, e tem função de catodo, recebe elétrons liberados pelos anodos (eletrodos de trabalho). Dessa forma a corrente

registrada no sistema, permite caracterizar as reações eletroquímicas que se estabeleceram no sistema (CÉ, 2010).

2.2.1 Corrosão do Titânio

O titânio é um material bastante reativo, com alta afinidade pelo oxigênio e que apresenta apreciável resistência à corrosão em virtude da formação de um óxido estável e protetor na sua superfície. Analisando o diagrama de Pourbaix para o titânio (Figura 1), pode-se prever as tendências do processo de corrosão. Verifica-se uma ampla região de provável passividade correspondente à estabilidade dos óxidos de titânio (TiO , TiO_2 e Ti_2O_3). Dos três óxidos, o TiO_2 é o mais estável em solução aquosa por toda a escala de pH. Este óxido, com titânio em estado de oxidação +4, pode ser formado pela seguinte reação anódica: $\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. De acordo com o diagrama, a ruptura do filme de TiO_2 e a resultante corrosão do titânio pode ocorrer sob condições ácido-redutoras (BAUER, 2007).

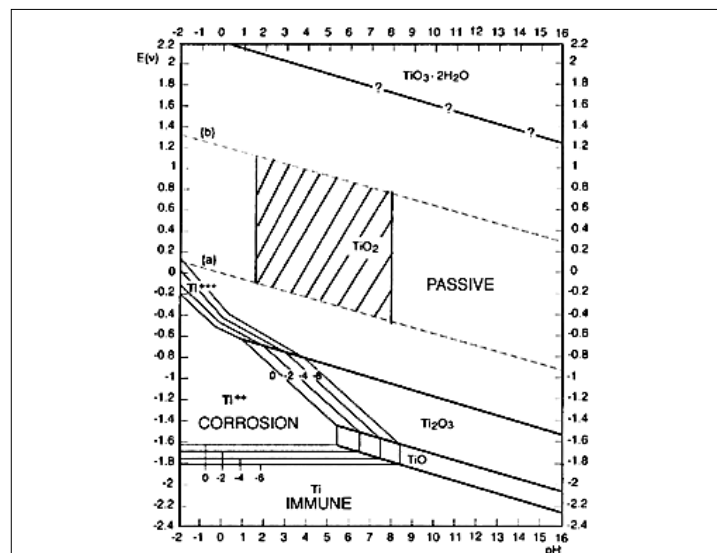


Figura 1 – Diagrama de Pourbaix do titânio: Adaptado de Bauer (2007).

Quando o titânio e suas ligas são tratados termoquimicamente, como no processo de nitretação, a fim de melhorar propriedades de superfície, alterações no comportamento do material frente a um meio corrosivo são observadas em maior ou menor escala dependendo das condições em que foram feitos os tratamentos

(MANHABOSCO, 2009; AZEM et al., 2016; BODELÓN et al., 2016; ESEN et al., 2016).

As formas de corrosão do titânio e suas ligas estão diretamente relacionadas com o meio e podem estar associadas ou não a esforços mecânicos, sendo as principais a corrosão generalizada, corrosão por frestas, corrosão por pites e corrosão por erosão (BAUER, 2007).

A corrosão generalizada é caracterizada por um ataque relativamente uniforme na superfície do metal exposta a meios extremamente agressivos, como soluções ácido-redutores fortes e temperaturas elevadas. Nestes casos, o filme de óxido protetor pode deteriorar-se, deixando desprotegida a superfície do metal que se oxida liberando íons trivalentes, como se pode verificar no diagrama de Pourbaix (Figura 1) na região de estabilidade de Ti^{+3} (segundo a reação $Ti \rightarrow Ti^{3+} + 3e^-$) que tem coloração violeta em meios ácidos. Se o meio ácido aquecido tiver oxigênio dissolvido ou outro agente oxidante presente, o íon Ti^{+3} é instantaneamente oxidado a Ti^{+4} (menos solúvel) o qual a seguir sofre hidrólise para formar TiO_2 (insolúvel). A hidrólise dos íons de titânio, muitas vezes, propicia o desenvolvimento de filmes de óxidos com diferentes colorações (SCHUTZ, 1987).

A corrosão por pites é uma forma de corrosão puntiforme, que ocorre devido à presença de íons agressivos no meio e se inicia nas imperfeições do filme de óxido ou inclusões de outro metal no óxido, em decorrência do processo de fabricação. Esta forma de corrosão manifesta-se pela formação de cavidades (pites) geralmente com profundidade maior que o diâmetro e borda angulosa (GENTIL, 2007) (Figura 2)

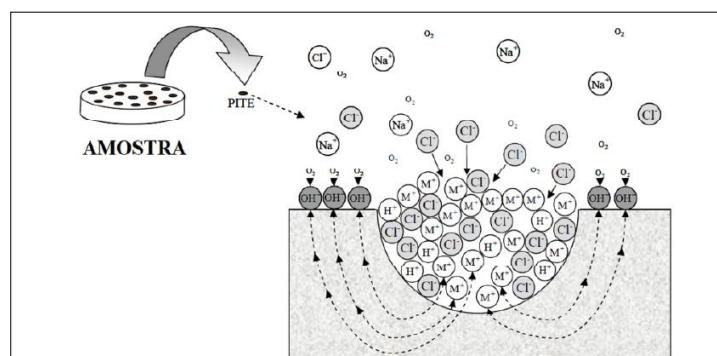


Figura 2 – Esquema de corrosão por pites de um metal (M) em meio rico em O_2 e NaCl: Adaptado de Gentil (2007)

A formação inicial dos pites é difícil de ser detectado devido ao seu pequeno tamanho, o que requer um tempo maior para possibilitar a detecção visual. Diversos fatores influenciam a corrosão por pites, são eles, o ambiente, componentes do metal, potencial, temperatura e condições de superfície. No fator ambiente, inclui-se a concentração do íon agressivo, pH e concentração do inibidor. O mesmo metal pode mostrar diferentes potenciais de pite em diferentes ânions, mas, em geral, o íon cloreto é um dos mais agressivos de todos. Em soluções de alta concentração de cloretos, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado de potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo e, acima dele, o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção, embora um exame detalhado da região passiva mostre que a corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto do que em soluções em que este íon esteja ausente (GENTIL, 2007; BARÃO et al., 2012).

Para diminuir a susceptibilidade à corrosão por pites é realizado a anodização após a fabricação ou instalação de equipamentos de titânio, a fim de remover partículas de ferro e engrossar o filme passivo (FAGE et al., 2016). No titânio, em presença de Cl^- , a corrosão ocorre em potenciais muito elevados e difíceis de serem alcançados espontaneamente (BARÃO et al., 2012).

A corrosão por erosão ocorre quando o eletrólito excede a velocidade crítica que é característica para cada material e meio. No caso do titânio em água do mar, a velocidade crítica é de 27 m/s (GENTIL, 2007). Além destas formas mais comuns de corrosão, os materiais metálicos à base de titânio podem sofrer ainda corrosão sob tensão, corrosão por fadiga e danos por hidrogênio. A corrosão sob tensão verificada por Brawn em NaCl, foi estudada por Pourbaix (1971) em baixos potenciais em meio ácido de cloreto de hidrogênio (HCl), o qual sugeriu que a formação e propagação de trincas estão associadas à difusão de hidrogênio atômico e a formação de hidreto de titânio que possuem características não protetoras, além de ser frágil e poder constituir o caminho preferencial das trincas.

Observam-se diferentes comportamentos do metal quando a superfície está previamente recoberta com óxido ou desprovida do mesmo. Na presença do óxido, a reação de liberação de hidrogênio se dá inicialmente sobre a superfície oxidada até que, em um dado sobrepotencial, a superfície se torna ativa e a corrente anódica cresce proporcionalmente, embora juntamente continue a ser liberado algum hidrogênio. No caso do metal isento de óxido, ocorre inicialmente à dissolução do

metal, depois de estabelecida a reação com o hidrogênio a corrente catódica predomina (BAUER, 2007).

Apesar das ligas de titânio serem conhecidas pela sua resistência à corrosão devido à estabilidade da camada passiva de óxido de titânio na superfície, já foi relatada a corrosão de mini-implantes ortodônticos da liga Ti6Al4V após aplicações clínicas (MIKULEWICZ et al., 2011). Geralmente, a corrosão é observada quando a película de óxido de titânio decompõe localmente, e uma rápida dissolução do metal subjacente ocorre sob a forma de corrosão por *pittings*. Quando um mini-implante é inserido no osso, a pressão sobre o mini-implante pode levar à corrosão sob tensão ou fissuras da liga. Este craqueamento pode propagar-se no meio fisiológico ou em um meio corrosivo (PATIL et al., 2015).

A resistência à corrosão é em geral conferida pela formação de filme passivo, que consiste principalmente de TiO_2 , sendo também responsável pela biocompatibilidade do material (MANHABOSCO, 2009; GIL et al., 2012; FAGE et al., 2016). Nos mini-implantes ortodônticos, esse filme passivo apresenta composições diferentes dependendo da marca, bem como da profundidade analisada, sendo predominante a presença de Ti, C (carbono) e O (oxigênio) (SILVERSTEIN et al., 2016).

O titânio possui elevada afinidade pelo oxigênio, reagindo com o mesmo, e formando um óxido protetor na superfície com excelente estabilidade e aderência. O filme fica na superfície do metal com 5 – 10 nm de espessura e com composição predominante de TiO_2 e menores quantidades de Ti_2O_3 e TiO (FAGE et al., 2016). Exposto ao ar ou aos fluidos biológicos, esse filme é criado, conferindo ao material excelente resistência a corrosão (MELO, 2007; FAGE et al., 2016).

A teoria de formação de filmes contínuos, que ocorre em metais nobres como no caso do titânio, foi primeiramente estudada por Verway em 1935 e posteriormente complementada por vários outros autores como Bockris, Sato e outros. Atualmente, existem basicamente duas teorias de formação da camada protetora, o Modelo de Alto Campo (*High Field Model* - HFM) e o Modelo de Defeitos Pontuais (*Point Defect Model* – PDM). O HFM pressupõe que a força do campo elétrico através do filme diminui com o aumento da espessura deste, considerando-se o campo constante. Este modelo tem sido usado por vários autores para explicar o crescimento anódico de filmes de óxidos sobre superfícies metálicas, em meios aquosos. A cinética do crescimento do filme é diretamente proporcional ao potencial

aplicado e inversamente proporcional a densidade de corrente. O PDM defende que, para filmes passivos finos, a força do campo elétrico é independente da posição dentro do filme. Este modelo se baseia no fato que o processo na interface metal/filme é o responsável pelo crescimento do filme e pela transferência de carga (MELO, 2007).

A anodização do titânio mostra que, a espessura, a composição e a morfologia do filme formado dependem diretamente das condições em que estes filmes são formados, tais como a composição do eletrólito, do potencial aplicado e do tempo de anodização. A oxidação anódica do titânio é um fenômeno complexo devido à formação de muitos óxidos e sub-óxidos cristalizados em diferentes sistemas cristalinos. A fase predominante é o TiO_2 com três formas cristalográficas: o anatásio, o rutilo e a brookita. Somente o rutilo forma uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A grande afinidade do titânio pelo oxigênio o torna vulnerável à corrosão em temperaturas elevadas. Esta vulnerabilidade pode ser reduzida pela formação prévia de um filme anódico de óxido. Além disso, a propriedade protetora destes filmes pode ser reforçada pela incorporação de elementos de adição tais como enxofre ou fósforo, provenientes do banho eletrolítico de anodização, através da “dopagem” controlada do óxido anódico (FERDJANE et al., 1990).

Na liga de $Ti6Al4V$ a camada protetora de óxido superficial é composta por TiO_2 com pequenas quantidades de óxido de alumínio (Al_2O_3), grupos hidroxílicos e água, sendo formada quando o objeto entra em contato com um meio rico em oxigênio (HANAWA, 2004). Essa camada de óxido superficial é menos estável do que a do Ti cp porque o Al e V desestabilizam quimicamente a liga, tornando-a mais vulnerável à corrosão (GOLDBERG e GILBERT, 2004). Como o V não está presente na camada de óxido superficial de $Ti6Al4V$, Ti e Al são os íons metálicos mais susceptíveis de serem liberados a partir da superfície de $Ti6Al4V$ (HANAWA, 2004; SALDAÑA et al., 2006).

A figura 3 mostra o voltamograma cíclico ou também chamado de curva de polarização cíclica para a liga $Ti6Al4V$ obtido na região de potenciais entre -1,5 V e 3 V. Este intervalo de potenciais abrange os principais processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do material. Um primeiro pico de oxidação ocorre a -0,60 V com corrente de pico anódico de $54 \mu Acm^{-2}$. Este pico pode estar relacionado à oxidação correspondente ao hidrogênio adsorvido na rede cristalina do titânio. Esta

adsorção ocorre quando se aplicam potenciais próximos aos de descarga de hidrogênio. Entre os potenciais de -0,4 V até próximo a 0,0 V observa-se uma região de ativação onde pode ocorrer uma ligeira dissolução metálica. Outra região importante no voltamograma cíclico é uma grande faixa de estabilidade de corrente elétrica, de 0,0 até 1,5 V, com densidade de corrente passiva de $125 \mu\text{Acm}^{-2}$. Nesta fase ocorre o crescimento do filme de TiO_2 na superfície metálica, juntamente com a oxidação de TiO e Ti_2O_3 , que são formados naturalmente neste biomaterial. Um segundo pico anódico é observado em potenciais de 2,064 V, e densidade de corrente anódica de $168 \mu\text{Acm}^{-2}$. Este pico está relacionado com o aumento de espessura da camada de óxido formada na superfície. Na região catódica do voltamograma observa-se um pico a -0,90 V e densidade de corrente catódica de $80 \mu\text{Acm}^{-2}$.

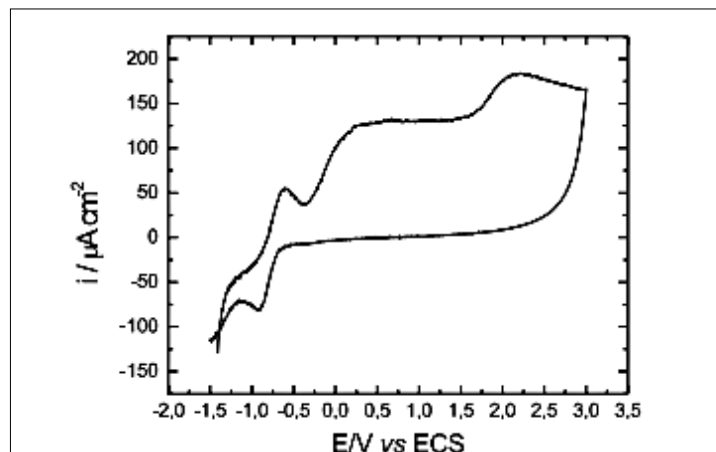


Figura 3 – Curva de polarização cíclica da liga Ti6Al4V:
Adaptado de Ramiro e Guastaldi (2002)

Já o Ti cp mostrou uma grande região passiva e um potencial de ruptura de filme elevado, acima de 2,2 V, com densidade de corrente passiva de aproximadamente $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$. Nos ensaios de voltametria cíclica verificou-se que para o Ti cp a corrente responsável pela formação do filme, durante o primeiro ciclo de varredura, foi superior a 10 mA, enquanto que para a liga Ti6Al4V foi de aproximadamente 2 mA (MELO, 2007).

Quando a camada protetora de TiO_2 é danificada, em geral, ela se refaz rapidamente. Entretanto, uma alteração do ambiente, pode fazer que um material passivado se reverta para um estado ativo, causando um aumento substancial na taxa de corrosão. Esse fenômeno de passivação pode ser medido em termos das

curvas do potencial de polarização em função da corrente. Com o aumento do potencial, a corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, o qual permanece independente do potencial, denominada região passiva. Finalmente, em valores de potencial ainda maiores, a corrente aumenta novamente em função do potencial (CALLISTER, 2002).

Em condições anódicas e em um ambiente com ausência de oxigênio, pode ocorrer uma corrosão galvânica, o filme danificado poderá não se reestruturar devido à falta de oxigênio, formando regiões com ranhuras ou fissuras que terão diferença de concentração, possibilitando assim, a ocorrência deste tipo de corrosão. O titânio e suas ligas quando atacados por soluções contendo cloretos, brometos, iodetos, fluoretos ou sulfatos em temperaturas acima de 70°C estão sujeitas a um ataque localizado por corrosão galvânica (MELO, 2007).

O uso dos mini-implantes tem sido expandido, mas existem ainda muitos fatores desconhecidos que podem afetar o sucesso clínico dos mini-implantes, dentre eles a biocompatibilidade das ligas utilizadas em sua fabricação. Quando os mini-implantes são inseridos no osso, a biocompatibilidade é uma importante consideração, pois mesmo com o mais inerte dos materiais, algum grau de liberação de íons e de corrosão metálica é inevitável. A presença de íons de Cl^- , Na^+ e bicarbonato (HCO^{-3}) em contato com o mini-implante é capaz de promover mecanismos de corrosão do metal (DALVI, 2014). A presença de defeitos na superfície favorece a nucleação prematura de trincas de fadiga e de pontos de concentração de tensões. O crescimento de trincas é acelerado pelo mecanismo de corrosão (AZEVEDO e JUNIOR, 2002).

Íons de titânio, alumínio e vanádio foram detectados nas superfícies dos mini-implantes de duas marcas comerciais diferentes, *SIN* e *Neodent*, através da análise de espectroscopia de dispersão de energia. Também foi verificada a presença de alguns contaminantes (silício, sódio, carbono e oxigênio) nas superfícies de todas as amostras, variando os elementos de acordo com a marca comercial (ROSA, 2007).

2.2.2 Curvas de polarização

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons possui um potencial E , dado pela equação de Nernst. Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará, e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial. Pode ocorrer que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido a reações e fenômenos que interferem no processo. É o caso mais comum em corrosão, sendo esse valor conhecido como potencial de corrosão, E_{corr} ou potencial de circuito aberto (OCP). O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo essa variação conhecida como polarização (GENTIL, 2007).

As curvas de polarização cíclicas obtidas a partir de um potenciostato são resultados das ações catódicas e anódicas que ocorrem na interface metal-eletrólito. Esse ensaio de natureza eletroquímica tem o intuito de caracterizar a resistência à corrosão por pites, revelando o potencial de pite (E_{pite} ou E_p), o qual reflete a tendência à propagação irreversível dessa forma de ataque. Quanto maior o seu valor, menor será a susceptibilidade do material à corrosão localizada (CAVALCANTI, 2002).

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser feita num diagrama E em função de $\log i$ (i representa a corrente). No qual a partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. Entre os numerosos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental. Esse método consiste em realizar uma eletrólise, em que se utiliza como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido com um potencial de eletrodo controlado (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente). Representando-se graficamente a relação $E = f(i)$ ou $i = f(E)$, obtém-se uma curva de polarização. As curvas de polarização a potencial controlado podem ser de dois tipos, potenciocinética ou potenciostática. A curva potenciocinética é aquela em que se tem variação contínua ou em degraus do potencial de eletrodo, em função do tempo t . O registro imediato da corrente, em função da variação de potencial, implicará a obtenção de uma curva

de polarização, que será a resposta do sistema àquela variação de potencial imposta externamente. Já a curva potencioestática é aquela em que se tem variação descontínua do potencial de eletrodo, modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente, após sua estabilização. Neste caso, os valores obtidos, chamados de valores estacionários, não são função do tempo (GENTIL, 2007; NUNES, 2007).

O ensaio de polarização é conduzido através da variação do potencial, medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado, o que é representado graficamente pela curva de polarização (Figura 4). Esse ensaio tem o intuito de caracterizar a resistência à corrosão por pites, revelando o E_{pite} , o qual reflete a tendência à propagação irreversível dessa forma de ataque (CAVALCANTI, 2002).

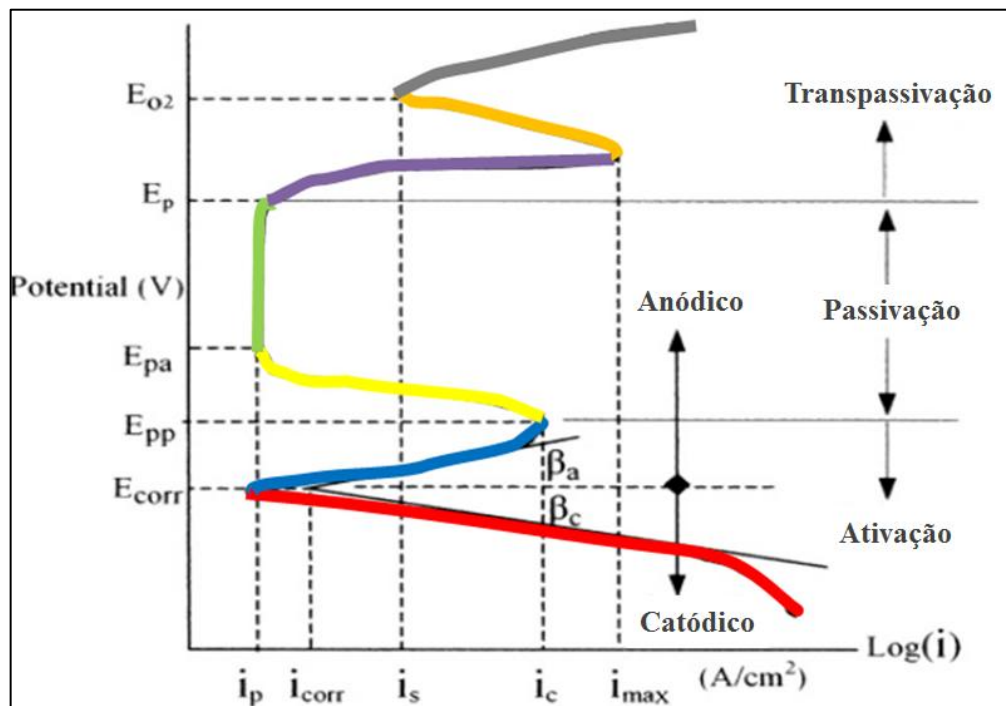


Figura 4 – Curva hipotética de polarização linear com corrosão por pites (i_p = densidade de corrente passiva; i_{corr} = densidade de corrente da corrosão; i_s = densidade de corrente secundária; i_c = densidade de corrente crítica; i_{max} = densidade de corrente máxima; E_{pa} = potencial passivo; E_{corr} = potencial de corrosão; E_{O_2} = potencial de evolução do O_2 ; E_{pp} = potencial passivo primário; E_p = potencial de *pitting*). Adaptado de Perez (2004).

Na curva de polarização descrita na figura 4, visualiza-se a primeira região em vermelho que representa o ramo catódico no qual ocorre o processo de redução, isto

é, o ganho de elétrons. A partir do E_{corr} tem-se o ramo anódico, iniciado no segmento azul, que representa o processo de oxidação, no qual se tem perda de elétrons para o meio, com conseqüente aumento da corrente (i_c) até o potencial passivo primário (E_{pp}). O material representado tem a propriedade de formar camada passiva, isso é observado no trecho amarelo e no trecho verde que representam a proteção que essa camada proporciona contra a oxidação do material (potencial passivo, E_{pa}). O trecho roxo no potencial de pite (E_p ou E_{pite}) indica que a camada passiva foi suficientemente agredida pelo meio para permitir a oxidação do material, sendo o E_p o potencial que caracteriza ainda, a formação dos pites. Em seguida tem-se o trecho laranja e cinza que representam os processos finais da polarização, com despreendimento de oxigênio (GENTIL, 2007).

2.3 EFEITOS DA CORROSÃO DA LIGA Ti6Al4V EM SERES VIVOS

A corrosão por si só apresenta dois problemas, em primeiro lugar a perda de massa do material do implante, que é liberada para a camada passiva ou para o organismo. Esta perda pode ser determinada usando técnicas eletroquímicas combinadas com métodos analíticos. Em segundo lugar, a concentração de íons liberados pela corrosão pode causar danos em longo prazo à saúde (ROSA, 2007). O acúmulo de metais em alguns tecidos e a difusão destes pelo organismo podem causar efeitos desfavoráveis, variando de uma leve descoloração tecidual à osteólise asséptica ou mesmo a uma necrose estéril (LUGOWSKI et al., 1991; SCHLIEPHAKE et al., 1993).

O titânio é geralmente visto como uma substância inerte com efeitos colaterais mínimos (LUGOWSKI et al., 2000). A camada protetora de TiO_2 desempenha um papel importante na resistência à corrosão e na biocompatibilidade dos biomateriais à base de titânio (LICAUSI et al., 2013; SOUZA et al., 2015). No entanto, o titânio pode sofrer corrosão no ambiente bucal liberando íons metálicos para os tecidos (SOUZA et al., 2015). A presença de partículas metálicas no organismo receptor pode ser prejudicial, como em casos de parafusos e placas de fixação à base de titânio e especialmente em próteses que apresentam efeito friccional (CASE et al., 1994; LUGOWSKI et al., 2000).

Os íons liberados pelo processo de degradação e corrosão dos bráquetes ortodônticos de titânio comercialmente puro e de bráquetes da liga Ti6Al4V não permanecem nas proximidades do metal implantado (GIOKA et al., 2004). Os íons de titânio, vanádio e alumínio liberados por implantes dentários foram encontrados no cérebro, rim, fígado e baço de coelhos (LUGOWSKI et al., 1991). O alumínio e o vanádio têm sido relacionados a doenças como a osteomalácia, anemia, neurotoxicidade, granulomatose pulmonar e lesões renais (LUGOWSKI et al., 1991; SCHLIEPHAKE et al., 1993).

Esses problemas podem não ser extremamente relevantes no contexto ortodôntico devido ao pequeno tamanho do mini-implante e o curto espaço de tempo que este fica no interior do osso. Contudo, a liberação de íons metálicos pode prejudicar a estabilidade e a biocompatibilidade do dispositivo. A resistência à corrosão em fluidos corporais desempenha um papel importante na biocompatibilidade e na manutenção do mini-implante em tecidos humanos. Além disso, as partículas metálicas podem ser perdidas por abrasão durante o torque de inserção e remoção dos mini-implantes, e pode ser depositado na borda do tecido ósseo, prejudicando a estabilidade do mesmo (SEDARAT et al., 2001).

Em um estudo realizado após a imersão de mini-implantes em saliva artificial foi avaliado a liberação de íons através da análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDE) e as alterações de superfície dos mini-implantes através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). A análise qualitativa por meio do MEV revelou superfícies rugosas e irregulares, sugestivas de áreas de corrosão após 120 dias de imersão em saliva artificial. Concluíram que os mini-implantes testados apresentaram resultados compatíveis com a biossegurança das ligas para serem utilizados *in vivo* (ROSA, 2007).

Apesar da liga Ti6Al4V ser amplamente utilizada em implantes dentários, esta demonstrou efeitos negativos sobre a viabilidade celular pela liberação de Al e V (OKAZAKI et al., 1998), com conseqüente influência em sua biocompatibilidade (IKARASHI et al., 2007; CORDEIRO e BARÃO, 2017). Na liga Ti6Al4V, os 4% de vanádio e os 6% de alumínio, adicionados para melhorar as propriedades mecânicas do Ti, podem ser suficientes para provocar reações adversas sistêmicas e locais (STEINMANN, 1998).

A presença de íons e partículas de titânio em tecidos humanos induz a ativação de macrófagos, neutrófilos e linfócitos T com elevação de citocinas e

proteinasas que podem promover a reabsorção óssea (KUMAZAWA et al., 2002). A coalescência de partículas originárias de próteses médicas foi verificada em vesículas de macrófagos no fígado, baço e linfonodos (URBAN et al., 2000; KUMAZAWA et al., 2002; GOODMAN, 2007). Nos linfonodos, as partículas de titânio variaram de 0,1 mm até 50 mm, enquanto no fígado e baço as partículas variaram em até 10 mm (URBAN et al., 2000). Os íons de titânio podem induzir uma redução no número e na atividade dos osteoblastos, macrófagos e leucócitos, o que dificulta a osteogênese (LATYSH et al., 2006).

Registros de alergia clínica e eventos adversos em relação ao titânio raramente foram publicados, isto pode ser devido ao desconhecimento de possíveis reações adversas deste metal específico, a dificuldades nos métodos de detecção ou devido ao fato do metal realmente ser seguro (FAGE et al., 2016).

O alumínio entra no corpo a partir do ambiente, da dieta e do uso de medicamentos (LIU et al., 2005). A partir de implantes dentários inseridos em coelhos foram identificados íons de Al, assim como de Ti e V, no cérebro, rim e baço (LUGOWSKI et al., 1991).

Já foi verificado que mesmo em presença de íons de Al e V oriundos de implantes dentários, as células precursoras de osteoclastos são capazes de crescer e diferenciar-se em osteoclastos maduros. Além disso, essas células maduras são capazes de causar corrosão direta sobre a superfície do metal, o que pode contribuir para o afrouxamento implantar (CADOSCH et al., 2010).

O Al tem sido associado a efeitos neurotóxicos significativos, especialmente quando se considera sua associação com a doença de Alzheimer (MJOBORG et al., 1997; LIU et al., 2005; BARÃO e CORDEIRO, 2017), fragilidade óssea (MJOBORG et al., 1997), potenciais causas de inflamação local (ZAFFE et al., 2004), e associação com a osteomalácia e granulomatose pulmonar (MORAIS et al., 2007).

O vanádio é um elemento essencial para o funcionamento do nosso organismo. A maior fração do vanádio ingerida não é absorvida e é excretada junto com as fezes. A parcela absorvida do elemento, a qual é estimada em aproximadamente 5%, é retida principalmente pelos rins, ossos e fígado. Valores acima de 1,0 ng/mL do vanádio podem indicar exposição excessiva. A toxicidade do vanádio pode ser agravada quando um mini-implante é fraturado (ROSA, 2007).

O vanádio em concentrações tóxicas pode culminar em reações locais, sistêmicas ou especialmente inibir a proliferação celular. O vanádio pode ser

citotóxico para macrófagos alveolares e fibroblastos sinoviais, interferindo na mitose e na distribuição cromossômica e, portanto, pode apresentar um risco real de carcinogenicidade (BARCELOUX, 1999; HEINEMANN et al., 2003).

Morais et al. (2007) avaliaram a liberação de íons vanádio por mini-implantes da liga Ti6Al4V implantados em tíbias de coelho. Houve uma pequena liberação de vanádio após uma semana. Após 4 semanas notou-se um aumento significativo na liberação do vanádio e, após 12 semanas, a liberação deste íon decaiu sutilmente, porém sem atingir os valores liberados em uma semana. Os resultados indicam que a concentração detectada de vanádio não atingiu níveis tóxicos nos estudos com animais.

3 PROPOSIÇÃO

Objetivo geral:

- Avaliar a resistência à corrosão e as características superficiais de mini-implantes ortodônticos novos e esterilizados.

Objetivos específicos:

- Avaliar a resistência à corrosão de mini-implantes novos e esterilizados através de ensaios eletroquímicos de polarização cíclica potenciodinâmica;
- Analisar a superfície da rosca dos mini-implantes ortodônticos através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de identificar alterações superficiais, como a corrosão por pite;
- Avaliar o efeito do processo de esterilização em autoclave nos parâmetros eletroquímicos e na caracterização visual superficial da rosca de mini-implantes.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 MATERIAL

A amostra foi composta de vinte mini-implantes ortodônticos autoperfurantes (99516199, Conexão, Arujá, Brasil) com 6 mm de comprimento e diâmetro de 1,5 mm, fabricados com a liga Ti6Al4V (titânio hexa-alumínio tetra-vanádio). Os mini-implantes foram divididos em 2 grupos de 10 unidades da seguinte maneira:

- grupo 1 (controle): mini-implantes na sua forma original, como são recebidos do fabricante;
- grupo 2 (teste): mini-implantes na sua forma original, submetidos à um ciclo de esterilização por vapor saturado de água sob pressão.

4.2 MÉTODOS

Os mini-implantes do grupo 2 foram embalados individualmente em papel grau cirúrgico (Cipamed, Ribeirão Preto, SP) e submetidos à um ciclo de esterilização por vapor saturado de água sob pressão em autoclave (Vitale 21L, Cristófoli, São Paulo, SP). Para o controle da eficácia do processo de esterilização, a cada ciclo foi utilizado o Indicador Químico Integrador Steam Plus (Cristófoli, São Paulo, SP), que muda a leitura de cor após exposição ao vapor por 21 minutos a 121°C.

Foi realizada a análise visual da superfície da rosca dos mini-implantes através de um microscópio eletrônico de varredura (LEICA/LEO Stereoscan S440 - EMU, Rondebosch, África do Sul), equipado com detector de elétrons retro-espalhados e elétrons secundários. Esta análise teve como objetivo identificar alterações na superfície, como os pites, e foi realizada novamente após o ensaio de polarização nas amostras que apresentavam a curva de polarização com indícios de corrosão por pite. Na presença de alguma imagem sugestiva de pite, foi realizada a espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS), que permite a análise elementar e/ou caracterização química do material estudado, determinando quais elementos químicos estão presentes naquela região.

Para a avaliação da resistência à corrosão, todos os mini-implantes foram submetidos a ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica em potenciostato

PGSTAT 204N (Metrohm Autolab®) acoplado à um computador com o programa *Advanced Electrochemical Software* NOVA 2.0. A resistência à corrosão dos mini-implantes foi determinada pelo potencial de formação de pite (E_{pite}), identificado na curva de polarização anódica.

Para o ensaio de polarização, foi utilizado o esquema de três eletrodos imersos em uma solução de trabalho (SILVA e OLIVEIRA, 2012; COSTA, 2014). O eletrodo de trabalho foi formado pelo mini-implante acoplado, através de uma conexão, a um fio de cobre de ponta laminada com espessura de 1 mm dobrada para receber a cabeça do mini-implante. Para padronização da área do eletrodo de trabalho exposto a solução de trabalho foi desenvolvido um modelo em negativo do mini-implante em silicona, que permitiu inserção de todo o corpo do mini-implante (região de rosca de 6 mm), deixando livre a cabeça do mini-implante unido ao fio de cobre, que foram isolados com silicone. O contra-eletrodo é um eletrodo de platina de grande área que irá atuar como um catodo recebendo os elétrons liberados pelo mini-implante (anodo). O terceiro eletrodo é o de Ag/AgCl 3 Molar que funciona como eletrodo de referência. A célula eletroquímica onde os ensaios foram realizados possuía lugar padrão para inserção dos eletrodos, garantido manutenção da distância entre eles em todos os experimentos.

Os eletrodos foram imersos em 50 mL de solução de ringer lactato (trocada a cada experimento) a $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, este controle de temperatura foi dado através de Banho Ultratermostático (SL 152, Solab, Piracicaba, SP). O ringer lactato é constituído de 0,3 g/100 mL de lactato de sódio, 0,6 g/100 mL de cloreto de sódio, 0,03 g/100 mL de cloreto de potássio e 0,02 g/100 mL de cloreto de cálcio e será utilizado devido às suas características eletroquímicas e por ser isotônico ao plasma sanguíneo.

Os ensaios de polarização cíclica tiveram como potencial inicial o OCP, aumentando a uma taxa de 0,33 mV/s (1,2 V/h) e tendo como potencial final 1,4 V em relação ao OCP. O OCP foi determinado previamente a cada ensaio quando se detectava pequena variação do potencial em função do tempo ($\Delta E \Delta t$), variação esta próxima de zero. O potencial final foi pré-determinado em 1,4 V porque após esse potencial, em ensaios com a liga Ti6Al4V, o que se observa são processos de dissociação do oxigênio (RAMIRO e GUASTALDI, 2002).

A partir da curva de polarização foram registradas medidas referentes ao OCP, i_{pp} (corrente de passivação primária, considerada o ponto final de corrente no trecho de passivação) e E_{pp} (potencial de passivação primário, considerado o ponto final de potencial no trecho de passivação).

Entre os procedimentos de polarização e microscopia, os mini-implantes foram submetidos a um procedimento de limpeza em cuba ultrassônica (LS-0,8D, LimpSonic, São Paulo, SP) com detergente enzimático (Endozime AW Plus, Rio de Janeiro, RJ) por 15 minutos, seguido de limpeza na mesma cuba com acetona durante 15 minutos para remoção de resíduos. Após a limpeza, os mini-implantes foram secos com jato de ar, acondicionados em embalagens individuais de vidro e armazenados em dessecador individual, a fim de controlar a umidade do microambiente e estabilizar o processo de corrosão. Foi desenvolvido um sistema de dessecador individual para os mini-implantes no interior de um tubete de vidro com tampa, constituído de uma camada de sílica em gel e TNT (tecido não tecido).

Os procedimentos de polarização foram realizados no interior de uma gaiola de Faraday, com o objetivo de isolar o sistema das ondas eletromagnéticas externas, evitando interferências e possibilitando um resultado mais fidedigno. Ao final do ensaio de polarização, os procedimentos de limpeza e armazenamento dos mini-implantes foram repetidos, a fim de prepará-los para a análise de superfície.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório da Pós-graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora – Campus Juiz de Fora. A avaliação da superfície da rosca dos mini-implantes, realizadas através da microscopia eletrônica de varredura, foi realizada no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora.

A análise estatística foi composta pelo teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*, seguida dos testes de *Mann-Whitney* para as variáveis previamente identificadas como de distribuição não-normal e do teste t de *Student* para amostras independentes para a variável identificada com distribuição normal. O nível de significância adotado foi de $\alpha=0,05$.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO VISUAL SUPERFICIAL DA ROSCA ATRAVÉS DO MEV

Foram realizadas imagens através do MEV com magnitude de aumento de 100 e 500 vezes dos mini-implantes do grupo controle e do grupo teste.

As imagens obtidas dos mini-implantes do grupo controle (grupo 1) demonstraram, de uma maneira geral, superfície polida e regular, sem presença de manchas ou partículas aderidas (Figura 5). Exceto no mini-implante de número 3, no qual foi possível detectar porosidade sugestiva de corrosão por pite (cavidade que apresenta profundidade maior que seu diâmetro) (Figura 7). Foi realizada a EDS da região de porosidade em comparação a região sem porosidade e constatado processo de corrosão do Ti na região, com redução da concentração de Ti de 83,22% na região sem porosidade em comparação a concentração de Ti de 32,45% na região com porosidade e conseqüente acréscimo das concentrações do Al e V (Figura 8). Dessa forma, pode-se afirmar que a porosidade encontrada na MEV (Figura 7 – letra E) é uma cavidade do tipo pite.

As imagens obtidas dos mini-implantes esterilizados demonstram que a morfologia superficial foi preservada, não havendo qualquer característica visível de deformação, desgaste ou corrosão (Figura 6).

Foi possível visualizar imperfeições superficiais, em formatos positivos e negativos, característicos do processo de fabricação do dispositivo em ambos os grupos (Figura 9).

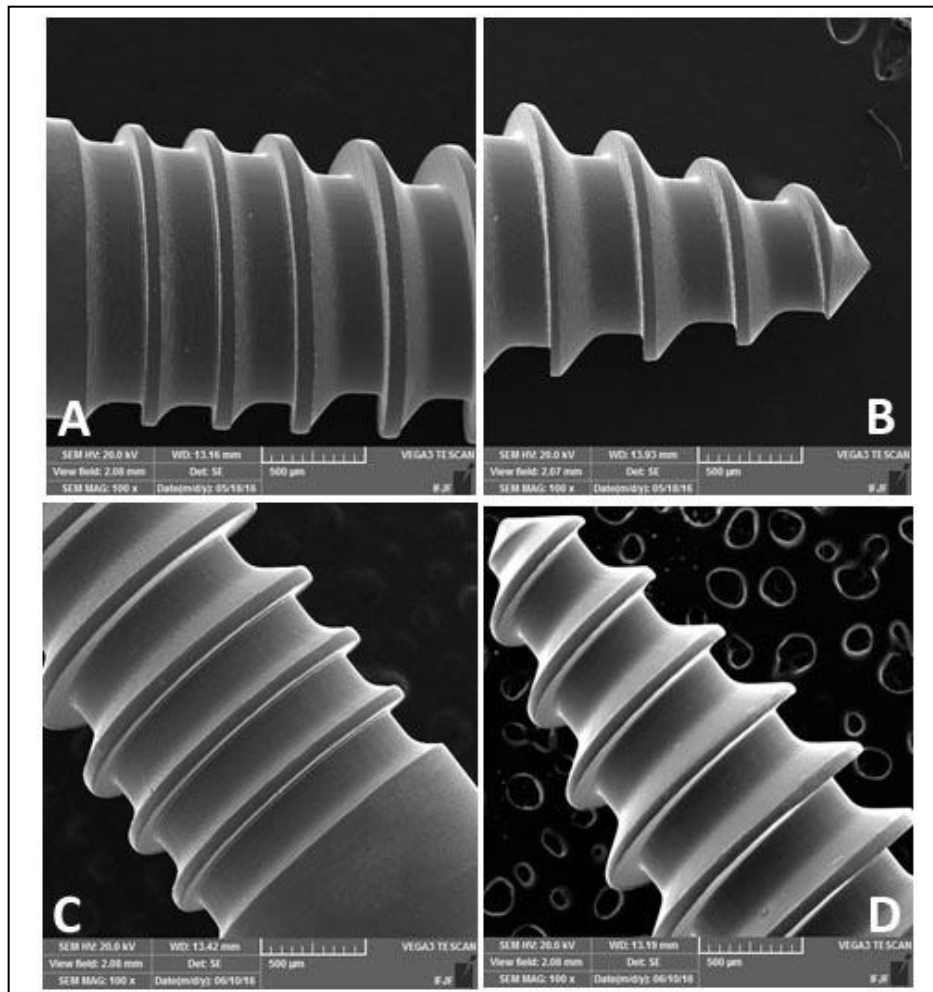


Figura 5 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Controle (Grupo 1) com aumento de 500 vezes, realizada antes (A – corpo e B – ponta) e após (C – corpo e D – ponta) ensaio de polarização.

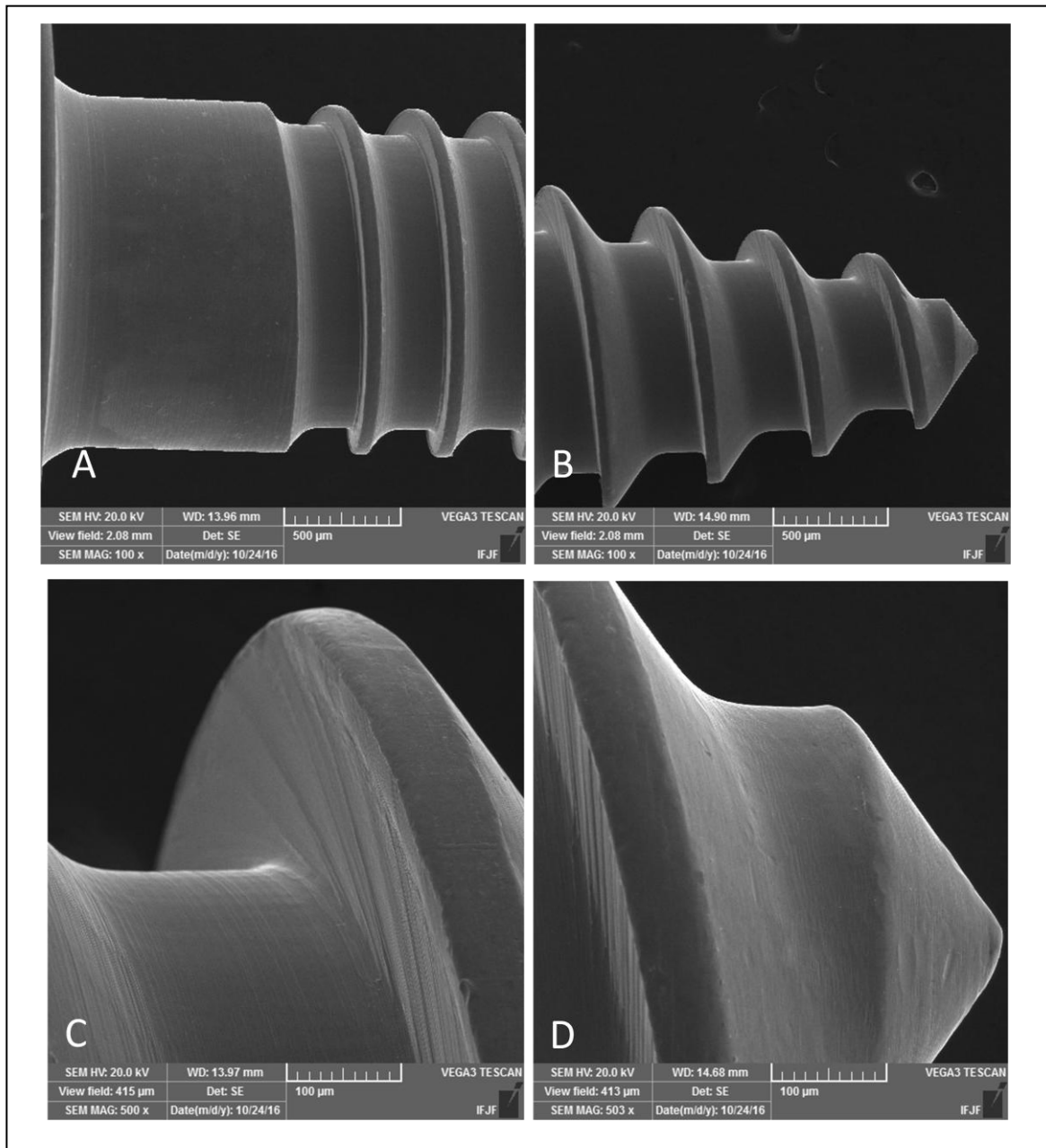


Figura 6 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Teste (grupo 2) com aumento de 500 vezes (A – corpo e B – ponta) e 100 vezes (C – corpo e D – ponta).

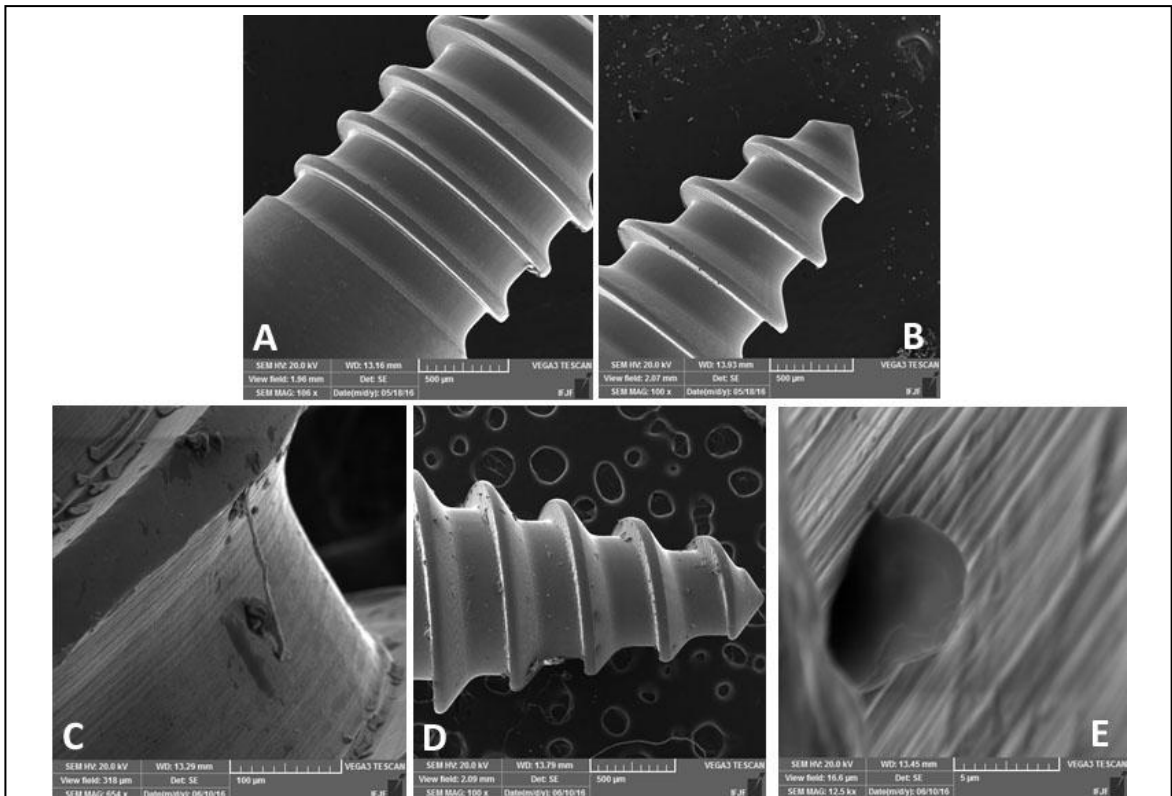


Figura 7 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 3 do Grupo Controle (Grupo 1) com aumento de 500, 100 e 5 μm vezes, realizada antes (A – corpo e B – ponta) e após (C – corpo, D – ponta e E – pite) o ensaio de polarização.

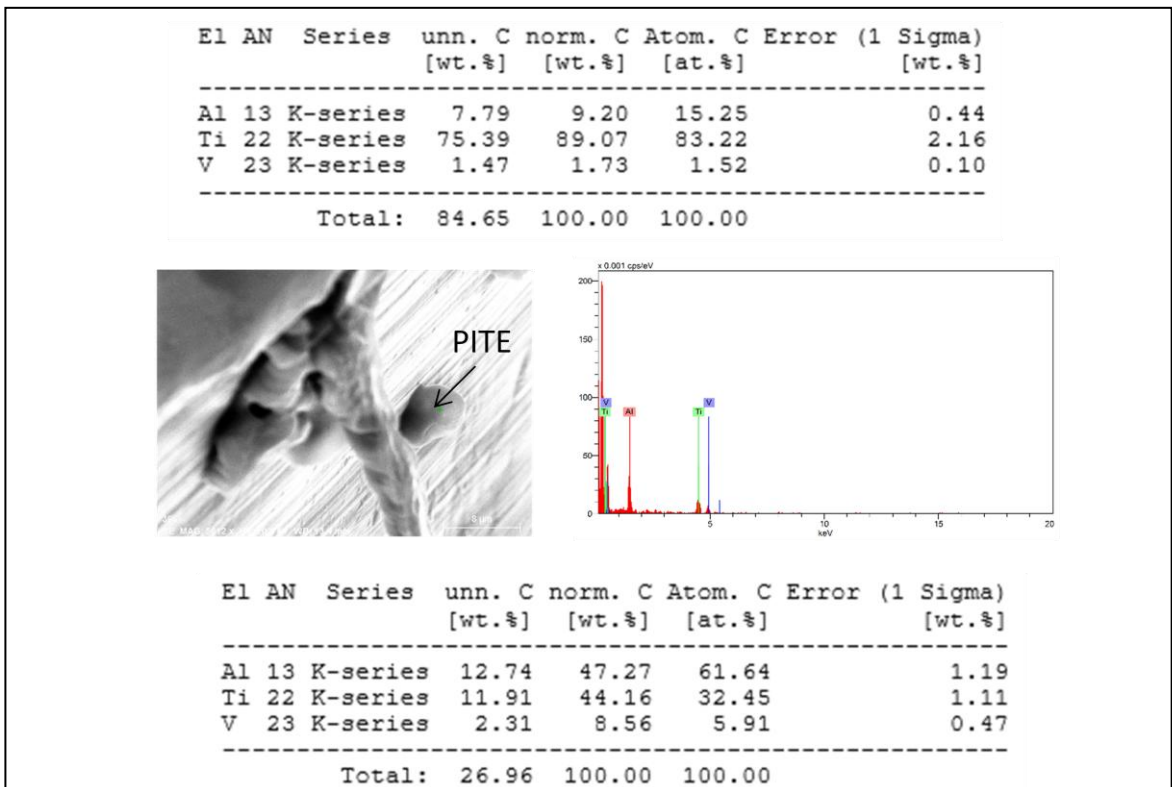


Figura 8 – Espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) do pite do mini-implante número 3 do Grupo Controle (Grupo 1).

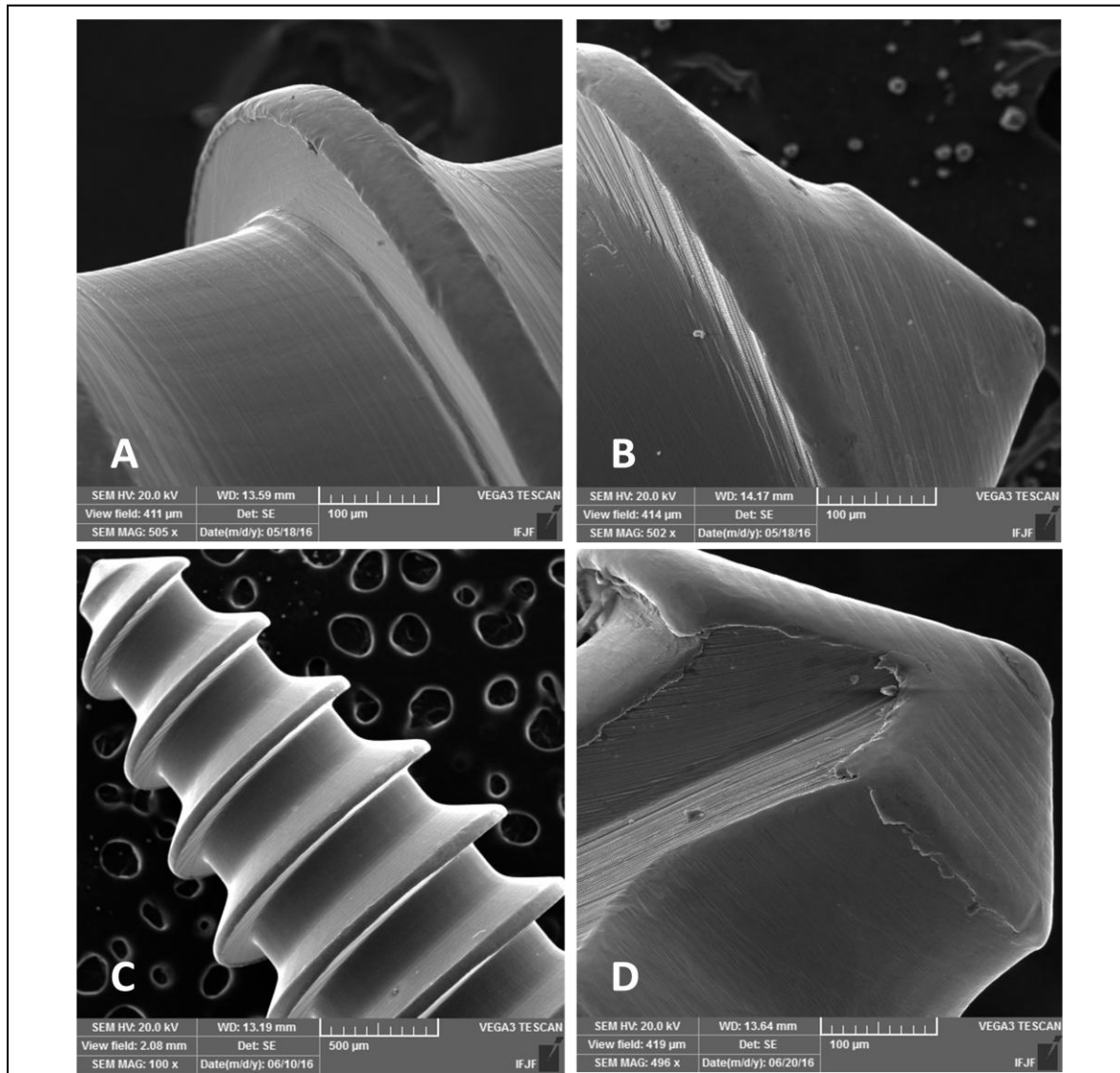


Figura 9 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura do mini-implante número 1 do Grupo Controle (A e B – aumento de 500 vezes) e do mini-implante número 1 do Grupo Teste (C com aumento de 100 vezes e D com aumento de 500 vezes), destaque para as imperfeições características do processamento de fabricação do dispositivo.

5.2 ANÁLISES DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA

O teste de normalidade de *Shapiro-Wilk* mostrou que apenas a variável OCP poderia ser considerada como oriunda de uma população com distribuição normal. As demais variáveis (E_{pp} e i_{pp}) não satisfazem o pressuposto de normalidade ($p < 0,05$) em pelo menos um dos grupos (Tabela 1). Por esse motivo, utilizou-se o teste t de *Student* para amostras independentes apenas para a variável OCP e o teste não paramétrico de *Mann-Whitney* para as demais variáveis.

Tabela 1 – Testes de normalidade de *Shapiro-Wilk* para as variáveis avaliadas

	GRUPO 1	GRUPO 2
OCP	0,602	0,364
E_{pp}	0,008	0,113
i_{pp} (100 MIL)	0,240	0

OCP - potencial de circuito aberto; E_{pp} - potencial de passivação primária; i_{pp} - corrente de passivação primária

Dados descritivos referente ao OCP, E_{pp} e i_{pp} foram extraídos das curvas de polarização cíclica de toda a amostra de mini-implantes ortodônticos. Pelo teste de *Mann-Whitney*, pode-se observar que nenhuma das variáveis apresentou diferença estatisticamente significativa entre os grupos 1 e 2 (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados descritivos dos grupos 1 e 2 referentes as variáveis OCP, E_{pp} e i_{pp}

	GRUPO 1		GRUPO 2		p-valor
	MEDIA	DP	MEDIA	DP	
OCP (V)	-0,423	0,390	-0,480	0,137	0,673*
E_{pp} (V)	0,861	0,254	0,951	0,086	0,850**
i_{pp} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	333,37	324,55	180,91	200,46	0,364**

OCP - potencial de circuito aberto; E_{pp} - potencial de passivação primária; i_{pp} - corrente de passivação primária; * teste t para amostras independentes; ** teste de *Mann-Whitney*.

O processo de determinação do OCP durou nos dois grupos, em média, 9'54" (9 minutos e 54 segundos), sendo a média do Grupo 1 de 10'03" (10 minutos e 3 segundos) e do Grupo 2 de 10'49" (10 minutos e 49 segundos).

As curvas de polarização obtidas para os mini-implantes avaliados foram muito semelhantes (Figura 10), com exceção do mini-implante número 3 do Grupo Controle (Grupo 1) que apresentou um aumento repentino de corrente medida no potencial de 0,80V (Figura 12), caracterizando o início da corrosão por pite e a quebra da resistência à corrosão do material.

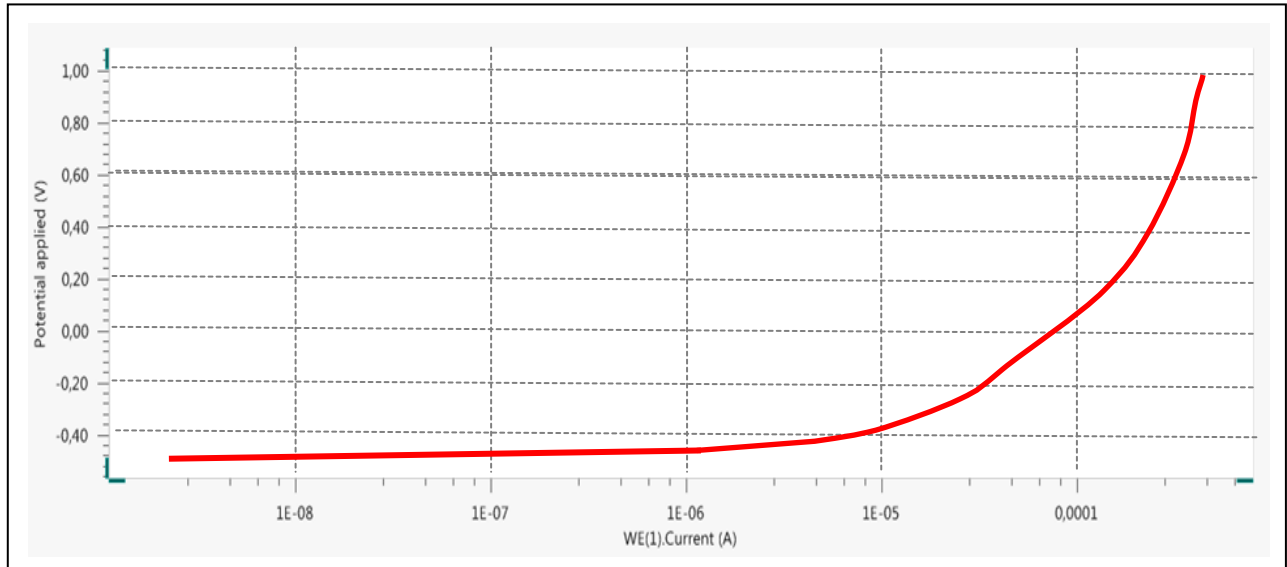


Figura 10 – Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 7 do Grupo Controle (Grupo 1).

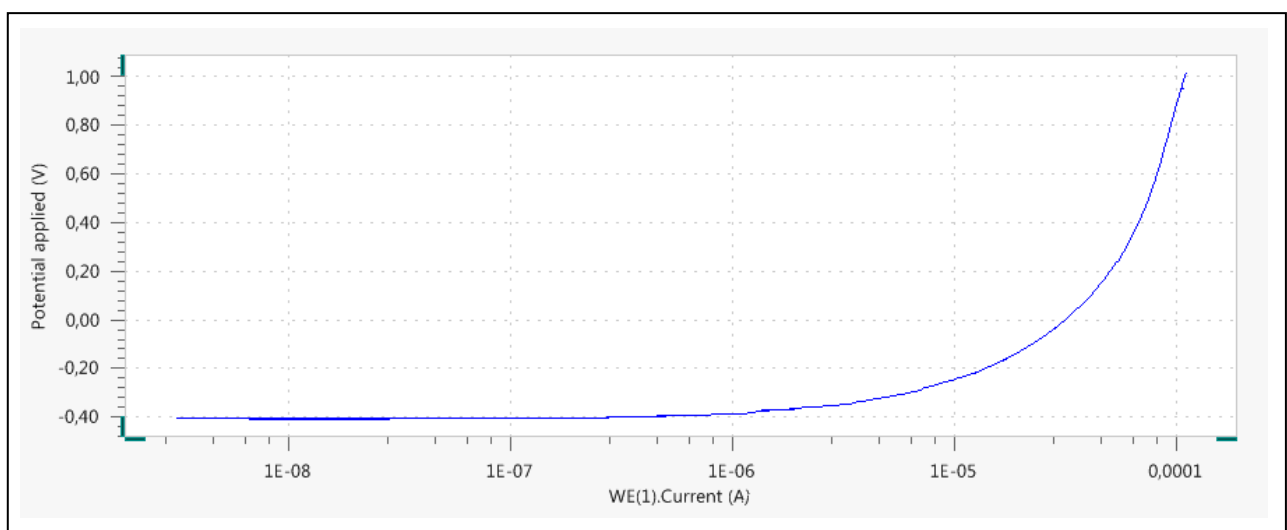


Figura 11 – Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 1 do Grupo Teste (Grupo 2).

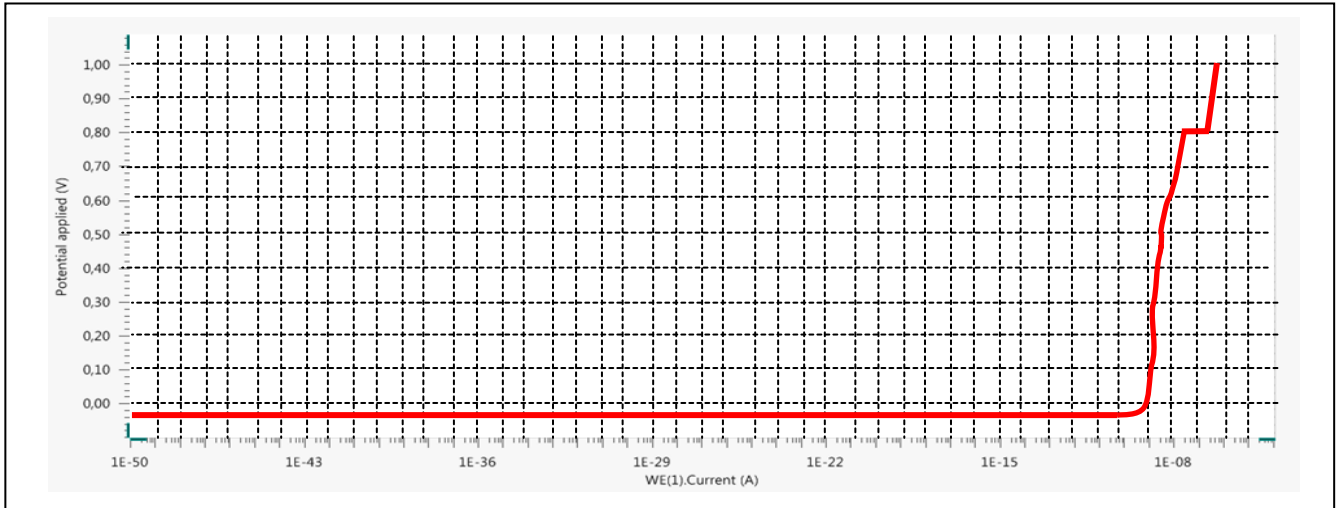


Figura 12 – Curva de polarização obtida com o ensaio de polarização do mini-implante 3 do Grupo Controle, evidenciando E_{pite} em 0,8 V.

6 DISCUSSÃO

O potencial de circuito aberto (OCP) é definido como o potencial de um material condutor de elétrons imerso em um meio eletrolítico condutor de íons e medido em relação a um eletrodo de referência (SOUZA et al., 2015). No estudo de Souza et al. (2015) o OCP foi estabilizado, em média, após 1 hora da imersão do eletrodo de trabalho no meio eletrolítico (SOUZA et al., 2015), assim como nos estudos de Manhabosco (2009), Barão et al. (2012), Azem et al. (2016) e Sampaio et al. (2016). No entanto, o OCP no estudo de Licausi et al. (2013) o OCP foi registrado após 20 min (LICAUSI et al., 2013); OCP após 250 min (GIL et al., 2012); após 2 horas (KNUTSON e BERZINS, 2013); e após 5 min (DALVI, 2014). No presente estudo, esperou-se o sistema entrar em equilíbrio eletroquímico, detectado por pequena variação do potencial em função do tempo ($\Delta E \Delta t$), para se registrar o OCP, o que ocorreu em um tempo médio de 9'54".

A polarização potenciodinâmica pode ser realizada com 3 eletrodos (RAMIRO e GUASTALDI, 2002; BARÃO et al., 2012; KNUTSON e BERZINS, 2013; LICAUSI et al., 2013; DALVI, 2014; FAVERANI et al., 2014; SOUZA et al., 2015; AZEM et al., 2016) ou 2 eletrodos (GIL et al., 2012; SAMPAIO et al., 2016). O presente estudo utilizou o sistema com 3 eletrodos, no qual a corrente é direcionada do eletrodo de trabalho para o contra-eletrodo, enquanto o potencial é medido entre os eletrodos de trabalho e de referência. A utilização desse sistema permitiu medições mais precisas, pois a ausência de corrente de elétrons no eletrodo de referência mantém seu potencial constante, propiciando uma referência estável para as medições do ensaio. Já no sistema de 2 eletrodos, é necessária uma reação complementar para manter o potencial inalterado, suprimindo a ausência do eletrodo de referência (GENTIL, 2007).

Além do número de eletrodos, a escolha do material dos eletrodos de referência e contra-eletrodo também pode interferir no ensaio de polarização, pois pode ocorrer a decomposição do solvente e/ou dissolução do eletrodo. No presente estudo, assim como em estudos anteriores (RAMIRO; GUASTALDI, 2002; LICAUSI et al., 2013; DALVI, 2014; SOUZA et al., 2015), foram empregados os eletrodos de platina e de prata, que juntamente com o ouro, são considerados os mais eficientes quando se estuda a cinética e o mecanismo de transferência de elétrons (GENTIL,

2007). Alternativamente, pode-se utilizar o eletrodo auxiliar de grafite (KNUTSON; BERZINS, 2013; FAVERANI et al., 2014), apesar de o mesmo proporcionar reações eletroquímicas mais lentas e de serem mais susceptíveis ao envenenamento por compostos orgânicos (GENTIL, 2007). Outro material utilizado é o mercúrio (KNUTSON e BERZINS, 2013; FAVERANI et al., 2014), que apesar de ser tóxico, é renovável e apresenta excelente reprodutibilidade, além de superfície lisa e uniforme.

A escolha do material do eletrodo de referência e do contra-eletrodo (também chamado de eletrodo auxiliar) visa evitar a decomposição do solvente e/ou dissolução do eletrodo, possíveis prejuízos ao ensaio de polarização. Quando se estuda a cinética e o mecanismo de transferência de elétrons, os eletrodos feitos de platina, ouro ou prata são considerados padrão ouro. Por estas razões, foi empregado o eletrodo de platina e o de prata no presente estudo, assim como nos estudos de Ramiro e Guastaldi (2002), Licausi et al. (2013), Dalvi (2014) e Souza et al. (2015). O eletrodo de contra-referência ou auxiliar de grafite foi utilizado Knutson e Berzins (2013) e Faverani et al. (2014), apesar de ser conhecido que as reações eletroquímicas envolvidas se tornam mais lentas em grafite que em eletrodos metálicos e de serem mais susceptíveis ao envenenamento por compostos orgânicos. A utilização do eletrodo de mercúrio apresenta vantagens, é renovável, apresenta excelente reprodutibilidade e mostra-se com superfície extremamente lisa e uniforme, a sua principal desvantagem, considerada neste estudo como critério de não-elegibilidade, foi a toxicidade do metal, apesar de ter sido utilizado como eletrodo de referência por Knutson e Berzins (2013) e Faverani et al. (2014).

O eletrodo de trabalho é formado pelo material o qual se busca estudar o comportamento eletroquímico, podendo ser utilizado em sua forma original, no caso o mini-implante ortodôntico da liga Ti6Al4V, como foi feito na presente pesquisa e por Souza et al. (2015) e Sampaio et al. (2016) ou através de discos ou cilindros da liga Ti6Al4V (RAMIRO e GUASTALDI, 2002; MANHABOSCO, 2009; BARÃO et al., 2012; GIL et al., 2012; KNUTSON e BERZINS, 2013; LICAUSI et al., 2013; DALVI, 2014; FAVERANI et al., 2014; AZEM et al., 2016). Considera-se de extrema relevância e aplicabilidade clínica manter o formato do mini-implante ao invés de remover suas ranhuras, como feito por do. A justificativa está no fato da entropia (processo energético presente na desorganização das moléculas) e da entalpia (processo energético presente no encontro físico das moléculas) ocorrem de formas

diferentes em superfícies lisas e em superfícies irregulares. Na região de cavidade entre uma rosca e outra do mini-implante, a desorganização e a velocidade molecular são maiores do que comparadas a uma superfície lisa, devido à diminuição da área, a qual permanece ocupada pelo mesmo número de moléculas.

No ensaio de polarização, o meio eletrolítico deve mimetizar o meio onde o material analisado fica em contato, simulando o processo eletroquímico que ocorre com determinada amostra. O presente estudo almejou avaliar o processo eletroquímico que ocorre no corpo do mini-implante, o qual fica inserido no osso do paciente, por esta razão o meio eletrolítico de escolha foi o ringer lactato, por ser isotônico ao plasma sanguíneo. Outras soluções foram utilizadas para simular o fluido corpóreo, como a solução de Merck (NaCl mol L^{-1}) (RAMIRO e GUASTALDI, 2002), solução salina tamponada (MANHABOSCO, 2009) e solução de $\text{NaCl 0,9 mol L}^{-1}$ (DALVI, 2014). A saliva artificial Fusayama também foi utilizada (ROSA, 2007; BARÃO et al., 2012; KNUTSON e BERZINS, 2013; LICAUSI et al., 2013; SOUZA et al., 2015; SAMPAIO et al., 2016), porém esta escolha só faria sentido se a cabeça do mini-implante fosse o objetivo do estudo, uma vez que, em sua aplicação clínica, esta é a única parte do mini-implante em contato com a saliva.

Na presente pesquisa, a média do OCP do Grupo Controle (Grupo 1) foi de -0,423 V e do grupo Teste (Grupo 2) foi de -0,480 V. Outros estudos que realizaram polarização com a mesma liga utilizaram OCP de -0,546 V (RAMIRO e GUASTALDI, 2002), -0,164 V (GIL et al., 2012), 115/132/170 mV (KNUTSON e BERZINS, 2013), -258 mV (LICAUSI et al., 2013), -640 mV (AZEM et al., 2016). A diminuição do OCP de um material metálico revela um aumento da sua reatividade química e uma subsequente pré-disposição à corrosão (SOUZA et al., 2015). Como na presente pesquisa o OCP não apresentou diferença significativa entre os grupos, pode-se afirmar que o processo de esterilização não causou aumento da reatividade química dos mini-implantes. Em relação, ao mini-implante de número 3 do Grupo 1, que apresentou cavidade do tipo pite, seu OCP foi de -0,045 V, bem abaixo da média de seu grupo, confirmando a elevada reatividade associada à presença do processo corrosivo.

A média do E_{pp} e do i_{pp} encontradas foram de 0,861V e de $333,37\mu\text{A/cm}^2$ no grupo 1 e 0,951V e de $180,91\mu\text{A/cm}^2$ no grupo 2, respectivamente. Em estudos, com diferentes metodologias, mas que realizaram a polarização da liga Ti6Al4V, foi relatado a corrente de passivação primária de $6\mu\text{A cm}^{-2}$ (RAMIRO e GUASTALDI,

2002), $1,01\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (GIL et al., 2012), $0,0027/0,0037/0,006\mu\text{A}$ (KNUTSON e BERZINS, 2013), $18,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (LICAUSI et al., 2013) e $0,011\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (AZEM et al., 2016). Quanto menor o valor de E_{pp} e de i_{pp} , menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior o seu poder protetor (RODRIGUEZ, 2003). Logo, com base nos resultados da presente pesquisa, pode-se afirmar que os mini-implantes submetidos à esterilização apresentam o mesmo poder protetor contra corrosão que mini-implantes não submetidos ao processo de esterilização.

Em relação ao mini-implante de número 3 do grupo 1 que apresentou pite, destaca-se que seu E_{pite} foi de 0,80 V, isto é, neste potencial houve quebra da camada protetora e aumento significativo da corrente, indicando, processo de corrosão. Após esse estágio, houve a repassivação da camada protetora com E_{pp} próximo a média de seu grupo, com 1,034V e o i_{pp} foi inferior com $0,74\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A taxa de varredura também é uma configuração relevante no teste, pois quanto mais baixa for esta taxa, menor será a distorção nas vertentes de Tafel e melhor será a mimetização da densidade de corrente (AZEM et al., 2016). No presente estudo foi utilizada uma taxa de varredura de 0,33 mV/s, similar à utilizada por Dalvi em 2014 (0,3 mV/s), enquanto outras pesquisas utilizaram taxas maiores [0,5 mV/s (LICAUSI et al., 2013; SOUZA et al., 2015), 1 mV/s (KNUTSON e BERZINS, 2013), 2 mV/s (BARÃO et al., 2012) e 50 mV/s (AZEM et al., 2016)]. Somente Manhabosco (2009) utilizou uma taxa menor, de 0,167 mV/s.

Apesar da determinação prévia de um potencial máximo de 1,4 V para as polarizações, nenhum experimento atingiu tal potencial espontaneamente, sendo a média do maior potencial (E_{pp}) de 0,861 V e 0,951 V para o grupo 1 e para o grupo 2, respectivamente. Outros estudos utilizaram limites menores [700 mV (KNUTSON e BERZINS, 2013), 400 mV_{ECS} (MANHABOSCO, 2009)] ou maiores [1,8 V (BARÃO et al., 2012); 2 V (SOUZA et al., 2015 e AZEM et al., 2016); 3 V (LICAUSI et al., 2013)]. Entretanto, para a liga em questão, após esse valor de 1,4 V o que se observa são processos de dissociação do oxigênio (RAMIRO e GUASTALDI, 2002), sem relevância para o que foi proposto.

Para simular a temperatura normal da cavidade bucal humana, os ensaios de polarização foram realizados a $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, através de um banho de água termostático, assim como feito em outros estudos (MANHABOSCO, 2009; BARÃO et al., 2012; KNUTSON e BERZINS, 2013; GIL et al., 2012; LICAUSI et al., 2013; DALVI, 2014; SOUZA et al., 2015; AZEM et al., 2016; SAMPAIO et al., 2016). Este

controle é necessário, pois a temperatura do meio altera a resistência à corrosão do material através da mudança de potencial de equilíbrio das reações eletroquímicas (COLLI, 2012).

Assim como relatado por Rosa (2007) e Souza et al. (2015), as imagens do MEV revelaram arranhões e defeitos característicos do processamento industrial (SOUZA et al., 2015). Diferentemente do relatado por El-Wassefy et al. (2015), que utilizou mini-implantes utilizados, nesta pesquisa os mini-implantes não apresentaram alterações superficiais após serem submetidos a esterilização em autoclave. A utilização prévia dos mini-implantes carrega, por si só, os desgastes na estrutura devido ao processo de inserção e remoção do mini-implante, o que pode justificar o resultado apresentado no trabalho de El-Wassefy et al. em 2015.

Como o ensaio de polarização mede a corrente de elétrons do eletrodo de trabalho (anodização), correntes elétricas oriundas de ondas eletromagnéticas externas podem modificar as condições eletromagnéticas da célula eletroquímica, influenciando a corrente de elétrons no interior desta célula e, conseqüentemente comprometendo todo o ensaio de polarização (RISOS et al., 2016). Para evitar tais alterações, todos os ensaios de polarização desta pesquisa foram realizados no interior de uma Gaiola de Faraday ligada ao aterramento do sistema elétrico. As demais pesquisas referenciadas (RAMIRO e GUASTALDI, 2002; MANHABOSCO, 2009; BARÃO et al., 2012; KNUTSON e BERZINS, 2013; LICAUSI et al., 2013; SOUZA et al., 2015; AZEM et al., 2016), não a mencionaram e/ou não utilizaram a Gaiola de Faraday em seus experimentos, o que poderia gerar dúvidas quanto aos resultados obtidos.

7 CONCLUSÃO

A resistência à corrosão e as características superficiais dos mini-implantes ortodônticos esterilizados não apresentaram diferenças significativas em relação aos mini-implantes novos.

De forma específica:

- Os mini-implantes esterilizados não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação a resistência à corrosão, em comparação aos mini-implantes novos;
- Apenas em um mini-implante do grupo controle foi identificado em sua superfície corrosão por pite;
- O processo de esterilização em autoclave não apresentou efeito nos mini-implantes nos parâmetros eletroquímicos e na caracterização visual.

REFERÊNCIAS

- AKYALCIN, S.; MCIVER, H. P.; ENGLISH, J. D.; ONTIVEROS, J. C.; GALLERANO, R. L. Effects of repeated sterilization cycles on primary stability of orthodontic mini-screws. **Angle Orthod.**, v. 4, n. 83, p. 674-679, Dec. 2013.
- ALSAMAK, S.; ELIAS, B.; MAKOU, M.; ELIADES, G. Morphological and structural characteristics of orthodontic mini-implants. **J. Orofac. Orthop.**, v. 73, n. 1, p. 58-71, Jan. 2012.
- AZEM, F. A.; DELICE, T. K.; UNGAN, G.; CAKIR, A. Investigation of duty cycle effect on corrosion properties of electrodeposited calcium phosphate coatings. **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 68, p.681-686, Nov. 2016.
- AZEVEDO, C.; JUNIOR, E. Análise de Falhas de Implantes no Brasil: A Necessidade de Uma Regulamentação Adequada, **Cad. Saúde Pública**, v.18, n. 5, p. 1347-1358, out. 2002.
- BARÃO, V. A. R.; MATHEW, M. T.; ASSUNCÃO, W. G.; YUAN, J. C. C.; WIMMER, M. A.; SUKOTJO, C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH – an electrochemical study. **Clin. Oral Impl. Res.**, v. 23, n. 1, p. 1055–1062, May. 2012.
- BARCELOUX, D. G. Vanadium. **J. Toxicol. Clin. Toxicol.**, v. 37, n. 2, p. 265-278, Jan. 1999.
- BAUER, J. R. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti6Al4V fundidos em diferentes ambientes.** 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Materiais Dentários) - Faculdade de Odontologia da USP, São Paulo.
- BLAYA, M. G.; BLAYA, D. S.; MELLO, P.; FLORES, E. M. M.; HIRAKATA, L. M. Titanium alloy miniscrews for orthodontic Anchorage. **Rev. Odonto Ciênc.**, v. 26, n. 3, p. 209-214, Jan. 2011.
- BODELÓN, O. G.; CLEMENTE, C.; ALOBERA, M. A.; AGUADO-HENCHE, S.; ESCUDERO, M. L.; ALONSO, M. C. G. Osseointegration of Ti6Al4V dental implants modified by thermal oxidation in osteoporotic rabbits. **Int. J. Implants Dent.**, v. 2, n. 18, p. 1-9, Dec. 2016.
- CADOSCH D.; AL-MUSHAIQRI, M. S.; GAUTSCHI, O. P. Biocorrosion and up take of titanium by human osteoclasts. **J. Biomed. Mater. Res. A.**, v. 95, n. 4, p. 1004–1010, Dec. 2010.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CASE, C. P.; LANGKAMER, V. G.; JAMES, C.; PALMER, M. R.; KEMP, A. J.; HEAP, P. F.; SOLOMON, L. Widespread dissemination of metal debris from implants. **J. Bone Joint Surg. Br.**, v. 76, n. 5, p. 701-712, Sept. 1994.

CAVALCANTI, E. H. D. S. Avaliação da resistência à corrosão de prótese total de quadril de aço inoxidável austenítico removida de paciente. **6º COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de equipamentos**, Salvador. 2002.

CÉ, N. A. **Avaliação da resistência à corrosão em aços inoxidáveis ASTM F138 empregados em implantes ortopédicos**. 2010. 40 f. Dissertação (Engenharia Metalúrgica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CHEN, X.; FU, Q.; JIN, Y.; LI, M.; YANG, R.; CUI, X.; GONG, M. In vitro studying corrosion behavior of porous titanium coating in dynamic electrolyte. **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 70, p. 1071-1075, April. 2017.

COLLI, M. N. **Estudo da influência da temperatura na corrosão seletiva do aço UNS S31803 em solução 1M HCl**. 2012. 83 f. Dissertação (Engenharia de Materiais) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

COLLINGS, E. W. The physical metallurgy of titanium alloys. **American Society for Metals**, p. 261, July. 1984.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 1, n. 71, p. 1201–1215, Feb. 2017.

COTRIM-FERREIRA, F. A.; QUAGLIO, C. L.; PERALTA, R. P. V.; CARVALHO, P. E. G.; SIQUEIRA, D. F. Metallographic analysis of the internal microstructure of orthodontic mini-implants **Braz. Oral Res.**, v. 24, n. 4, p. 438-442, Dec. 2010.

DALVI, A. C. **Implantes Ortodônticos de aço inoxidável**. 2014. 103 F. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

DINIZ, R. S. R. **Utilização de miniimplantes na mecânica ortodôntica**. 2011. 120 f. Dissertação (Especialização em Implantodontia) - Faculdades Unidas do Norte de Minas Núcleo, Salvador.

ELIADES, G.; GIOKA, C.; BOURAUUEL, C.; ZINELIS, S.; ELIADES, T.; SILIKAS, N. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. **Dent. Mater**, v. 20, n. 7, p. 693-700, Sept. 2004.

ELIADES, T.; ZINELIS, S.; PAPADOPOULOS, M. A.; ELIADES, G. Characterization of retrieved orthodontic miniscrew implants. **Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.**, v.135, n. 1, p. 1-7, Jan. 2009.

ELIAS, C. N.; RUELLAS, A. C. O.; MARINS, E. C. Resistência mecânica e aplicações clínicas de mini-implantes ortodônticos. **Rev. Bras. Odontol.**, v. 68, n. 1, p. 95-100, jun. 2008.

EL-WASSEFY, N.; EL-FALLAL, A.; TAHA, M. Effect of different sterilization modes on the surface morphology, ion release, and bone reaction of retrieved micro-implants. **Angle Orthod.**, v. 85, n. 1, p. 39-47, May. 2015.

ESEN, Z.; BUTEVE, E.; KARAKAS, M. S. A comparative study on biodegradation and mechanical properties of pressureless infiltrated Ti/Ti6Al4V-Mgcomposites. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, v. 63, n. 1, p. 273-286, Oct. 2016.

FAGE, S. W.; MURIS, J.; JAKOBSEN, S. S.; THYSSEN, J. P. Titanium: a review on exposure, release, penetration, allergy, epidemiology, and clinical reactivity. **Europ. Env. Cont. Dermat. Res.**, v. 74, p. 323–345, Feb. 2016.

FAVERANI, L. P.; BARÃO, V. A. R.; PIRES, M. F. A.; YUAN, J. C. C.; SUKOTJO, C. Corrosion kinetics and topography analysis of Ti–6Al–4V alloy subjected to different mouthwash solutions. **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 43, p. 1-10, July. 2014.

FERDJANE, S.; DAVID, D.; HUGOT-LE-GOFF, A.; HILD, S. Oxydation anodique du titane en milieu phosphorique: Etude analytique et structurale de l'oxyde. **EPJ Appl. Phys.**, v.4, p. 275-287, Jan. 1990.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ed. McGraw – Hill: New York, 1986. 1453 p.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6, n. 2, p. 293-309, abr. 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1994. 465 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1996. 505 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2007. 356 p.

GIL, L.; DELGADO, E.; ESPINAR, J.; LLAMAS, M. Corrosion and corrosion-fatigue behavior of cp-Ti and Ti–6Al–4V laser-marked biomaterials. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 23, n. 4, p. 885–890, Apr. 2012.

GIOKA, C.; BOURAUUEL, C.; ZINELIS, S.; ELIADES, T.; SILIKAS, N.; ELIADES, G. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. **Dent. Mater.**, v. 20, n. 7, p. 693-700, Sept. 2004.

GOODMAN, S.B. Wear particles, periprosthetic osteolysis and the immune system. **Biomaterials**, v. 28, n. 34, p. 5044–5048, Dec. 2007.

GROSGOGEAT, B.; BOINET, M.; DALARD, F.; LISSAC, M. Electrochemical studies of the corrosion behaviour of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy. **Biomed Mater Eng.**, v. 14, n. 3, p. 323-31, Apr. 2004.

GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURING, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dent. Mater.**, v. 23, n. 7, p. 844–854, Jul. 2007.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. **Mater. Sci. Eng. C.**, v. 24, n. x, p. 745-752, Dec. 2004.

HEINEMANN, G.; FICHTL, B.; VOGT, W. Pharmacokinetics of vanadium in humans after intravenous administration of a vanadium containing albumin solution. **Brit. J. Clin. Pharmacol.**, v. 55, n. 3, p. 241-245, Dec. 2003.

HUANG, H. H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 275-82, Jan. 2003.

HUANG, H. H. Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium. **Biomaterials**, v. 23, n. 1, p. 59-63, Jan. 2002.

HUANG, H. H.; LEE, T. H. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. **Dent. Mater.**, v. 21, n. 8, p. 749-755, Aug. 2005.

ICHINOSE, S.; MUNETA, T.; SEKIYA, I.; ITOH, S.; AOKI, H.; TAGAMI, M. The study of metal ion release and cytotoxicity in Co-Cr-Mo and Ti-Al-V alloy in total knee prosthesis-scanning electron microscopic observation. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 14, n. 1, p. 79-86, Jan. 2003.

IKARASHI, Y.; TOYODA, E.; KOBAYASHI, H.; DOI, T.; YONEYAMA, H.; HAMANAKA, Y. Improved biocompatibility of titanium-zirconium (Ti-Zr) alloy: tissue reaction and sensitization to Ti-Zr alloy compared with pure Ti and Zr in rat implantation study. **Mater. Trans.**, v. 71, n. 4, p. 395–401, Jan. 2007.

JACOBS, J. J.; SKIPOR, A. K.; BLACK, J.; URBAN, R. M.; GALANTE, J. O. Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy. **J. Bone Joint Surg.**, v. 73, p. 1475-86, July. 1991.

JESUÍNO, G. A.; RIBEIRO, L. M. F.; NAKAZATO, R. Z.; CODARO, E. N.; HEIN, L. R. Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Ti-4Al-4V obtida da reciclagem da liga Ti-6Al-4V. **Mat. Res.**, v. 4, n. 2, p.63-69, May. 2001.

KNUTSON, K. J.; BERZINS, D. W. Corrosion of orthodontic temporary anchorage devices. **Eur. J. Orthod.**, v. 35, p. 500-506, May. 2013.

KUMAZAWA, R.; WATARI, F.; TAKASHI, N.; TANIMURA, Y.; UO, M.; TOTSUKA, Y. Effects of Ti ions and particles on neutrophil function and morphology. **Biomaterials**, v. 23, n. 11, p. 3757–3764, Sep. 2002.

KYUNG, H. M.; PARK, H. S.; BAE, S. M.; SUNG, J. H.; KIM, I. B. Development of orthodontic micro-implants for intraoral anchorage. **J. Clin. Orthod.**, v. 37, n. 6, p. 321-328, Jun. 2003.

LATYSH, V.; KRALLICS, G.; ALEXANDROV, I.; FODOR, A. Application of bulk nanostructured materials in medicine. **Curr. Appl. Phys.**, v. 6, n. x., p. 262-266, Feb. 2006.

LI, X.; FENG, Y.; WANG, C.; LI, G.; LEI, W.; ZHANG, Z.; WANG, L.. Evaluation of biological properties of electron beam melted Ti6Al4V implant with biomimetic coating in vitro and in vivo. **PLoS ONE**, v. 7, n. 12, Dec. 2012.

LICAUSI, M. P.; MUNOZ, A. I.; BORRAS, V. Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, v. 20, n. x, p. 137-148, Apr. 2013.

LIEBLICH, M.; BARRIUSO, S.; MULTIGNER, M.; GONZÁLEZ-DONCEL, G.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J. L. Thermal oxidation of medical Ti6Al4V blasted with ceramic particles: Effects on the microstructure, residual stresses and mechanical properties. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, v. 54, n. 3, p. 173-184, Feb. 2015.

LIMA FILHO, R. M. A. **Ortodontia: arte e ciência**. 1 ed. Dental Press: Maringá, 2007. 448 p.

LIOU, E. J. W.; PAI, B. C. J.; LIN, J. C. Y. Do miniscrews remain stationary under orthodontic forces? **J. Orthod. Dentofacial Orthop.**, v. 126, p. 42-47, 2004.

LIU, P.; YAO, Y. N.; WU, S. D.; DONG, H. J.; FENG, G. C.; YUAN, X. Y. The efficacy of deferiprone on tissues aluminum removal and copper, zinc, manganese level in rabbits. **J. Inorg. Bioch.**, v. 99, n. x, p. 1733-1737, Aug. 2005.

LIU, H., LIU, D. X.; WANG, C. L.; ZHAO, Z. Accuracy of surgical positioning of orthodontic miniscrews with a computer-aided design and manufacturing template. **Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.**, v. 137, p. 728-735, Jun. 2010.

LUGOWSKI, S. J.; SMITH, D. C.; MCHUGH, A. D.; LOON, V. Release of metal ions from dental implant materials in vivo: determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V and Ti in organ tissues. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 25, p. 1443-1458. 1991.

LUGOWSKI, S. J.; SMITH, D. C.; McHUGH, A. D.; LOON, V. Systemic metal ion levels in dental implant patients after five years. **Actualites en Biomateriaux**, v. 2, n. 35, p. 401-409, Jan. 2000.

MANHABOSCO, T. M.; MULLER, I. L. Tribocorrosão da liga ti6al4v em solução salina tamponada com fosfato. **Quim. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2263-2267, out. 2009.

MATTOS, C. T., RUELLAS, A. C., SANT'ANNA, E. F. Effect of autoclaving on the fracture torque of mini-implants used for orthodontic anchorage. **J. Orthod.**, v. 38, p. 15- 20, Nov. 2011.

MELO, A. L. V. **Análise das propriedades de chapas de titânio ASTM grau 5 (Ti6Al4V) soldadas a laser Nd:YA.** 2007. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

METIKOS-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, n. 21, p. 3765-75. Sep. 2003.

MIKULEWICZ, M.; CHOJNACKA, K. Release of metal ions from orthodontic appliances by in vitro studies: a systematic literature review. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 139, n. 3, p. 241-256, Mar. 2011.

MJOBORG, B.; HELLQUIST, E.; MALLMIN, H.; LINDH, U. Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. **Acta Orthop. Scand.**, v. 68, n. 6, p. 511–514, Dec. 1997.

MORAIS, L. S.; SERRA, G. G.; MULLER, C. A.; ANDRADE, L. R.; PALERMO, E. F.; ELIAS, C. N.; MEYERS, M. Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: Immediate loading and metal ion release. **Acta Biomater.**, v. 3, n. 3, p. 331-339, Jan. 2007.

MOTOYOSHI, M.; HIRABAYASHI, M.; UEMURA, M.; SHIMIZU, N. Recommended placement torque when tightening an orthodontic in implant. **Clin. Oral Implants Res.**, v. 1, n. 17 p. 109-114, Feb. 2006.

MOYERS, R. E. **Ortodontia** 4^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S.; SHIRAISHI T.; OHTA, M. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions. **Dent. Mater. J.**, v. 20, n. 4, p. 305-314, Dec. 2001.

NAKAGAWA, M.; MATSUYA, S.; SHIRAISHI T.; OHTA, M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. **J. Dent. Res.**, v. 78, n. 9, p. 1568-1572, Sept. 1999.

NIENKEMPER, M.; HANDSCHEL, J.; DRESCHER, D. Systematic review of mini-implant displacement under orthodontic loading. **Int. J. Oral Science**, v. 6, n. 1, p. 1-6, Dec. 2014.

NOOROLLAHIAN, S.; ALAVI, S.; MONIRIFARD, M. A processing method for orthodontic mini-screws reuse. **Dent. Res. J.**, v. 9, n. 4, p. 447-451, Aug. 2012.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. 1 ed. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2007. 623 f.

OH, E.; NGUYEN, T. T.; LEE, S.; JEON, Y.; BAE, T.; KIM, J. Enhanced compatibility and initial stability of Ti 6Al4V alloy orthodontic miniscrews subjected to anodization, cyclic precalcification, and heat treatment. **Korean J Orthod.**, v. 44, n. 5, p. 246-253, Mar. 2014.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; ITO, Y.; TATEISHI, T. Corrosion resistance, mechanical properties: corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials**, v. 19, n. 13, p. 1197-1215, Jul. 1998.

OLMEDO, D. G.; TASAT, D. R.; DUFFÓ, G.; GUGLIELMOTTI, M. B.; CABRINI, R. L. The issue of corrosion in dental implants: a review. **Acta Odontol. Latinoam.**, v. 22, n.1, p. 3-9, Jan. 2009.

OSHIDA, C. B.; SELLERS, K.; MIRZA, F.; FARZIN-NIA, O. Corrosion of dental metallic materials by dental treatment agents. **Mater. Sci. Eng.**, v. 25, n. 3, p. 343–348, May. 2005.

OZCAN, M.; HAMMERLE, C. titanium as a reconstruction and implant material in dentistry: advantages and pitfalls. **Dent. Mat.**, v. 5, n. 12, p. 1528–1545, Aug. 2012.

PAPADOPOULOS, M. A.; PAPAGEORGIU, S. N.; ZOGAKIS, I. P. Clinical effectiveness of orthodontic miniscrew implants: a meta-analysis. **J. Dent. Res.**, v. 90, n. 8, p. 969-75, 2011.

PATIL, P.; KHARBANDA, O. P.; DUGGAL, R.; DAS, T.; KALYANASUNDARAM, D. Surface deterioration and elemental composition of retrieved orthodontic miniscrews. **Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.**, v. 147, n. 4, p. 88-100, Oct. 2015.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. 374 p.

POURBAIX, A.; MAREK, M.; HOCMAN, R. F. Comportement electrochimique du titane a bas pH et a bas potentiel d'electrode. **CEBELCOR**, 1971.

PRABHU, J.; COUSLEY, R. R. Current products and practice: bone anchorage devices in orthodontics. **J. Orthod.**, v. 33, n. x, p. 288–307, Dec. 2006.

RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. C. estudo do biomaterial ti-6al-4v empregando-se técnicas eletroquímicas e xps. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 10-14, July. 2002.

RAPUANO, B. E.; HACKSHAW, K. M.; SCHNIEPP, H. C.; MACDONALD, D. Effects of coating a titanium alloy with fibronectin on the expression of osteoblast gene markers in the mc3t3 osteoprogenitor cell line. **Int. J. Oral Maxillofac. Implants**, v. 27, n. 5, p. 1081–1090, Oct. 2013.

REYNDER, R. M.; LADU, L.; RONCHI, L.; GIROLAMO, N. D.; LANGE, J.; ROBERTS, N.; ANNETTE PLÜDDEMANN, A. Insertion torque recordings for the diagnosis of contact between orthodontic mini-implants and dental roots: protocol for a systematic review. **Systematic Rev.**, v. 4, n. 39, 2012.

RISOS, A.; LONG, N.; HUNZE, A.; GOUWS, G. A 3D Faraday shield for interdigitated dielectrometry sensors and its effect on capacitance. **Sensors**, v. 17, n. 1, p. 77-90, Dec. 2016.

RODRIGUES, A. R. **Desenho técnico mecânico: projeto e fabricação no desenvolvimento de produtos industriais**. 1 ed. Elsevier: Rio de Janeiro, 2015. 111 p.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. 2003. 134 f. Dissertação (Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ROSA, D. A. **Avaliação in vitro da liberação de íons e das alterações de superfície de mini-implantes ortodônticos**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ortodontia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Federal da Cidade de São Paulo, São Paulo.

SAMPAIO, M.; BUCIUMEANU, M.; HENRIQUES, B.; SILVA, F.; SOUZA, J. C. M.; GOMES, J. R. Tribocorrosion behavior of veneering biomedical PEEK to Ti6Al4V structures. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, v. 54, p. 123-130, Sept. 2016.

SCHÄTZLE, M.; MÄNNCHEN, R.; ZWAHLEN, M.; LANG, N. P. Survival and failure rates of orthodontic temporary anchorage devices: a systematic review. **Clin. Oral Impl. Res.**, v. 20, p.1351-1359, 2009.

SCHIFF, N.; GROSGOGEAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. **Biomaterials**, v. 23, n. 9, p. 1995-2002, May. 2002.

SCHIPPER, R. G.; SILLETTI, E.; VINGERHOEDS, M. H. Saliva as research material: biochemical, physicochemical and practical aspects. **Arch. Oral Biology**, v. 52, n. 12, p. 113-115, Aug. 2007.

SCHUTZ, R. W. Corrosion of titanium and titanium alloys. *Metals Handbook*. 9 ed. NY: ASM-International, v.13, p.669-706. 1987.

SEDARAT, C.; HARMAND, M. A.; NAJI, A.; NOWZARI, H. In vitro kinetic evaluation of titanium alloy biodegradation. **J. Periodontal Res.**, v. 36, n. 1, p. 269–274, Jan. 2001.

SHAH, F.A., TROBOS, M., THOMSEN, P., PALMQUIST, A. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants. Is one truly better than the other? **Mater. Sci. Eng.**, v. 62, n. 1, p. 960–966, Jan. 2016.

SILVA, E. F.; OLIVEIRA, L. F. C. Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes. **Acta Ortop Bras.**, v. 19, n. 5, p. 280-285, Jan. 2011.

SILVERSTEIN, J.; BARRETO, O.; FRANÇA, R. Miniscrews for orthodontic anchorage: nanoscale chemical surface analyses. **Eur. J. Orthod.**, v. 38, n. 2, p. 146-153, Apr. 2016.

SOLAR, R.J.; POLLACK, S. R.; KOROSTOFF, E. In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: An approach to understanding titanium release from implants. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 23, n. 2, p. 217-250, Mar. 1979.

SOUZA, J. C. M.; HENRIQUES, M.; TEUGHEL, W.; PONTTHIAUX, P.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Wear and corrosion interactions on titanium in oral environment: literature review. **J. Bio. Tribo. Corros.**, v. 13, n. 1, p. 71-84. 2015.

STEINMANN, S. G. Titanium: the material of choice? **Periodontol.**, v. 17, p. 7-21, 1998.

STRIETZEL, R.; HÖSCH, A.; KALBFLEISCH, H.; BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1495-1499, Aug. 1998.

TEUGHEL, W.; ASSCHE, N. V.; SIEPEN, I.; QUIRYNEN, M. Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. **Clin. Oral Implants Res.**, v. 17, n. 2, p. 68-81, Oct. 2006.

TIAN, Y. S.; CHEN, C. Z.; LI, S. T.; HUO, Q. H. Research progress on laser surface modification of titanium alloys. **Appl. Surf. Sci.**, v. 242, p. 177–184, Jan. 2005.

TOUMELIN-CHEMLA, F.; ROUELLET, F.; BURDAIRON, G. Corrosive properties of fluoride containing odontologic gels against titanium. **J. Dent.**, v. 24, n. 1, p. 109-115, Mar. 1996.

URBAN, R. M.; JACOBS, J. J.; TOMLINSON, M. J.; GAVRILOVIC, J.; BLACK, J.; PEOC'H, M. Dissemination of wear particles to the liver, spleen, and abdominal

lymph nodes of patients with hip or knee replacement. **J. Bone Joint Surg. Am.**, v. 82, n. 4, p. 457-476, Apr. 2000.

WINTERS, L., NUTT, M. J. **American Society for Testing and Materials**. 2003.

ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3837–3844, Aug. 2004.

ZAFFE, D.; BERTOLDI, C.; CONSOLO, U. Element release from titanium devices used in oral and maxillofacial surgery. **Biomaterials**, v. 24, n. 6, p. 1093–1099, Mar. 2003.