

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

RAFAEL TOSHIO SAKAI

**Estudo de corrosão de filme a base de hidroxiapatita produzidos por HVOF em
solução de Hanks.**

Dourados – MS

2014

RAFAEL TOSHIO SAKAI

**Estudo de corrosão de filme a base de hidroxiapatita produzidos por HVOF em
solução de Hanks.**

**Dissertação apresentada ao curso de
Mestrado em Química da Universidade
Federal da Grande Dourados para
obtenção do título de Mestre em Química**

Orientadora: Dra. Patricia Hatsue Suegama

Dourados – MS

2014

S158e Sakai, Rafael Toshio.

Estudo de corrosão de filme a base de hidroxiapatita por HVOF em solução de Hanks. / Rafael Toshio Sakai. – Dourados, MS : UFGD, 2015.

65f.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Corrosão. 2. EIS. 3. Aspersão térmica. I. Título.

CDD – 544.6



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Estudo de Corrosão de Filme a Base de Hidroxiapatita Produzidos por HVOF em Solução de Hanks", de autoria de Rafael Toshio Sakai, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Patricia Hatsue Suegama (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Adriano Heleno Akita
Membro Examinador (UNESP)

Prof. Dr. Ivan Ramires
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 08 de novembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Durante esses anos aqui vividos, só tenho a agradecer a todos que passaram pelo meu caminho e que com certeza deixaram um pouco de si. Os momentos de alegria serviram para me permitir acreditar na beleza da vida, e os de sofrimento, serviram para um crescimento pessoal único. É muito difícil transformar sentimentos em palavras, mas serei eternamente grata a vocês, pessoas imprescindíveis para a realização e conclusão deste trabalho...

Si vis pacem parabelum

Publius Flavius Vegetius Renatus

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO	4
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ASPERÇÃO TÉRMICA.....	5
2.2 ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA.....	6
2.3 ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO	7
2.4 ASPERSÃO TÉRMICA POR PLASMA	7
2.5 ASPERSÃO TÉRMICA POR DETONAÇÃO.....	8
2.5 ASPERSÃO TÉRMICA DE ALTA VELOCIDADE.....	9
2.2 IMPLANTES	10
2.2.1 IMPLANTES METÁLICOS.....	11
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	12
2.3.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{oc}).....	12
2.3.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	12
2.3.3 POLARIZAÇÃO CÍCLICA.....	14
2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	16
2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	18
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E POLARIZAÇÃO CÍCLICA	22
4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	26
4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	49
5.0 CONCLUSÃO.....	55
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
7.0 APÊNDICE	65

INDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 : Esquema de aspersão térmica. Fonte: http://www.comersul.com.br/secao.php?nome=aspersao-termica acessado 05/2014....	6
Figura 2 : Esquema de sistema de aspersão térmica por plasma com arco transferido e não transferido.	8
Figura 3 : Esquema de pistola de HVOF. Fonte: http://spray-molybdenum-wire.com/HVOF-Spray-Molybdenum-Wire.html acessado 18/05/2014 (adaptado)	9
Figura 4 : Formação do revestimento por HVOF.(VIEIRA, 2012)	10
Figura 5 Gráfico de polarização potenciodinâmica anódica de uma amostra de aço inoxidável (RESEARCH, 1982b).....	14
Figura 6 : Curva de polarização cíclica com histerese positiva (TAIT, 1994).....	15
Figura 7 : Curva de polarização cíclica com histerese negativa (TAIT, 1994).....	16
Figura 8 : Potencial de circuito aberto adquirido nas primeiras 24 horas de imersão das diferentes amostras em solução de Hanks com e sem albumina bovina.	22
Figura 9 : Curvas depolarização cíclica para amostra de substrato em solução de presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	25
Figura 10 : Curvas depolarização cíclica para amostra 8020 em solução de Hanks na presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	25
Figura 11 : Curvas depolarização cíclica para amostra HA em solução de Hanks na presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	26
Figura 12 : Plano complexo de impedância (a) para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks.	27
Figura 13 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks.	28
Figura 14 : Nyquist para amostra HA imersa em solução de Hanks.	29
Figura 15 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de HA em solução de Hanks.	30
Figura 16 : Gráfico de Nyquist para amostra 8020 imersa em solução de Hanks.	31
Figura 17 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra 8020 imersa em solução de Hanks.	32

Figura 18: Gráfico Nyquist para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.....	34
Figura 19 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina	35
Figura 20: Plano complexo (a) e Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra HA imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.....	36
Figura 21 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra HA imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.	37
Figura 22 : Gráfico Nyquist para a amostra 8020 imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.	38
Figura 23: Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra 8020 imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.	39
Figura 24: Circuitos elétricos equivalentes (EEC) utilizados para ajustar os conjuntos de dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica.	40
Figura 25: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra HA antes da polarização cíclica.	49
Figura 26: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra HA após da polarização cíclica.	50
Figura 27: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra 8020 antes da polarização cíclica.	50
Figura 28: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra 8020 após da polarização cíclica.	51
Figura 29: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra 8020 após 30 dias de espectroscopia de impedância eletroquímica.	52
Figura 30: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra HA antes dos ensaios eletroquímicos.	53
Figura 31: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra HA após os ensaios eletroquímicos.	53
Figura 32: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra 8020 antes dos ensaios eletroquímicos.....	53
Figura 33: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra 8020 após os ensaios eletroquímicos.	54
Figura 34 : Gráfico com valores de R_1 em função do tempo.	65
Figura 35: Gráfico com valores de R_3 em função do tempo	65

Figura 36: Gráfico de módulo de impedancia em função do tempo. 66

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de aspersão utilizados na manufatura dos revestimentos.	20
Tabela 2: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de Ti-6Al-4V em solução de Hanks com e sem albumina.	45
Tabela 3: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de HA em solução de Hanks com e sem albumina.	47
Tabela 4: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de 8020 em solução de Hanks com e sem albumina.	48

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AT: Aspersão térmica.

BSA: Albumina bovina.

HVOF: High velocity oxygen fuel.

E_{CORR} : Potencial de corrosão.

E_{OC} : Potencial de circuito aberto.

E_{REP} : Potencia de repassivação

EEC: Circuito elétrico equivalente.

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica.

R: Resistência

C: Capacitor.

CPE: Elemento de fase constante.

HA: Hidroxiapatita

CP: Polarização cíclica

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva de raio X.

RESUMO

O comportamento eletroquímico dos revestimentos a base de hidroxiapatita produzidos por HVOF fora avaliado em meio fisiológico simulado (Solução de Hanks) com a presença ou não de $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina. Para isto, foram utilizadas medidas de potencial de circuito aberto e polarização cíclica além de monitorar as amostras via espectroscopia de impedância eletroquímica por 30 dias. As amostras apresentaram oscilações nos potenciais de circuito aberto devido à natureza porosa dos revestimentos, possibilitando que o eletrólito alcance o substrato iniciando um processo de ativação – repassivação na base dos poros. As curvas de polarização mostraram que a amostra com revestimento de HA-TiO₂ (8020) foi a única que apresentou uma região passiva entre 0,4 V a 0 V tanto na presença quanto na ausência de albumina bovina, indicando uma influência benéfica do óxido de titânio na matriz do revestimento de hidroxiapatita. Os dados de impedância eletroquímica foram interpretados baseado na presença de uma camada de óxido entre a cobertura de HA ou HA-TiO₂ que por sua vez é atacado e ou dissolvido pela solução de Hanks, com uma grande influência da albumina bovina quando esta encontra-se presente no eletrólito. Circuitos elétricos equivalentes com duas e três constantes de tempo foram utilizados para ajustar os dados experimentais e os resultados indicaram que a albumina bovina diminui a estabilidade da camada de óxido da liga de titânio, acelerando a dissolução da hidroxiapatita do revestimento devido as suas características quelantes.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of HVOF produced hydroxyapatite coatings was investigated using open circuit potential measurements, cyclic polarization (CP) curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in natural aerated Hank's solution for 30 days. All samples presented some open circuit potential oscillations, which were associated to the porous nature of the coating that allows the electrolyte reaches the substrate causing pitting formation with activation – repassivation at the bottom of the pores. The polarization studies indicated that the HA-TiO₂ coating (80-20 sample) was the only one that showed a clear passive region from around -0.4 V to 0 V in the presence and absence of BSA, indicating the beneficial influence of the addition of TiO₂ to the HA coating stability. The impedance data were interpreted based on the presence of a metallic oxide layer between the HA or AH-TiO₂ coating which are attacked and / or dissolved by the Hank's solution with significant influence of the bovine serum albumin (BSA) when it is present in the electrolyte solution. Equivalent electrical circuits (EECs) with two or three time constants were used to fit the experimental data. Our results indicated that BSA in Hank's solution diminishes the stability of the metallic oxide layer present on the Ti-based alloy and accelerates the hydroxyapatites dissolution due to its chelating ability.

1.0 INTRODUÇÃO

Ao longo do século XX, uma das principais preocupações na medicina tem sido a deterioração das articulações em idoso, em consequência natural do envelhecimento. Os implantes metálicos foram escolhidos como material de substituição óssea devido às suas propriedades mecânicas superiores, mas outras propriedades, como biocompatibilidade e resistência à corrosão em fluidos corporais, baixa densidade e boa resistência ao desgaste deve ser levada em conta (BANERJEE *et al.*, 2004). Particularmente, a corrosão tem influência nas propriedades citadas, causando uma reação adversa e evitando a estabilidade e as propriedades funcionais (GONZÁLEZ e MIRZA-ROSCA, 1999), bem como a introdução de íons danosos nos tecidos circundantes, (GONZÁLEZ e MIRZA-ROSCA, 1999; KWOK *et al.*, 2009). Esses íons de liga pode induzir processos inflamatórios, alérgicos, além de osteólise e câncer (HIROMOTO e MISCHLER, 2006) . A formação de ocitocinas osteolíticas desempenha um papel crítico no afrouxamento do implante (HIROMOTO e MISCHLER, 2006) metálico .

A fim de melhorar a estabilidade à corrosão de titânio, pode-se formar uma liga com um metal resistente (TOMASHOV, 1974) . Uma das primeiras gerações de ligas de titânio biocompatíveis, a Ti- 6Al -4V tem sido amplamente utilizada em implantes ortodônticos médicos. Por ser bioinerte, o progresso de osseointegração é muito lento e pode ser melhorado usando um revestimento biocompatível. A hidroxiapatita (HÁ), um material bioativo e osteocondutor que promove fixação direta ao osso, tem sido amplamente utilizado para a melhoria da superfície dos implantes metálicos, devido à sua grande biocompatibilidade com o fluido do corpo, mas carece no que tange as propriedades mecânicas (CHARRIÈRE *et al.*, 2001; GOYENVALLE *et al.*, 2006). Seu arranjo com outros compostos, como nanotubos de carbono ou cerâmica foram considerados para superar esta deficiência (CHIEN *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2013; LIU e SONG, 2013; MELERO *et al.*, 2013) .

Processos de aspersão térmica são o método mais rápido para depositar revestimentos de hidroxiapatita com boa adesão com o substrato. Os revestimentos obtidos por High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) são atraentes para resistência à corrosão, uma vez que eles são densos e apresentam baixo grau de oxidação das

matérias-primas em comparação com os revestimentos obtidos por outros processos de deposição térmica de plasma (ou de pulverização de arco de arame) (GUILMANY, FERNÁNDEZ, *et al.*, 2006). Além da boa aderência ao substrato, estes revestimentos apresentam resultados positivos para o crescimento ósseo *in vitro* ou *in vivo* (JI *et al.*, 1992; ZYMAN *et al.*, 1993; SILVA *et al.*, 1998; LIMA *et al.*, 2005). Porém, coberturas com HA preparada por aspersão térmica de plasma apresentaram problemas de estabilidade após longos períodos de imersão, relacionados a sua alta porosidade, baixa aderência, presença de fases amorfas com composição não estequiométrica além da uniformidade (KWOK *et al.*, 2009).

Estudos de revestimentos a base de hidroxiapatita (HA) tiveram um rápido crescimento desde a década de 1980 quando os implantes de titânio começaram a se revestidos com HA usando técnicas de aspersão térmica (AT). Inúmeros trabalhos foram publicados nos últimos anos sobre as propriedades eletroquímicas, mecânicas e corrosão de revestimentos a base de HA sobre diferentes substratos, produzidos pelas mais diversas técnicas: sol-gel, deposição catódica, reações químicas, pulverização, processos metalúrgicos e diferentes métodos de AT. As caracterizações eletroquímicas foram largamente realizadas por medidas potencial de circuito aberto (E_{OC}) e polarização potenciodinamica: linear, cíclica e Tafel, que são ótimas técnicas, porém são destrutivas devido aos altos potenciais aplicados que danificam as amostras. Há também críticos que são contra o uso destas para avaliar o mecanismo de corrosão de revestimentos baseado nos coeficiente anódicos e catódicos de Tafel além de usá-los na equação de Stearn-Garry (FELIU *et al.*, 1998). Já a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) tem a vantagem de ser uma técnica transiente não destrutiva, capaz de separar a resistência do eletrólito dos processos na interface eletrodo/eletrólito além de detectar eventos em intervalos de constante de tempo largos quando explorando intervalos de alta frequência (BARSOUKOV, 2005; LVOVICH, 2012; ORAZEM, 2012).

Vários trabalhos (TOMASHOV, 1974; SOUSA e BARBOSA, 1996; CABRINI, 1997; FELIU *et al.*, 1998; NIE *et al.*, 2000; CHENG e ROSCOE, 2005; HIROMOTO e MISCHLER, 2006; KWOK *et al.*, 2009; VASILESCU, 2011; ZHANG e KWOK, 2011; DREVET *et al.*, 2012; LEE, 2012; ZHOU, 2012; ZHOU e MOHANTY, 2012; SINGH *et al.*, 2013) utilizaram polarização linear e potenciodinamica além da E_{OC} para classificar as diferentes coberturas e compara-las com o titânio puro ou suas ligas. Revestimentos de

hidroxiapatita depositados em Ti-6Al-4V por AT de plasma e caracterizadas em solução de Hanks apresentaram variados graus de proteção contra corrosão quando comparados com o substrato dependendo da espessura da cobertura, podendo evitar liberação de íons metálicos e corrosão por fresta mas descolava-se do substrato após 6 meses de imersão (SOUSA e BARBOSA, 1996). Já revestimentos depositados por eletroforese também apresentaram maior resistência sem a liberação de íons (KWOK *et al.*, 2009; ZHANG e KWOK, 2011; MOHAMED *et al.*, 2012). A inserção de óxido de titânio nos revestimentos também fora investigado com a manufatura de revestimento com três camadas, uma superficial de hidroxiapatita, uma camada intermediária contendo HA e TiO₂ e por fim uma de TiO₂ preparada pelo processo sol-gel, o que apresentou uma boa resistência a corrosão (NIE *et al.*, 2000). Zhou e Mohanty (ZHOU e MOHANTY, 2012) avaliaram cobertura de HA/Ti sobre titânio em solução de Hanks em temperatura ambiente e observaram que a amostra com 20% m/m de HA/Ti fora mais estável e apresentou maior resistência a corrosão comparada com a amostra 50% m/m.

Dentre os trabalhos supracitados, a grande maioria utiliza técnicas eletroquímicas para caracterização do revestimento, porém apenas vinte utilizam a espectroscopia de impedância eletroquímica e dentre estas, somente a minoria monitora as amostra por períodos superiores a 48 horas (CABRINI, 1997; SOUTO *et al.*, 2003; VASILESCU, 2011), levando a uma escassez de dados detalhados de seu comportamento eletroquímico.

1.1 OBJETIVO

Avaliar e propor um modelo de circuitos elétricos equivalente capaz de demonstrar o comportamento do revestimento de hidroxiapatita e compará-lo com um 80-20% m/m de HA/TiO₂ depositados por HVOF em Ti-6Al-4V além de investigar a influência de albumina bovina na estabilidade da superfície da cobertura em solução de Hanks.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPERÇÃO TÉRMICA

A aplicação de revestimentos protetores, com finalidades de engenharia, inicialmente era requerida para proteção de conjuntos e componentes mecânicos contra a corrosão. E devido ao avanço de pesquisas no desenvolvimento de novos materiais, atualmente, os revestimentos são utilizados também para elevar a resistência ao desgaste, a corrosão, isolamento térmico e elétrico e contra incompatibilidades químicas e biológicas e recentemente está sendo utilizado aplicando revestimentos para implantes.

O desenvolvimento da tecnologia de aspersão térmica baseia-se na necessidade de se aumentar a vida útil de sistemas e peças, em face ao elevado custo de reposição de componentes eliminando a substituição precoce destas. E com isto deseja-se elevar o desempenho dos sistemas mecânicos em uso (PAWLOWSKI, 2008), cada vez mais solicitados em questão pressão e a temperatura. E para resistir a acréscimos nas solicitações térmicas e mecânicas é exigido da ciência dos materiais o desenvolvimento de ligas específicas para resistir às mais diversas condições de serviço (LIMA, 2007).

O revestimento deve ser escolhido conforme a demanda tribológica do meio e atualmente dispõe-se de uma ampla faixa de materiais e processos de revestimentos, como os por aspersão térmica, obtêm-se a diminuição do desgaste e da corrosão, prolongando-se a vida útil de materiais, pelo uso de compostos de alto desempenho, sobre um metal de baixo custo.

Por definição, concebemos que a aspersão térmica é um grupo de processos onde materiais metálicos ou não-metálicos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado formando um depósito aspergido (LIMA, 2007) conforme esquema apresentado na Figura 1. Ao colidirem contra o substrato, as partículas do material deformam-se e aderem-se à superfície do material ou sobre partículas já depositadas, criando camadas. Tais camadas são constituídas das

partículas achatadas paralelamente ao substrato concomitante a presença de óxidos, vazios e regiões porosas, formando assim, uma estrutura *sui generis* não obtido por outros métodos de deposição (SOCIETY, 1985). Tal grupo de processo teve origem no primórdios do século XX com intuito de projetar metal fundido por meio de ar comprimido. Em meados do século XX houve um aprimoramento das técnicas e o início da utilização de arcos voltaicos, arcos a plasma além da deposição de pó por detonação. Com avanço tecnológico na ciência dos materiais, novos materiais começaram a ser utilizados como revestimento e necessitavam de processos mais eficientes, que oxidassem menos o material, então começou-se a utilizar pistolas de aspersão de alta velocidade para obter tais características.



Figura 1 : Esquema de aspersão térmica. Fonte: <http://www.comersul.com.br/secao.php?nome=aspersao-termica> acessado 18/05/2014

Trata-se de um conjunto de processos versáteis que podem depositar uma vasta gama de materiais como cerâmicas e a maioria dos metais e suas ligas, podendo ser utilizado em forma de pó ou em arame (PAWLOWSKI, 2008). Pode-se classificar as diferentes técnicas de aspersão tendo como base a fonte de energia utilizada como combustão de gases, energia elétrica (SOCIETY, 1985) ou até mesmo a frio.

2.2 ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio + acetileno ou oxigênio + propano) para fundir o material de deposição. Qualquer substância que se funde e não sublima a temperaturas inferiores a cerca de 2760 °C pode ser aspergido por este processo, como metais e suas ligas, compósitos,

carbonetos, cerâmicos, *cermets* ou combinação destes na forma de arame (sólido e tubular) ou pó (PAWLOWSKI, 2008). A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material, sendo necessário o auxílio de um gás de arraste, geralmente, gás comprimido porém em casos especiais pode-se utilizar um gás inerte. Em razão das baixas velocidades alcançadas pelas partículas, os revestimentos produzidos através desta técnica apresentam baixa resistência coesiva e adesiva além de alta porosidade (OLIVIO, 2012).

2.3 ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO

O processo de AT também é conhecido como processo arco arame, consiste basicamente em um arco elétrico como fonte de calor para fundir dois arames, de material de deposição, que chegam até o bico da pistola, para se encontrar em um ponto em que é formada uma névoa de gás. O arco é obtido por diferença de potencial, na que funde as pontas dos arames eletrodos e com auxílio de um jato de gás dirigido através do arco, o material fundido é projetado sobre o substrato. A temperatura do arco pode atingir 6000°C sendo muito maior que o ponto de fusão do material aspergido, (MARQUES, 2003) o que pode ocasionar superaquecimento e volatilização do matérias aspergido além de produzir áreas de reação química ou difusão ou ambas, após o impacto com o substrato, o que tende a conferir ao revestimento excelente resistência a adesão e coesão (LIMA, 2007).

2.4 ASPERSÃO TÉRMICA POR PLASMA

Com a utilização de novos materiais pra atingir melhores desempenhos frente a desgaste e corrosão, materiais oxi-cerâmicos e carbetos começaram a ser utilizado principalmente no setor aeroespacial. Porém tais materiais exigem temperaturas para sua fusão e sobreaquecimento muito acima daquelas obtidas na chama de gás ou arco elétrico. Pensando nisto o plasma veio atender estas novas exigências, criando uma nova família de materiais e técnicas de deposição para enorme gama de aplicações industriais (PAWLOWSKI, 2008).

Plasma é o nome dado a gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal. Gases comuns consistem de moléculas que, quando aquecidas,

seguem as leis da física e termodinâmica clássicas, enquanto o plasma se comporta de acordo com leis próprias, o que lhe valeu o título de quarto estado da matéria.

A técnica utiliza um arco de plasma para fundir o material (pó) que será projetado subsequentemente em direção ao substrato. Existem dois modos de formação de plasma arco transferido e o não transferido como exemplificado na Figura 2: no primeiro caso, o arco atinge a peça de trabalho que fecha o circuito elétrico, já no segundo, o arco é estabelecido e mantido entre o eletrodo e o orifício constricto, desta forma o plasma é forçado através do orifício pelo gás e a peça não faz parte do circuito elétrico (LIMA, 2007).

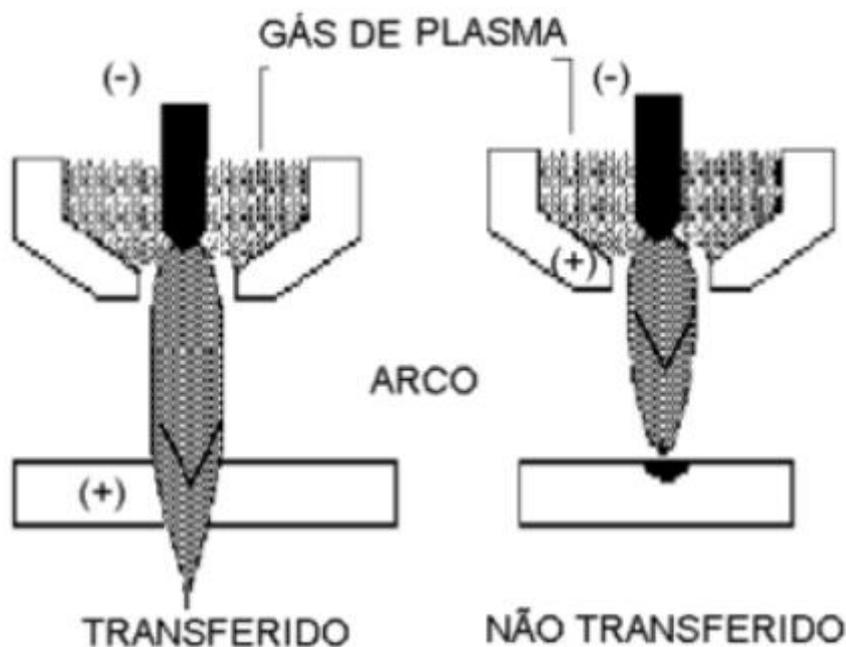


Figura 2 : Esquema de sistema de aspersão térmica por plasma com arco transferido e não transferido.

A técnica de AT por plasma de arco transferido adiciona ao processo de aspersão a plasma a capacidade de aquecimento e fusão superficial do substrato. Desta forma pode-se dizer que é uma combinação de processos de soldagem e aspersão térmica.

2.5 ASPERSÃO TÉRMICA POR DETONAÇÃO

Este processo utiliza a energia proveniente da explosão de uma mistura de oxigênio – acetileno para aquecer e dar a propulsão necessária para o material (pó)

contra a superfície do substrato. Realizada a ignição da mistura de gases, através de uma centelha elétrica, que faz gerar uma onda de detonação controlada, de alta pressão e temperatura, conferindo as partículas aquecimento e aceleração enquanto são expulsas do cano da tocha. Este processo de aspersão é classificado em separado, muito embora pudesse estar colocado junto aos processos de aspersão à chama, visto que ele também emprega a combustão de mistura de gases, porém de forma explosiva (MENEZES, 2007). A elevada energia cinética liberada no impacto com o substrato, promove uma boa adesão entre o material aspergido e o substrato, culminando em um revestimento denso e de baixa porosidade.

2.5 ASPERSÃO TÉRMICA DE ALTA VELOCIDADE

Dentre os processos de AT, a aspersão térmica de alta velocidade é uma das técnicas mais recentes, emprega sistemas de combustão interna similar aos motores de foguetes em que o combustível (querosene, hidrogênio, acetileno, propano,...) é misturado ao oxigênio projetando as partículas a uma velocidade superior a 1.500 m s^{-1} e temperaturas de $2.800 \text{ }^\circ\text{C}$ (THORPE, 1993).

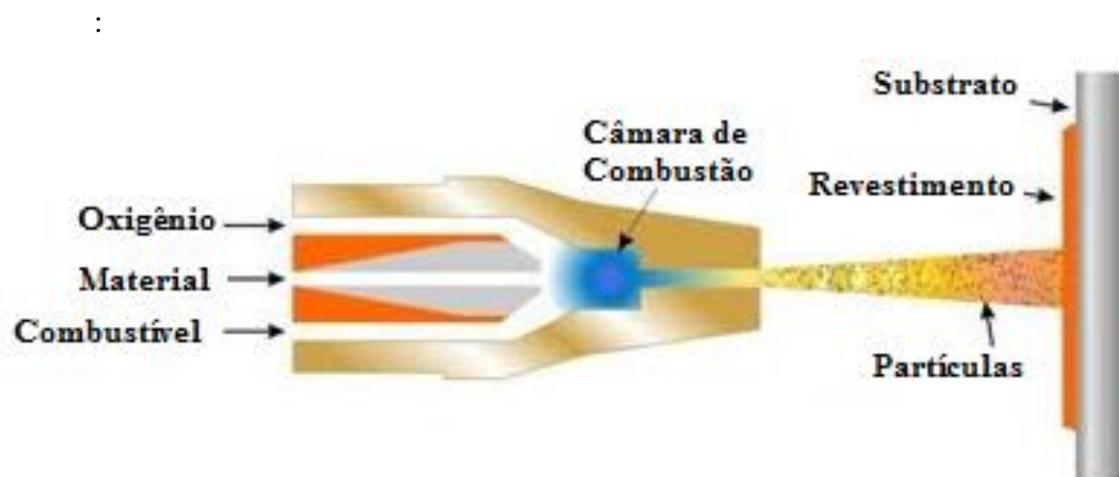


Figura 3: Esquema de pistola de HVOF. Fonte: <http://spray-molybdenum-wire.com/HVOF-Spray-Molybdenum-Wire.html> acessado 18/05/2014 (adaptado)

Tal técnica supracitada possibilita também retoques em superfícies que sofreram desgastes para readquirir dimensões e características originais. Cada camada aplicada do material de aspersão une-se tenazmente à camada previamente depositada,

de maneira lamelar conforme figura 4 e processo pode continuar até que seja alcançada a espessura desejada (BOLELLI *et al.*, 2009).

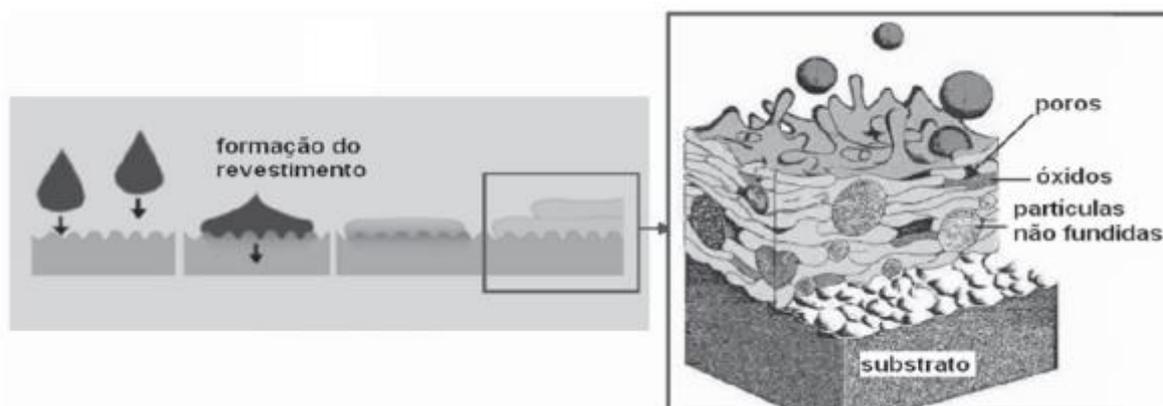


Figura 4: Formação do revestimento por HVOF.(VIEIRA, 2012)

O processo HVOF de aspersão térmica produz tensões residuais internas compressivas dentro do substrato induzidas pela deformação da superfície, neutralizando as tensões residuais de tração da camada do recobrimento, que ocorrem devido à contração por solidificação da partícula ao colidir contra a superfície (VIEIRA, 2012). De modo geral, o revestimento por aspersão térmica tem altas tensões internas de tração que surgem por sua contração causada pelo esfriamento rápido e solidificação das partículas quando atingem a superfície. Essas tensões de tração na camada geram tensões compressivas na superfície do substrato (SOUZA, 2002).

Ele tem característica básica, de gerar revestimentos com elevada taxa de aderência, baixa porosidade e oxidação e tem sido um dos métodos mais utilizados, principalmente na aplicação de carbeto (BROWNING, 1992). Graças a sua velocidade supersônica (CORTÉS, 1998) de projeção das partículas, não há um contato longo entre a fonte de calor e o material a ser depositado o que leva a colisão de partículas semifundidas contra o substrato, degradando menos o material de partida e minimizando problemas de tensões residuais no substrato de revestimentos espessos e em diâmetros internos por não haver superaquecimento das partículas (LIMA, 2007)

2.2 IMPLANTES

Ao longo do século XX, uma das principais preocupações na medicina tem sido a deterioração das articulações em idoso, em consequência natural do envelhecimento. Os materiais utilizados nesses implantes devem apresentar características especiais, sendo denominados genericamente de biomateriais. Eles devem ser tolerados pelo organismo vivo, sem causar danos aos tecidos em sua volta, anatomicamente funcionais, apresentar alta resistência mecânica e química, boa durabilidade e apresentar custo relativamente baixo e serem capazes de suportar grandes cargas. Esses materiais também devem ser resistentes à corrosão, uma vez que o contato com o meio fisiológico, que é extremamente agressivo, pode resultar em algum tipo de degradação (DUCHEYNE, 1984; GOMES, 2008)

2.2.1 IMPLANTES METÁLICOS

O aço inoxidável, o titânio e algumas de suas ligas Ti-6Al-4V e as ligas de cobalto-cromo são alguns dos materiais mais utilizados em implantes nos Estados Unidos (GOMES, 2008). O titânio comercialmente puro (cp) leva vantagem às outras opções citadas por apresentar uma resistência à tração, resistência à corrosão, aceitação pelos ossos e tecidos moles e tendência a “aderir” ao osso (NIZNICK, 2000) e as primeiras evidências de utilização de titânio como próteses biométricas foram nas décadas de 40 e 50 (GOMES, 2008). Do ponto de vista da osseointegração, o titânio cp é o melhor material para confecção de próteses, porém devido à sua baixa resistência à torção, há relato de quebra de algumas próteses (CHOE *et al.*, 2005). A fim de resolver tal limitação passaram a utilizar a liga Ti-6Al-4V, originalmente desenvolvida para fins aeroespaciais (TADDEI, 2004) e responsável por mais de 75% do titânio consumido mundialmente, que apesar de ter propriedades inferiores no que tange à integração óssea, chegando a ser 6 vezes mais resistente que seu metal precursor (ALBUQUERQUE, 1997).

Porém, estudos *in vivo* mostram que implantes ortodônticos manufaturados com tal liga, liberaram íons metálicos nos fluidos de um coelho (MORAIS *et al.*, 2007). Mesmo sendo concentrações extremamente baixas, essa é uma das preocupações da utilização de implantes metálicos, devido aos efeitos desses íons no corpo.

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

2.3.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{oc})

A maioria das corrosões metálicas ocorre via reações eletroquímicas na interface entre o metal e uma solução eletrolítica. Monitorar os valores de potencial de circuito aberto seria o mesmo que monitorar o potencial na interface metal-solução (diferença de cargas) em relação a um eletrodo de referência sem impor nenhum potencial em função do tempo de exposição (WOLYNEC, 2003). Devido a isso, um mesmo eletrodo de referência pode ser utilizado para caracterizar diferentes eletrodos de trabalho em contato com diferentes eletrólitos (BAGOTSKY, 2006). Trata-se de uma técnica de cunho qualitativo, que exhibe uma panorama geral da interface superfície/solução, devendo então, ser acompanhado por outros ensaios eletroquímicos (ANDRADE, 1992).

2.3.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Ao alterar o potencial de equilíbrio por qualquer imposição de potencial, afirma-se que o eletrodo metálico sofreu polarização. Essa alteração no potencial é intitulada de sobrepotencial, usualmente designada por η que pode ser calculado pela equação 1, sendo E_p o potencial aplicado e E_{oc} o potencial de circuito aberto. Se $\eta > 0$ tem-se uma polarização anódica e se $\eta < 0$ tem-se polarização catódica (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = E_p - E_{oc} \quad \text{eq.01}$$

As curvas de polarização são adquiridas impondo ao sistema um sobrepotencial por meio de um potenciostato e representada graficamente, geralmente, em um diagrama de potencial em função da densidade de corrente.

No modo potenciodinâmico do ensaio de polarização varia-se continuamente o potencial do eletrodo dependendo diretamente da velocidade de varredura e registra-se a variação de Δi no sistema (WOLYNEC, 2003). Trata-se de uma técnica destrutiva,

pois o mesmo polariza as amostras, favorecendo reações catódicas ou anódicas em sua superfície e alterando sua estrutura.

Para se ter uma ideia da cinética do processo corrosivo, usa-se a equação de Butler-Volmer uma vez que as taxas das reações são limitadas pelos processos sobre a interface do eletrodo.

$$i = i_0 [\exp [(1-\beta) F.\eta/RT] - \exp (- \beta \eta F/RT)] \quad \text{eq.02}$$

A equação de Butler-Volmer é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i de modo analítico. Porém a mesma pode ser simplificada, reduzindo-a para a equação de Tafel (RESEARCH, 1982a; b; SÁ, 2006).

$$\eta = - a+b.\ln i \quad \text{eq.03}$$

$$\eta = [- (2,3RT/anF)\log i_0]+[-(2,3RT/anF)\log i].\ln i \quad \text{eq.04}$$

Na polarização potenciodinâmica anódica, o corpo de prova é exposto a uma variação de potencial a partir do E_{OC} ($|i_{anódico}| \approx |i_{catódico}|$) até valores mais positivos de potencial, fazendo com que o mesmo atue como ânodo, sendo corroído ou formando camada de óxido. Essa medida é expressa graficamente, geralmente, em potencial em função do log da densidade de corrente. Este gráfico fornece informações primordiais para o estudo da corrosão da amostra em questão como: a habilidade do material passivar espontaneamente em contato com determinado meio; a região de potencial em que a amostra permanece passivada e a taxa de corrosão (RESEARCH, 1982b). Na figura 5, um gráfico padrão de polarização potenciodinâmica anódica de um aço inoxidável, nela as regiões A, B C e D representam as regiões ativa, de passivação, passiva e a transpassiva, respectivamente.

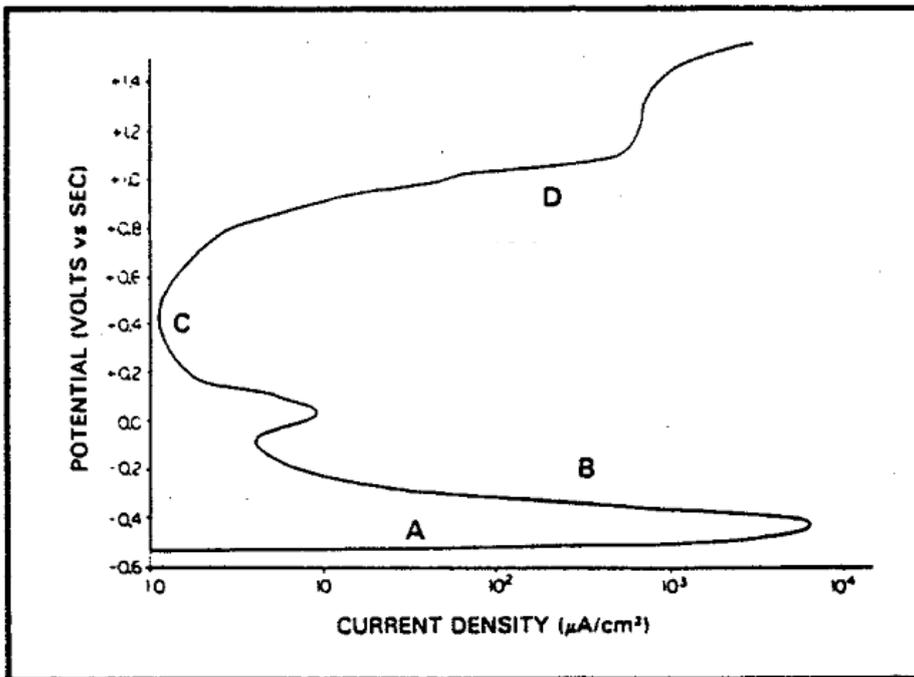


Figura 5 Gráfico de polarização potenciodinâmica anódica de uma amostra de aço inoxidável (RESEARCH, 1982b).

2.3.3 POLARIZAÇÃO CÍCLICA

A polarização cíclica pode ser considerada uma extensão da polarização potenciodinâmica, invertendo o sentido da varredura após varredura anódica até a região catódica. Alguns dados complementares são obtidos com essa varredura reversa, como histerese e potencial de repassivação. A histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente no sentido reverso é menor do que apresentado no sentido de progressão indicando maior propensão da amostra de sofrer corrosão localizada e pite. Já a histerese positiva, quando a densidade de corrente é maior no sentido reverso comparando com o sentido de progressão, indica maior susceptibilidade para corrosão generalizada (TAIT, 1994). Já a relação do potencial de repassivação (E_{REP}) e o potencial de corrosão (E_{CORR}) demonstra a propensão do material regenerar a camada passiva após uma suposta ruptura da mesma. Ou seja, quando E_{REP} for maior que E_{CORR} o material recuperará a camada passiva após a ruptura e quando ela for menor o material permanecerá no estado ativo, facilitando a corrosão (TAIT, 1994). As figuras 6 e 7 apresentam exemplos de gráficos com histerese positiva e negativa respectivamente.

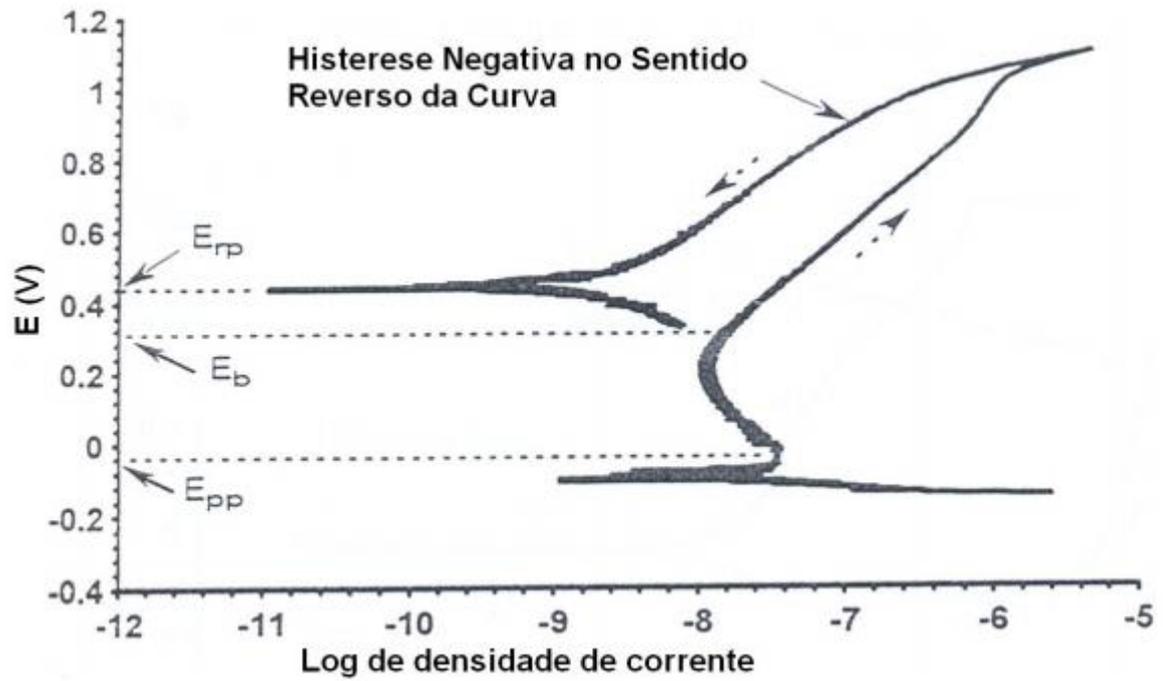


Figura 6: Curva de polarização cíclica com histerese negativa (TAIT, 1994).

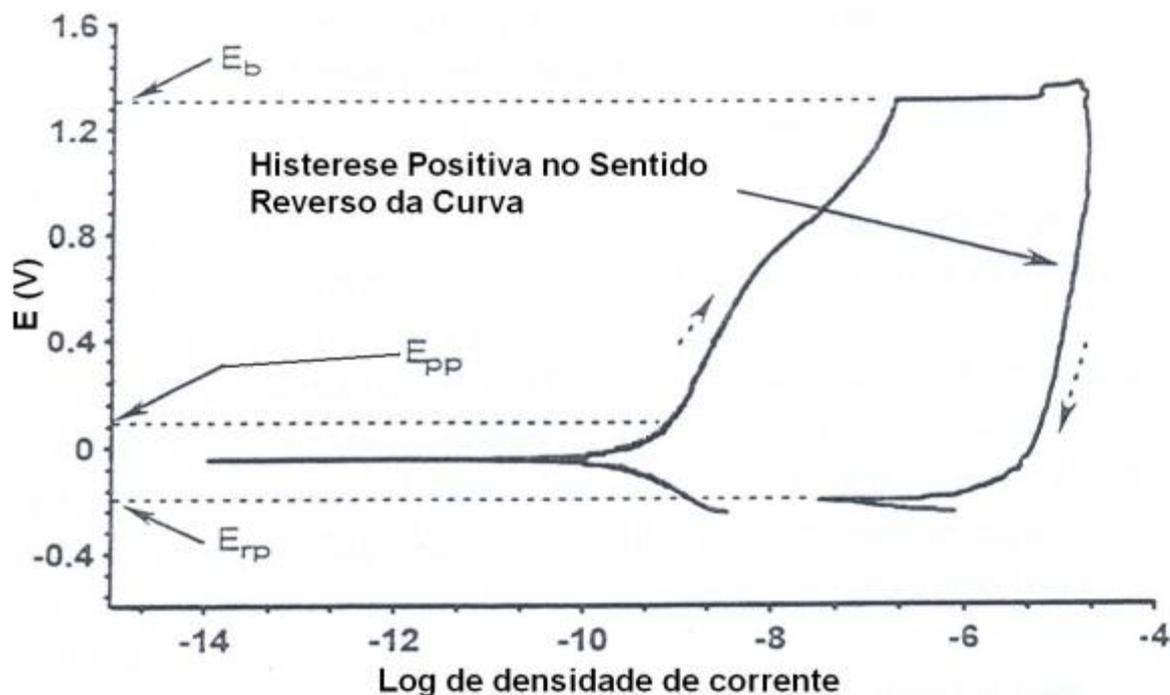


Figura 7: Curva de polarização cíclica com histerese positiva (TAIT, 1994).

2.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica poderosa para estudar os processos eletroquímicos (BRETT e BRETT, 1993) e é amplamente utilizada para caracterizar um metal revestido e imerso em soluções agressivas (GULEMANY, ESPALLARGAS, *et al.*, 2006; MONTEMOR *et al.*, 2006; PALOMINO *et al.*, 2007; MONTEMOR *et al.*, 2008; PALOMINO *et al.*, 2008; SUEGAMA e AOKI, 2008; SUEGAMA *et al.*, 2008; PALOMINO, L. M. *et al.*, 2009; PALOMINO, LUIS M. *et al.*, 2009; SUEGAMA *et al.*, 2009; CURKOVIC *et al.*, 2010; SARMENTO *et al.*, 2010; SUEGAMA *et al.*, 2010). A aplicação da técnica consiste em impor uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente entre 5 e 20 mV de amplitude e analisar a relaxação por meio da resposta de corrente fornecida por uma interface eletroquímica. Observa-se que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não deslocando excessivamente o sistema de seu estado de equilíbrio ou estado estacionário (BARSOUKOV e MACDONALD, 2005; TEIXEIRA, 2010). Em circuitos elétricos de corrente alternada, o potencial elétrico e a corrente variam conforme o tempo. (Equação 05).

$$E(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad I(t) = I_0 \cdot e^{j(\omega t - \Phi)} \quad \text{eq.05}$$

Sendo E_0 o potencial, I_0 a amplitude de corrente, ω a frequência angular e Φ o ângulo de fase entre a tensão e a corrente, tem-se que a impedância total (Z) pode ser expressa por:

$$Z = L[V(t)] / L[I(t)] \quad \Phi = \tan^{-1}(Z_I / Z_R) \quad \text{eq.06}$$

Em que Z_R é componente real, enquanto Z_I representa a componente imaginária da impedância eletroquímica (TERUYA, 2008) e L a transformada de Laplace.

Durante a técnica, para uma ampla extensão de estudo do processo interfacial pode-se varrer a frequência f dentro de um intervalo de 10^5 - 10^{-4} Hz.

Os dados de impedância, usualmente, são representados graficamente na forma de: $-Z_I$ em função de Z_R em diferentes frequências angulares (diagrama no plano complexo, diagrama de Nyquist ou diagrama de Cole-Cole), e também como $\log |Z|$ e $-\Phi$ em função de $\log f$ (diagrama de Bode). As informações obtidas por essas representações são complementares e ambas devem ser empregadas em conjunto na análise dos dados de impedância (DISTEFANO *et al.*, 1990).

Uma interpretação física dos resultados obtidos deve ser apresentada concomitante ao embasamento teórico do sistema e uma dos métodos mais utilizados para tal dar-se-á com o auxílio de circuitos elétricos equivalentes. Nestes processos, os dados experimentais são associados a capacitores puros (C), resistências (R), elementos de fase constante (CPE) e indutores (L).

Para ajustar as respostas obtidas pelo uso de circuitos elétricos equivalentes deve-se ajustar todos os parâmetros simultaneamente para medir a dispersão. Para utilizar o método dos mínimos quadrados não lineares, deve se conhecer o circuito equivalente e ter valores iniciais adequados para o ajuste dos parâmetros do circuito. Esta informação pode ser obtida por uma análise prévia do diagrama de impedância. A parte mais proeminente é analisada primeiramente e depois sua parte correspondente deve ser eliminada da dispersão de frequência e assim seguindo sucessivamente (BOUKAMP, 1984; BOUKAMP, 1995). Outra vantagem da análise por mínimos quadrados não lineares é que além de fornecer o melhor ajuste dos parâmetros do circuito, calcula as incertezas da medida por meio do valor do “qui-quadrado” (χ^2), que fornece uma boa indicação da qualidade do ajuste. Isto é, quanto menor o seu valor, melhor será o ajuste. Entretanto, em certos casos, um circuito equivalente incorreto pode ajustar os dados, mas fornece resultados errados. Portanto, no ajuste do circuito equivalente devem ser satisfeitos os seguintes critérios:

A) Todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico. Eles devem ser associados com propriedades físicas do sistema que podem gerar este tipo de resposta elétrica.

B) O circuito elétrico equivalente deve gerar um espectro onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais. O circuito elétrico deve ser o mais simples possível, ou seja, se eliminando um elemento do circuito, este ainda é válido, então o circuito deve ser simplificado (BONORA *et al.*, 1996).

A eficácia dos modelos obtidos por circuitos elétricos equivalentes é dependente respectivamente destas duas condições. Se a condição B não for satisfeita então o modelo não é consistente com os resultados experimentais, e, portanto está errado. Se a condição A não for satisfeita, o modelo não tem significado físico real e, portanto não é aplicável.

2.4 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das mais importantes técnicas de caracterização morfológica de diferentes tipos de amostras (sólidos ou particulados), possibilitando imagens e mapeamentos da superfície do material além de micro-análises qualitativas e quantitativas dos materiais (SILVA, 2002)

A técnica consiste em um bombardeio de feixes de elétrons de alta energia sobre a amostra analisada e o panorama químico se dá nas medidas das intensidades do sinal correspondente deste bombardeio, podendo ele ser do tipo elétrons secundários; elétrons retro-espalhados, raios X (ALMENIDA, 2005), com um detector apropriado coletando esses sinais convertendo-os em imagens. Os elétrons secundários, originários das camadas mais externas do átomo, são responsáveis pela topografia da amostra, já os elétrons retro-espalhados permite a verificação de amostras com núcleos atômicos mais pesados, dificultando assim imagens de relevo e topográficas da amostra (ZHOU e WANG, 2007; MICHLER, 2008)

O grande trunfo desta técnica está ligada às quantidades de informações microestruturais da amostra, assim como a verificação de fases amorfas e cristalinas, oriundas ou não da degradação do compósito, possibilitando efetuar investigações químicas elementares das microrregiões analisadas, se houver uma microsonda

analítica de raios X acoplada (EDS) (TAYLOR, 1997).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras da liga de Ti-6Al-4V foram utilizadas como substrato para manufatura das amostras revestidas e antes da aplicação do revestimentos as peças foram limpas e jateadas com alumina até uma rugosidade por volta de $5\mu\text{m}$, criando assim pontos de ancoragem suficiente entre os substrato e os revestimentos.

Na manufatura dos revestimentos foram utilizados hidroxiapatita em pó com morfologia esférica e partícula com tamanho $(31 \pm 2)\mu\text{m}$ além de rutilo em pó com morfologia irregular com tamanho por volta de $(31 \pm 2)\mu\text{m}$. Ambos pós foram aspergidos por HVOF utilizando um sistema Sulzer-Metco DJH 2600 HVOF com propileno com combustível e ar comprimido de gás de arraste, e na Tabela 1 estão os parâmetros utilizados para obtenção e ambos os filmes: HA um revestimento com apenas hidroxiapatita e 8020 um revestimento com hidroxiapatita e óxido de titânio com concentrações de 80% e 20% em massa respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros de aspersão utilizados na manufatura dos revestimentos.

Materiais	HA	80-20
Oxigênio (L min^{-1})	278	265
Propileno (L min^{-1})	81	81
Ar comprimido (L min^{-1})	203	264
Oxigenio/Propileno (L min^{-1})	3.96	3.96
Numero de camadas	7	5
Distancia de aspersão (mm)	240	200
Taxa de alimentação (g min^{-1})	25	25
Velocidade transversal (mm min^{-1})	500	500

A resistência a corrosão das amostras revestidas e do substrato foram avaliados eletroquimicamente utilizando célula eletroquímica convencional de três eletrodos com área exposta de $0,74 \text{ cm}^2$ com solução de Hanks comercial (Sigma Chemical Co. Product no. H8264, $\text{pH} \approx 7,4$) com ou não $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina n (BSA - Sigma Chemical Co. Product no. A3912) foi utilizada como eletrólito e eletrodo Ag/AgCl/ $\text{KCl}_{3\text{mol/L}}$ como referência conectado através de um capilar de Luggin e uma rede de platina como eletrodo auxiliar. Potencial de circuito aberto, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas usando um potenciostado-galvanostato Ivium modelo VERTEX equipado com módulo de impedância.

O potencial de circuito aberto foi monitorado pelas primeiras 24 horas de imersão em solução de Hanks com ou sem albumina, esperando a estabilização das amostras. Após este período, as medidas de polarização cíclica foram obtidas de $-0,200 \text{ V}/E_{\text{OC}}$ até $+2,0 \text{ V}/E_{\text{OC}}$ com velocidade de varredura de 5 mV/s .

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas após 24 horas de imersão também e foram repetidas pelos próximos 30 dias, aplicando perturbação senoidal de 10 mV (rms) ao E_{OC} , gravando 10 pontos por década de 1×10^5 a 1×10^{-3} Hz. Para uma análise quantitativa, os dados experimentais foram ajustados utilizando circuitos elétricos equivalente utilizando o programa Z-view[®] com os dados experimentais previamente validados utilizando transformata de Kramers-Kronig. Todos os dados foram obtidos em temperatura ambiente (36°C) e adquiridos em triplicata a fim de garantir a reprodutibilidade dos mesmos.

As imagens de microscópio eletrônico de varredura e de espectroscopia de energia dispersiva de raio X foram adquiridas antes e depois das polarizações cíclicas utilizando Jeol JSM-840.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E POLARIZAÇÃO CÍCLICA

Embora a maioria dos estudos apresentem curtos períodos de tempo nas medidas de potencial de circuito aberto antes de iniciarem as medidas eletroquímicas, adotou-se um período de 24 horas uma vez que o material não apresentou uma estabilização da interface eletrodo/solução em períodos menores. Comportamento similar fora observado para revestimentos a base de hidroxiapatita depositados via aspersão térmica a plasma (SINGH *et al.*, 2013). As curvas de potencial de circuito aberto das amostras com (HA e 80-20) e sem revestimento imersas na solução de Hanks com e sem albumina bovina são apresentadas na Figura 8.

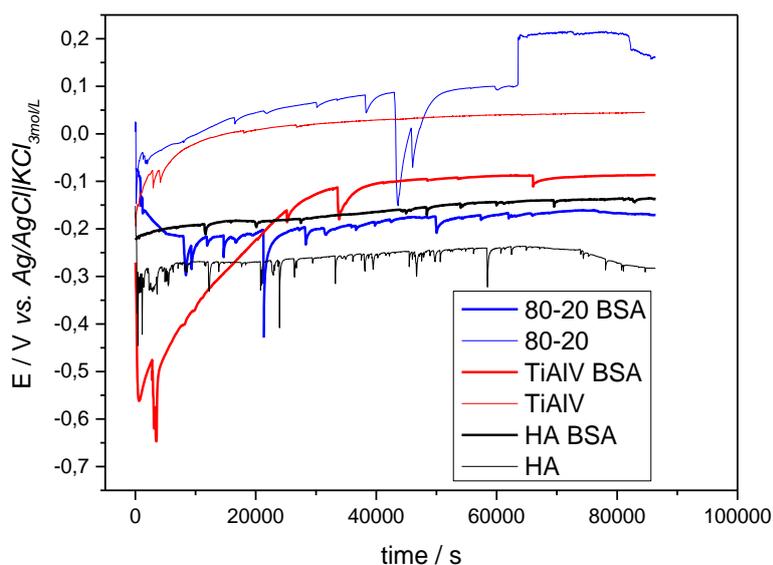


Figura 8: Potencial de circuito aberto adquirido nas primeiras 24 horas de imersão das diferentes amostras em solução de Hanks com e sem albumina bovina.

Todas as amostras apresentaram oscilações nos potenciais o que normalmente é associado a formação de pite ou a presença de poros no filme. Além disto, deve se levar em conta a velocidade de gravação (1 ponto/s) o que possibilita detectar mais oscilações no potencial a interação do eletrólito com o substrato gerando ativação e repassivação na base dos poros. Estudos de abrasão (CONTU *et al.*, 2004) também

demonstram que a oscilação de potencial pode ter sido gerada pela aplicação e retirada de massa devido abrasão mecânica, gerando assim um processo de ativação. Outrossim, de acordo com a literatura (SOUSA e BARBOSA, 1996), revestimentos espessos de hidroxiapatita apresentam amplas variações de potencial, o que de fato pode ser observado nos resultados adquiridos, em razão da existência de caminhos difusivos dentro do filme, ou seja, porosidade do filme (CABRINI, 1997).

A amostra não recoberta apresentou o valor mais alto de E_{OC} na ausência de albumina bovina, uma vez que sua superfície fora jateada e as medidas só ocorreram algumas semanas depois, criando assim uma camada de óxido na superfície. Mesmo sendo a hidroxiapatita um material inerte, o que deveria deslocar o EOC para valores mais nobres, ao depositá-la deslocou-se os valores de potencial para potenciais mais ativos. Isto pode ser relacionado ao fato de que um filme de hidroxiapatita depositado por HVOF é poroso, o que facilita a penetração do eletrólito formando células localizadas nas bases dos poros, promovendo assim, a corrosão do substrato. Este resultado contraria vários estudos com hidroxiapatita sobre titânio e suas ligas (SOUSA e BARBOSA, 1996; NIE *et al.*, 2000; KWOK *et al.*, 2009; VASILESCU, 2011; ZHANG e KWOK, 2011; DREVET *et al.*, 2012; MOHAMED *et al.*, 2012; ROLAND *et al.*, 2013), porém a formação de células localizadas já fora utilizada para explicar superfícies ativas recobertas com filmes ou revestimentos porosos (LAVOS-VALERETO *et al.*, 2002), em outros casos a habilidade da HA de desenvolver uma outra camada de HA (ZHOU, 2012) ou da dissolução da fase amorfa do revestimento de HA (SINGH *et al.*, 2013) podem ser responsáveis pelo decréscimo do potencial de corrosão ou pelo aumento da densidade de corrente do revestimento comprando com o substrato limpo. Acreditamos que nosso sistema apresentou um comportamento semelhante ao mecanismo apresentado por Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2001), em que prótons são formados pela reação entre o substrato e a água na base do poro, com isso há o decréscimo do pH, uma vez que H^+ é impedido de sair pela dificuldade de difusão naquela região, culminando na dissolução da HA na interface HA/substrato.

Ambas as amostras, 80-20 e a sem revestimento, apresentam valores baixos de E_{OC} quando imersas na presença de albumina bovina comparado com seus correlatos na solução de Hanks sem albumina, o que pode ser explicado pela característica da albumina adsorver na superfícies do revestimento, o que pode gerar alguma interação, adicionado ao fato dela ser carregada negativamente. Por outro lado a amostra revestida apenas com HA apresentou valores de potenciais mais nobres na presença de

albumina, podendo ser associado a instabilidade do próprio filme promovendo a dissolução de sua fase amorfa, uma vez que os valores de EOC e ECORR estão ligados a estabilidade termodinâmica da interface revestimento/solução (DREVET *et al.*, 2012) e assim as mudanças nos valores de EOC devem ser associados a alguns processos físico-químicos.

As figuras 9 , 10 e 11 apresentam os gráficos de polarização cíclica das amostras de substrato , HA e 8020 respectivamente. Os valores de E_{CORR} estão por volta de $-0,50 \pm 0,05$ V para todas as amostras, exceto o substrato na ausência de albumina bovina que seguiu a tendência apresentada no potencial de circuito aberto com um pequeno deslocamento devido à velocidade de varredura superior a 1 mV s^{-1} (AZIZ-KERRZO, 2001) aplicada. As amostra não apresentam nenhuma diferença substancial no que tange a densidade de corrente, apenas a amostra 80-20 foi a única a apresentar claramente uma região passiva por volta de $-0,4$ V a $0,0$ V tanto na presença quanto na ausência de albumina, o que indica uma influência benéfica da adição de óxido de titânio no revestimento, assim como observado por Lee (LEE, 2012). Já a amostra HA apresentou um leve aumento na densidade de corrente para valores elevados de ECORR sem exibir região passiva, o que sugere dissolução do filme. Com a presença de albumina, a densidade de corrente foi sempre mais alta comprada aos ensaios sem ela, o que leva a crer que a albumina facilita o ataque ao revestimento e ou substrato devido a sua característica quelante (CHENG e ROSCOE, 2005).

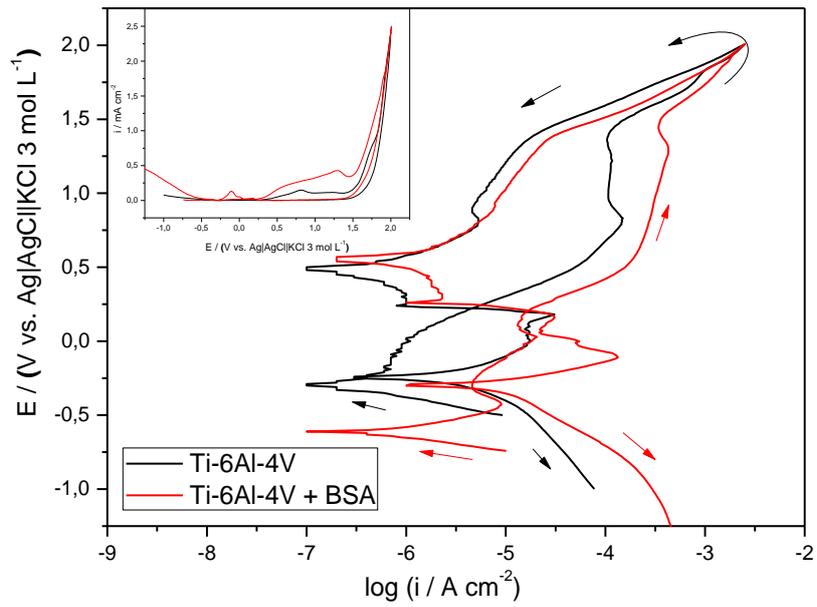


Figura 9: Curvas depolarização cíclica para amostra de substrato em solução de presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

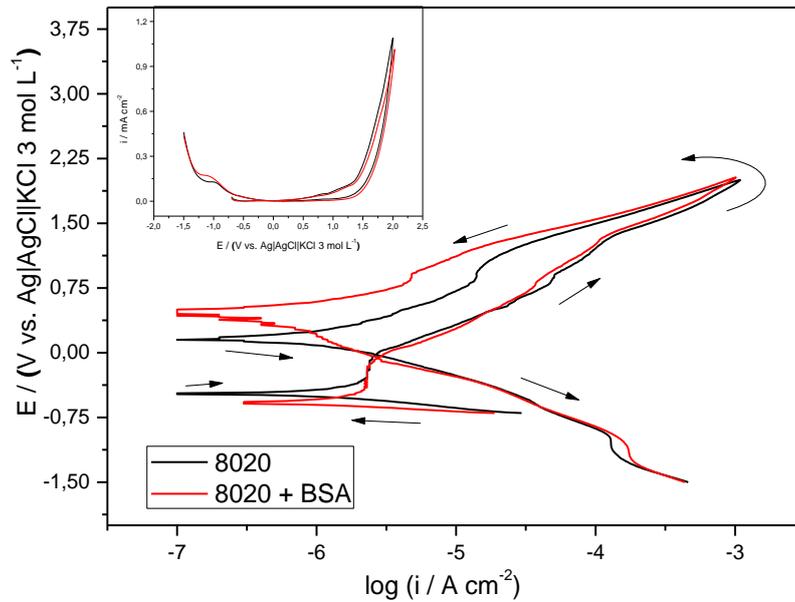


Figura 10: Curvas depolarização cíclica para amostra 8020 em solução de Hanks na presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

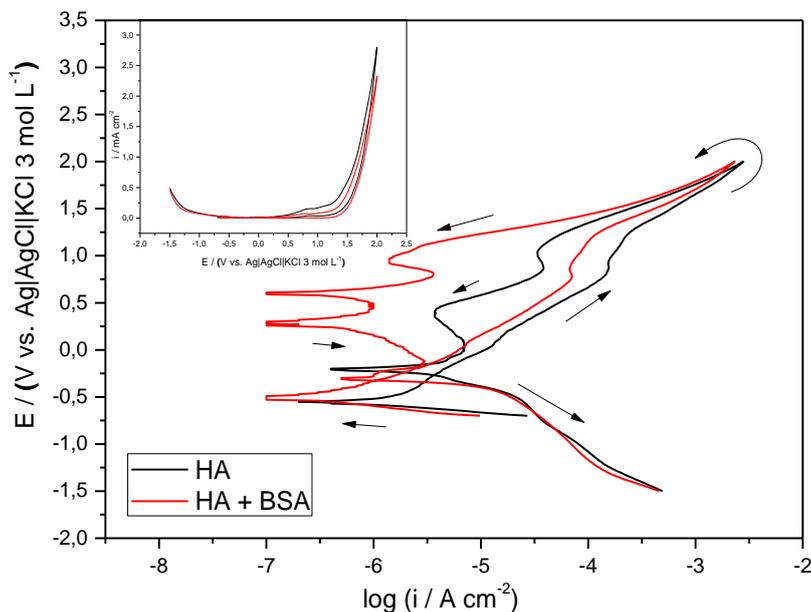


Figura 11: Curvas depolarização cíclica para amostra HA em solução de Hanks na presença ou não de albumina bovina. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

O substrato na ausência de albumina na solução de Hanks, exibiu um elevado potencial de corrosão semelhante a materiais passivos, porém a corrente anódica subiu continuamente em uma faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V, provavelmente relacionado aos defeitos naturais da camada de óxido formada na camada rugosa ativada.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os diagramas de EIS para as amostras Ti-6Al-4V, HA e 80-20 adquiridas em solução de Hanks estão apresentadas nas figuras 12 – 17, respectivamente. Nestes diagramas, D1 representa os dados obtidos após 24 horas de imersão que aumenta consecutivamente em intervalos iguais de 24 h (D2, D3...), os dados experimentais são representados pelos diferentes símbolos e as linhas sólidas os ajustes obtidos com circuitos elétricos equivalentes que serão discutidos posteriormente.

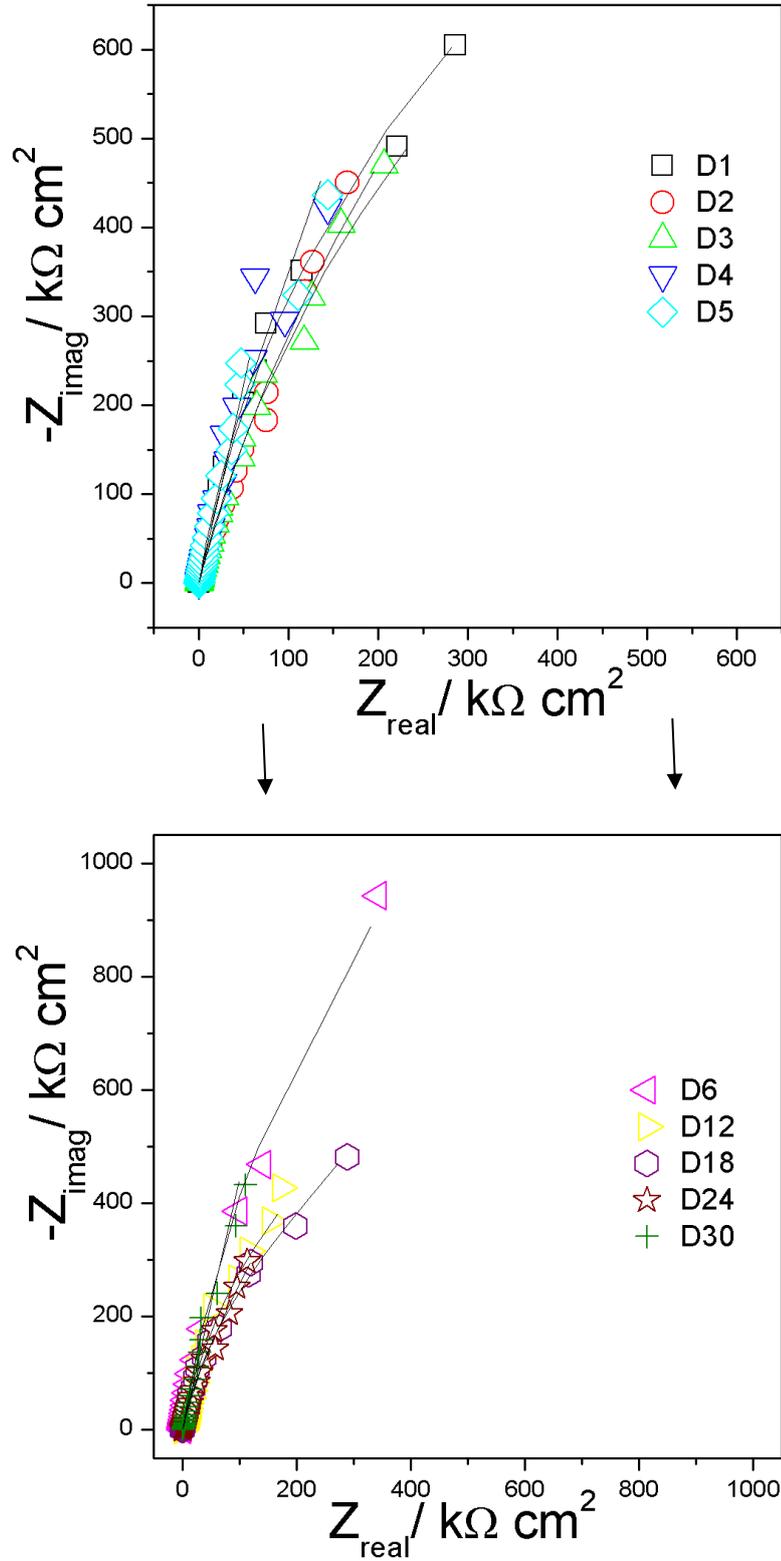


Figura 12 : Plano complexo de impedância (a) para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks.

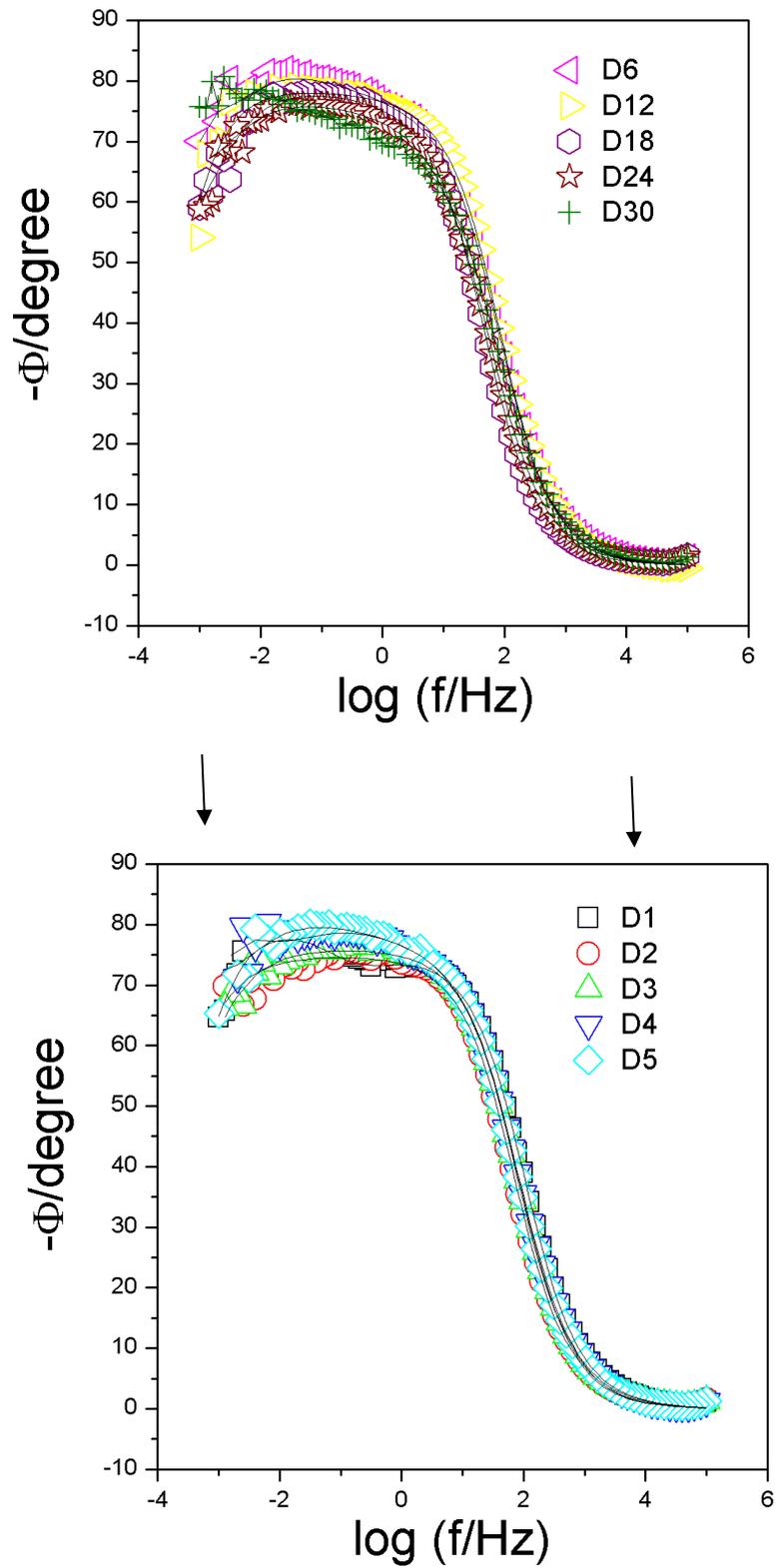


Figura 13: Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks.

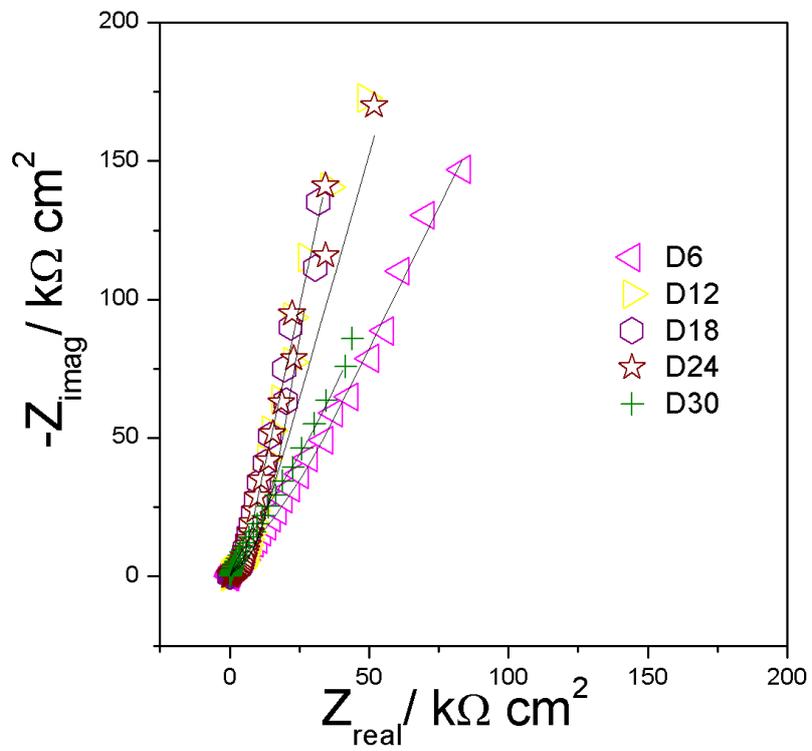
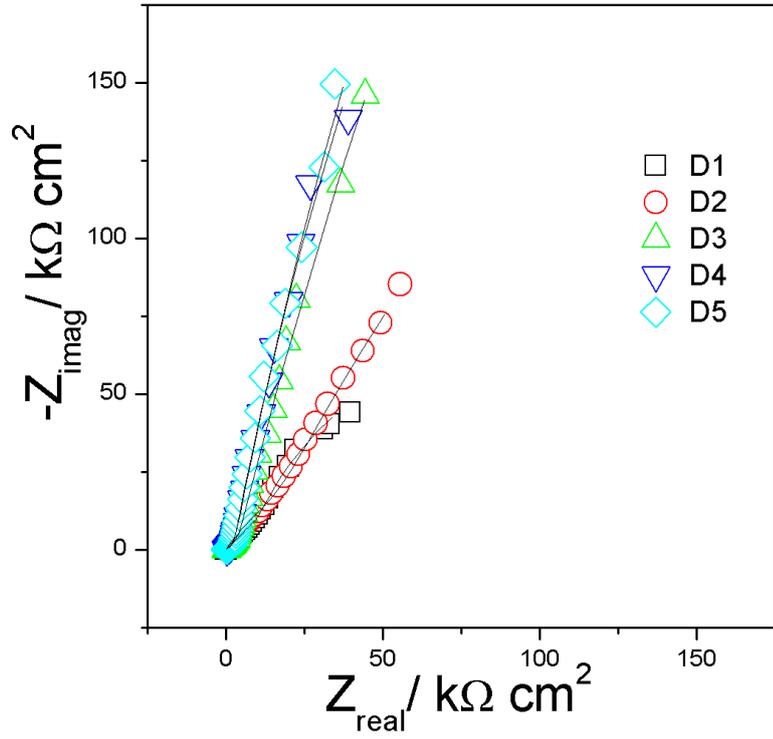


Figura 14: Nyquist para amostra HA imersa em solução de Hanks.

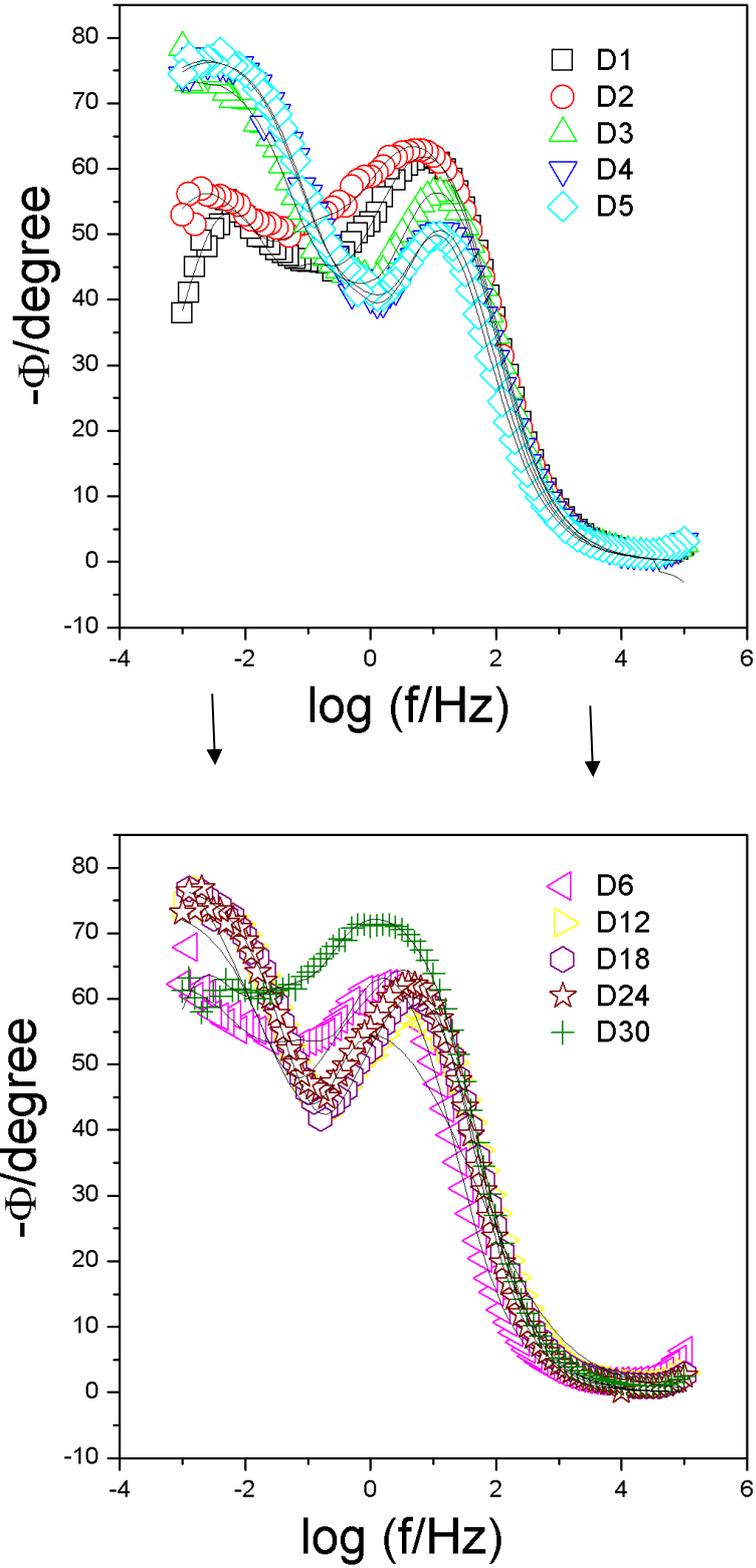


Figura 15: Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de HA em solução de Hanks.

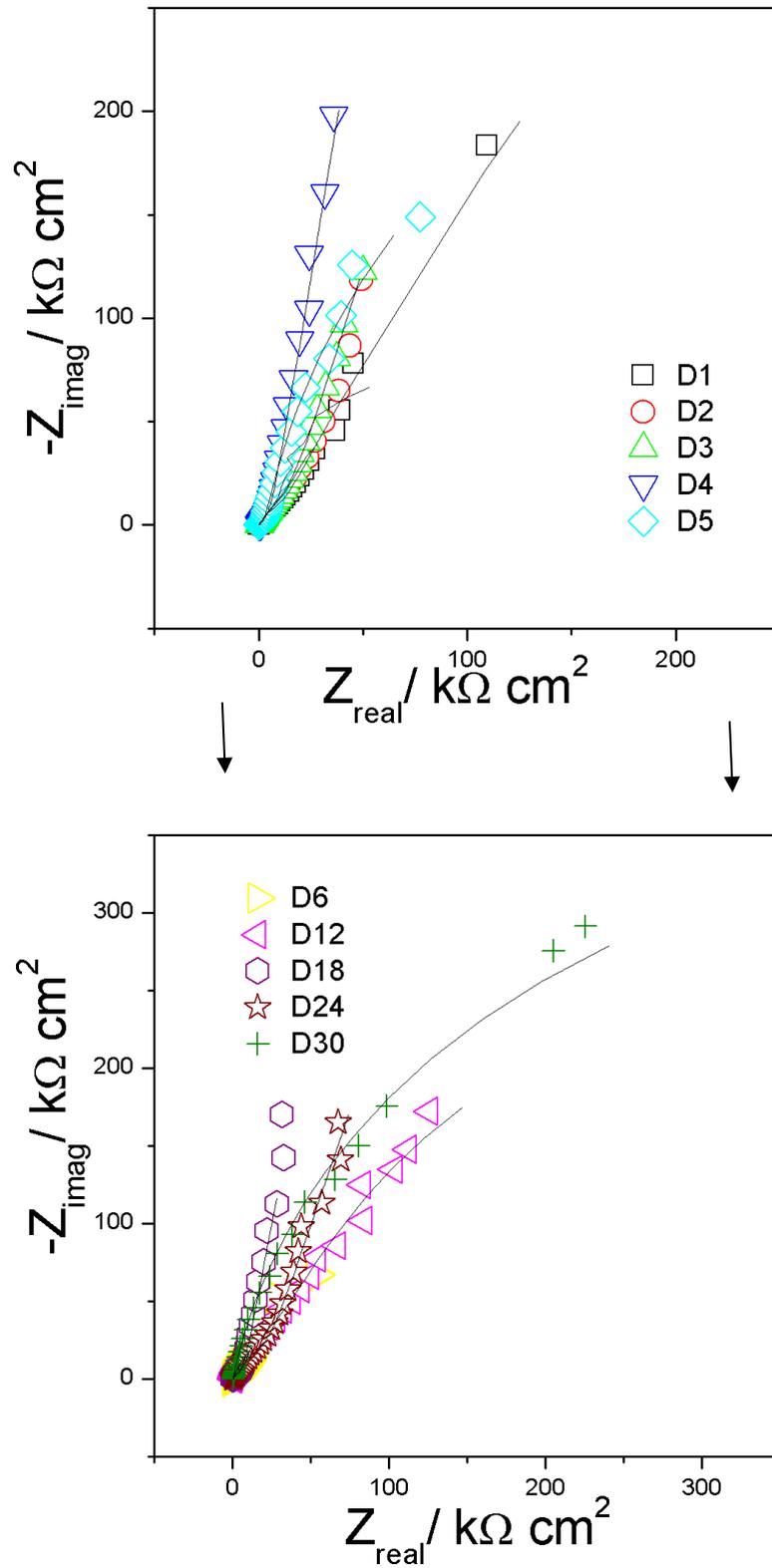


Figura 16: Gráfico de Nyquist para amostra 8020 imersa em solução de Hanks.

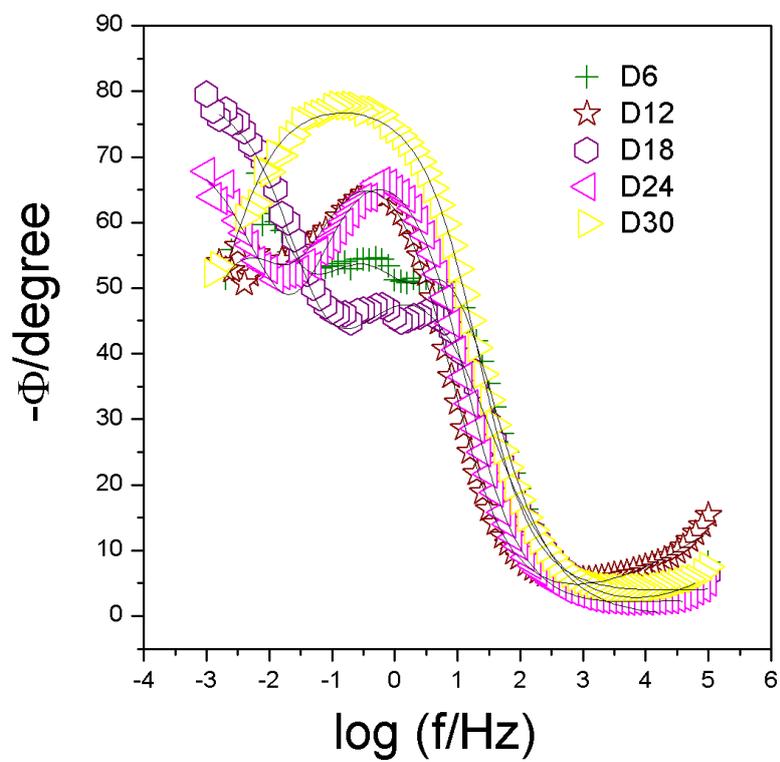
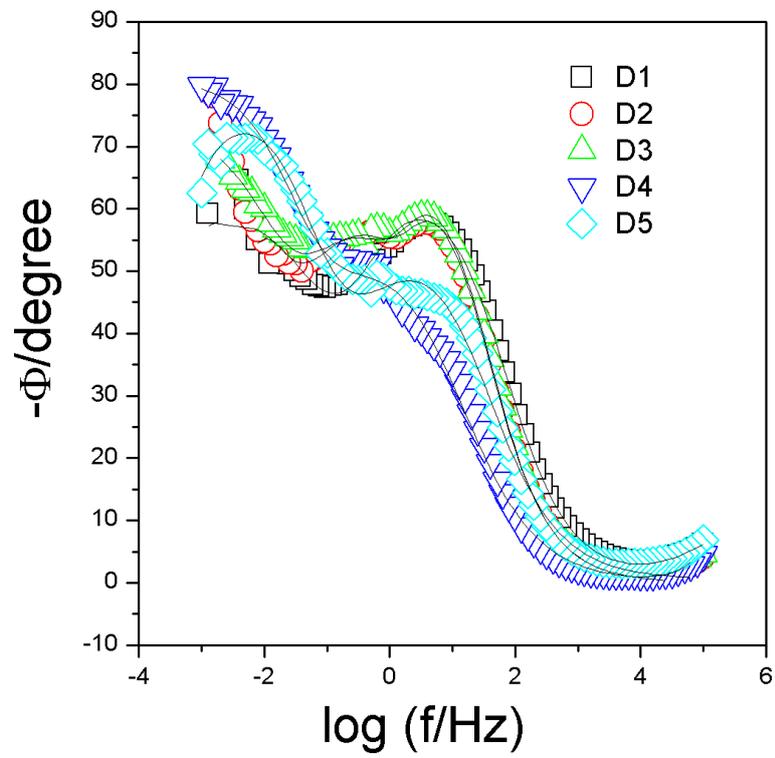


Figura 17: Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra 8020 imersa em solução de Hanks.

O substrato puro, não apresentou nenhuma mudança significativa em seu arco capacitivo (Fig. 12), já em seu diagrama de ângulo de fase (Fig. 13) há constantes de tempo sobrepostas na região de media para baixa frequência associado ao comportamento capacitivo em uma ampla gama de frequência são típicos de sistemas passivos e já em tempos de imersão mais longos, evolui semelhante sistemas mais ativos. O plano complexo da amostra HA (Fig. 14) apresentou um crescimento gradual do arco capacitivo que pode estar relacionado ao surgimento de produtos de corrosão na base dos poros. Isto pode ser visto com mais facilidade nos gráficos de Bode (Fig. 15), uma vez que no primeiro e segundo período apresenta duas constante de tempo distintas: uma relacionada as propriedades dielétricas do filme na região de alta frequência e outra na região de baixa frequência associada aos processos interfaciais na superfície do metal, e com o passar do tempo, os ângulo de fase desta constante de tempo de baixa frequência aumenta até patamares similares à resposta do substrato. Bem como o substrato limpo, a amostra 80-20 não apresentou alterações substanciais no seu arco capacitivo (Fig. 16), e também apresenta resposta semelhante à amostra de HA com duas constantes de tempo no gráfico de Bode (Fig. 17), mas a sua constante de tempo na baixa frequência apresentou valores mais elevados desde os primeiros períodos de imersão, o que poderia estar relacionado com a presença de TiO_2 em sua formulação.

Nas Figuras 18-23 estão os diagramas experimentais e ajustados de EIS das amostras Ti-6Al-4V, HA e 80-20 respectivamente, imersos em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina. Como mencionado acima, os circuitos elétricos equivalentes utilizados são discutidos separadamente após a apresentação dos diagramas experimentais EIS.

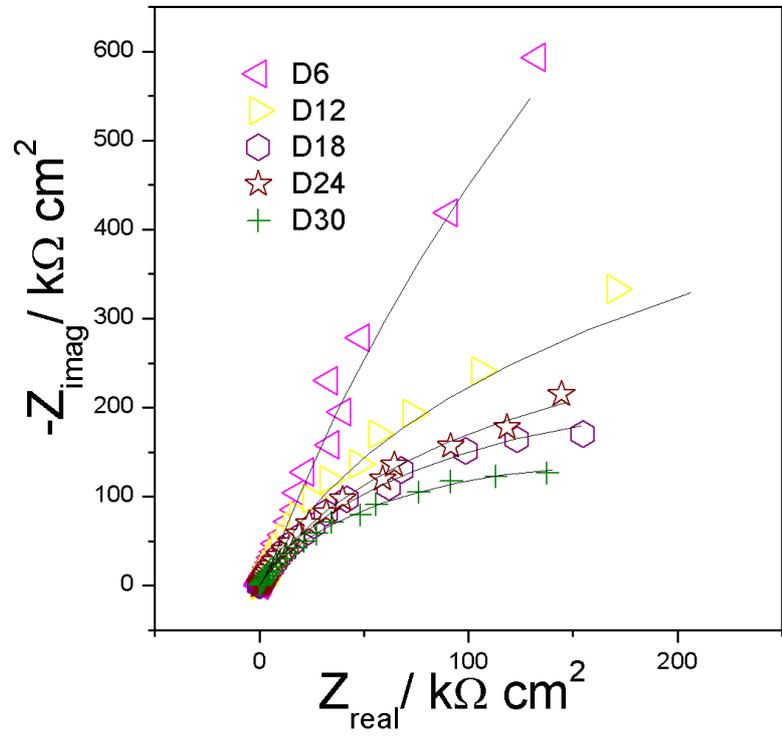
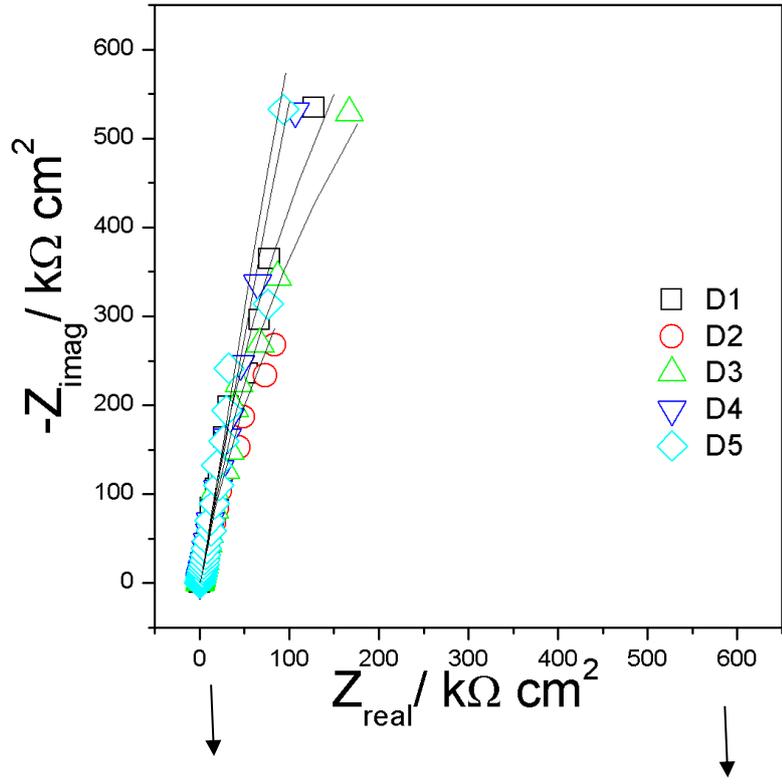


Figura 18: Gráfico Nyquist para amostra de substrado jateada imersa em solução de Hanks com $4,2 g L^{-1}$ de albumina bovina.

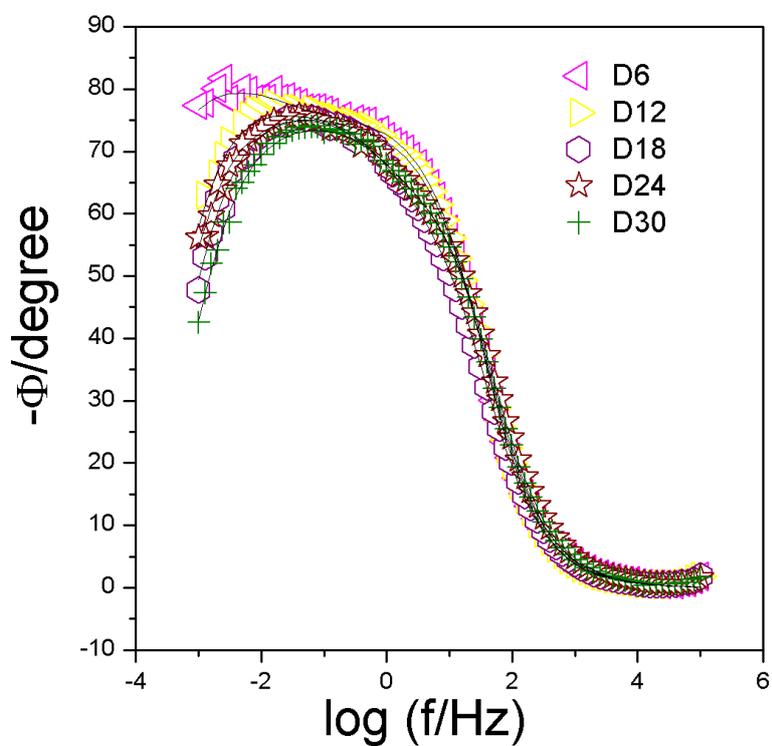
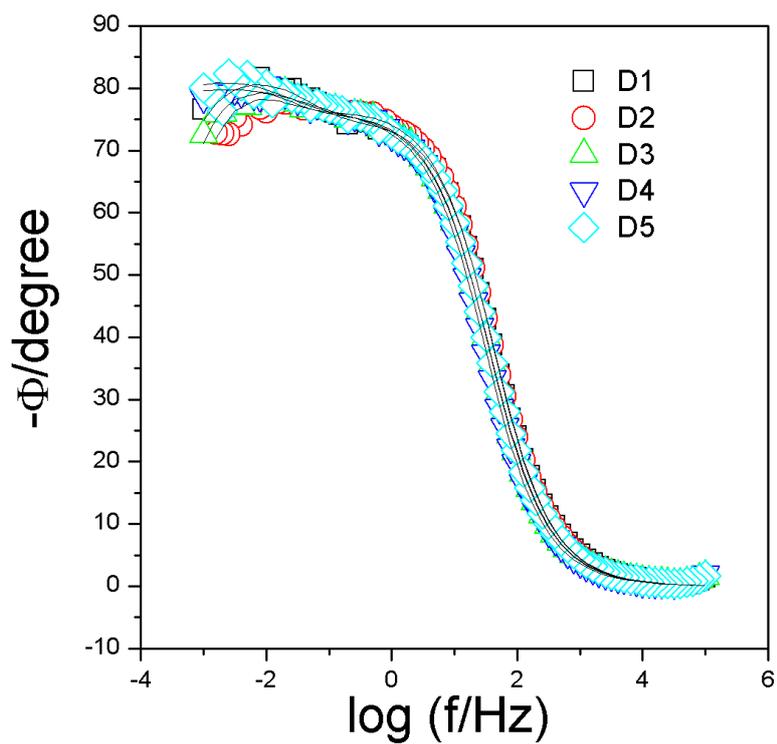


Figura 19 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra de substrato jateada imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina

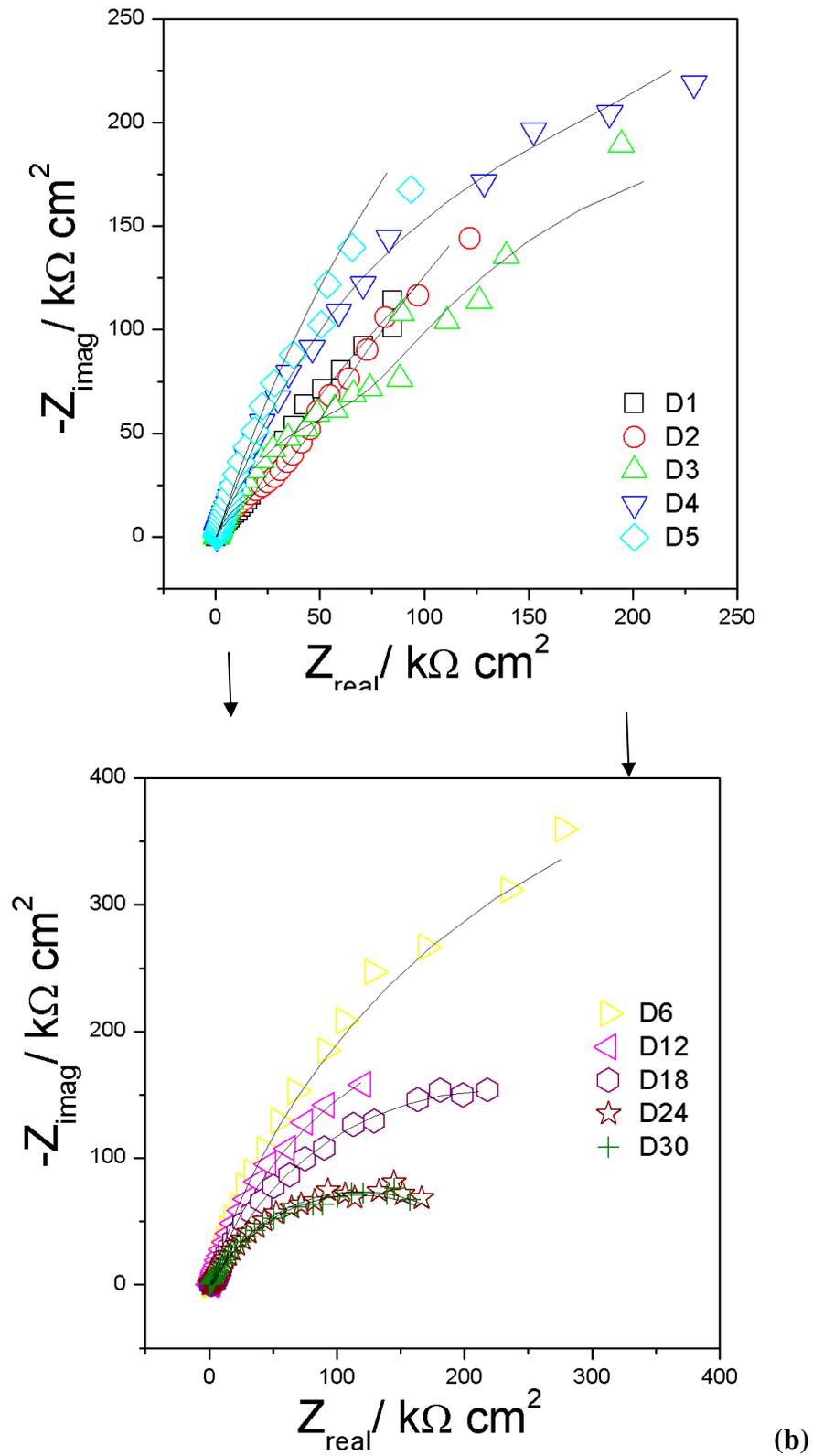


Figura 20: Plano complexo (a) e Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra HA imersa em solução de Hanks com 4,2 g L⁻¹ de albumina bovina.

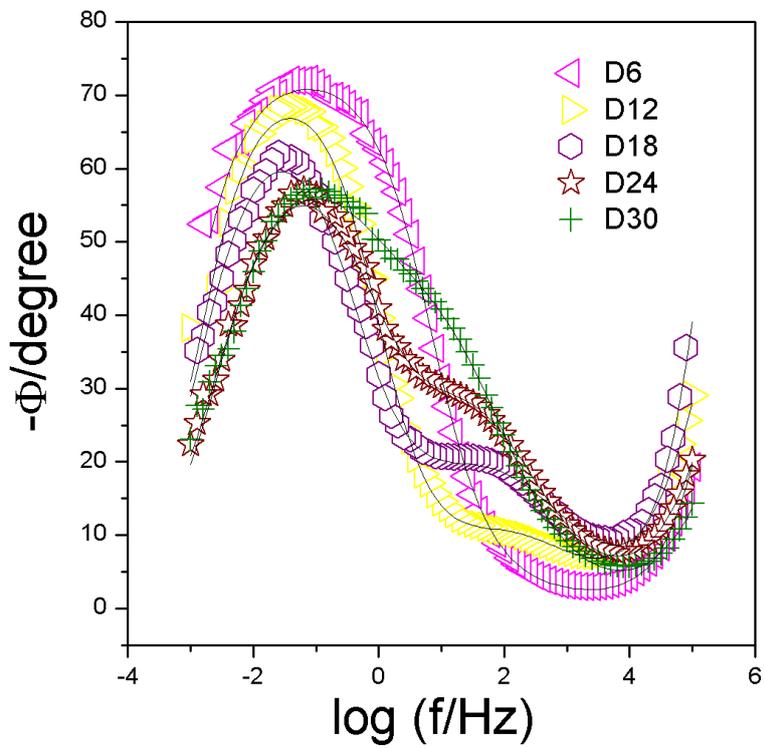
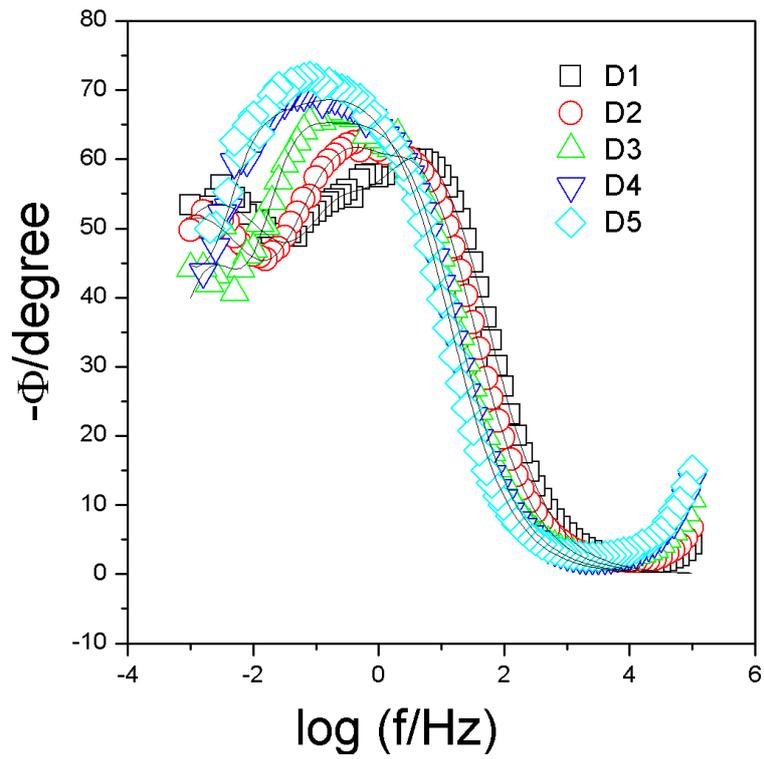


Figura 21 : Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra HA imersa em solução de Hanks com 4,2 g L⁻¹ de albumina bovina.

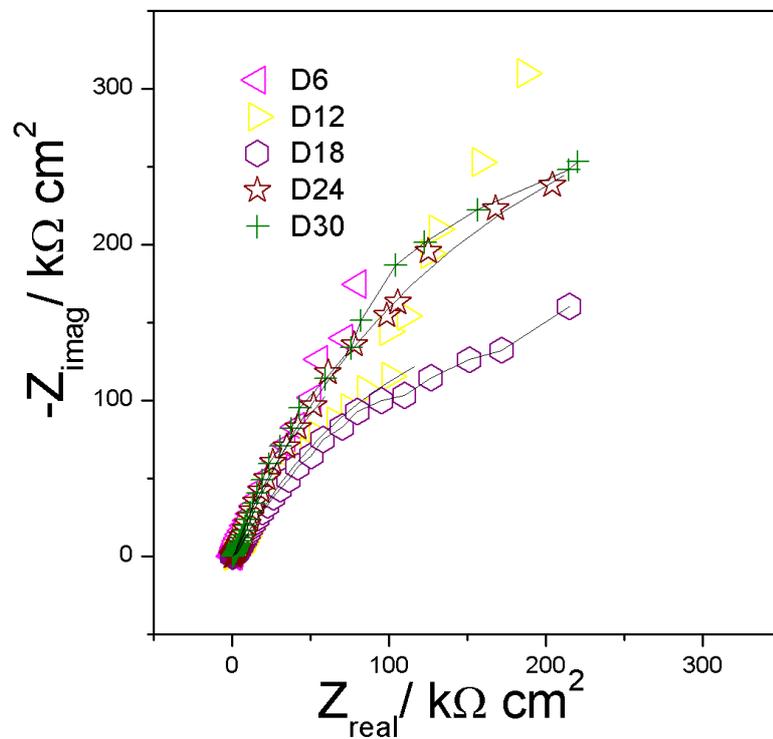
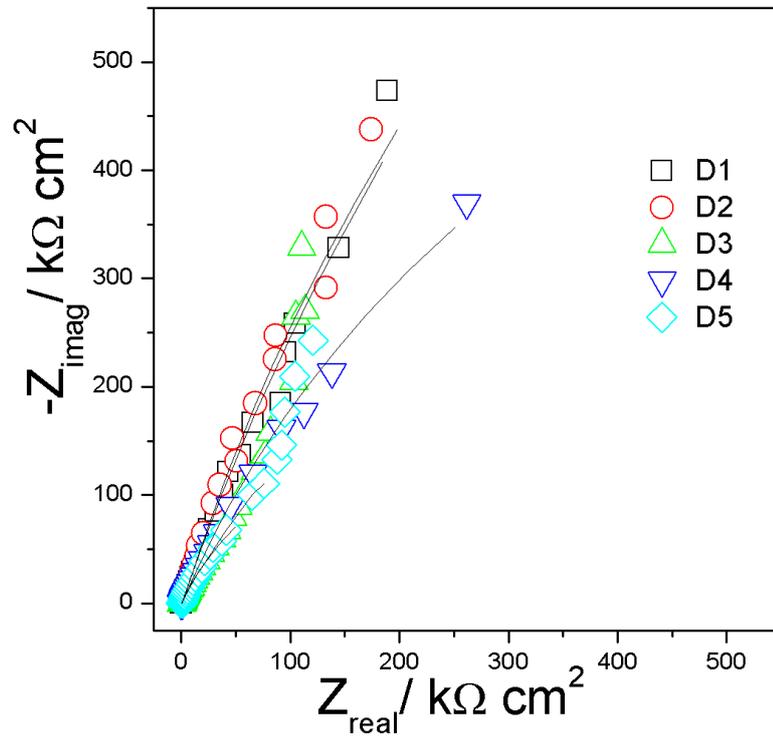


Figura 22 : Gráfico Nyquist para a amostra 8020 imarsa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.

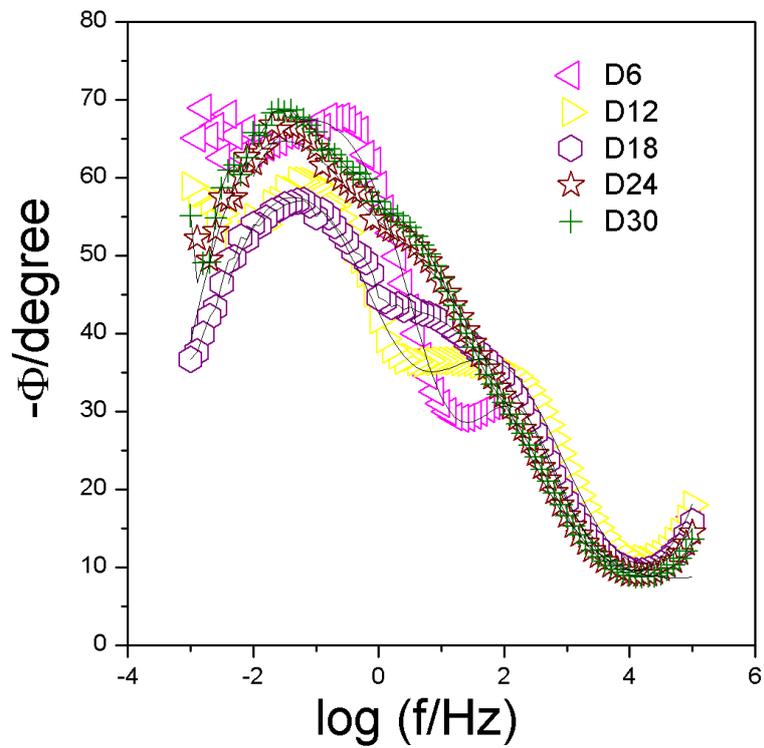
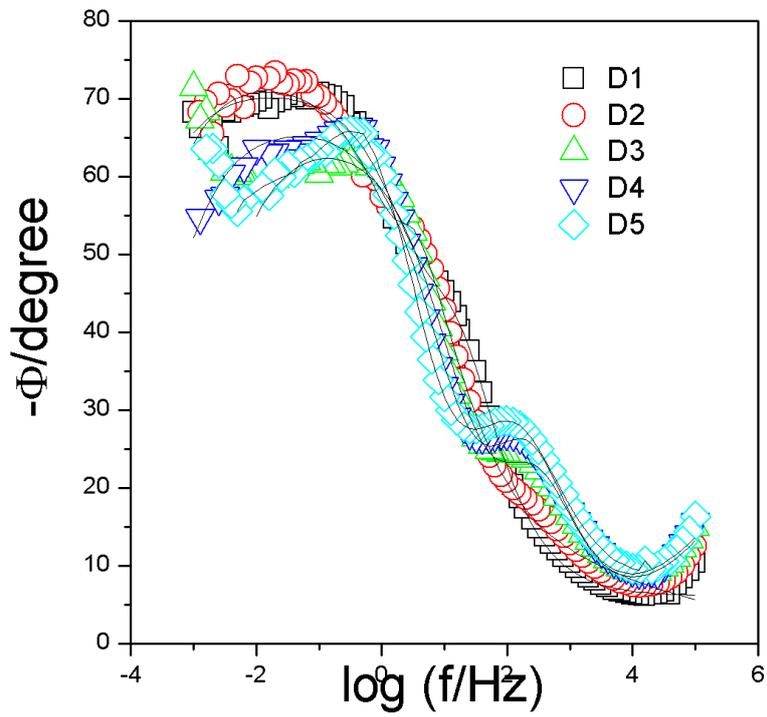


Figura 23: Bode ângulo de fase vs. frequência para amostra 8020 imersa em solução de Hanks com $4,2 \text{ g L}^{-1}$ de albumina bovina.

O gráfico de ângulo de fase do substrato apresentou constantes de tempo sobrepostas (Fig. 19), indicando um processo interfacial adiantado, comportamento similar ao apresentado na ausência de albumina, mas apresentou uma queda do arco capacitivo (Fig. 18) após 12 dias. O revestimento de hidroxiapatita apresentou pelo menos 2 constantes de tempo, uma relacionada ao revestimento em alta frequência (AF) e outra aos processos interfaciais em baixa frequência (BF) no gráfico e Bode (Fig. 21). Passados três dias, evolui para um sistema com constantes de tempo sobrepostas semelhante à resposta do substrato, e após 14 dias há a diminuição do ângulo de fase da constante de tempo da alta frequência e o surgimento de outra constante na região de média frequência levando a crer, em conjunto com a oscilação no nyquist (Fig. 20), que algo deve estar cobrindo as áreas expostas da amostra. As figuras 22 e 23 com os gráficos de nyquist e bode da amostra 8020 respectivamente, mostraram pelo menos duas constantes de tempo também, na região de média/alta frequência associada ao revestimento e na baixa frequência à resposta da interface eletrodo/solução.

Para uma análise mais detalhada dos dados de EIS, modelos de circuito elétrico equivalente (EEC) foram utilizados para tratar os dados experimentais, os diferentes modelos utilizados para todas as amostras estudadas na presença ou não de albumina bovina encontram-se na Figura 24.

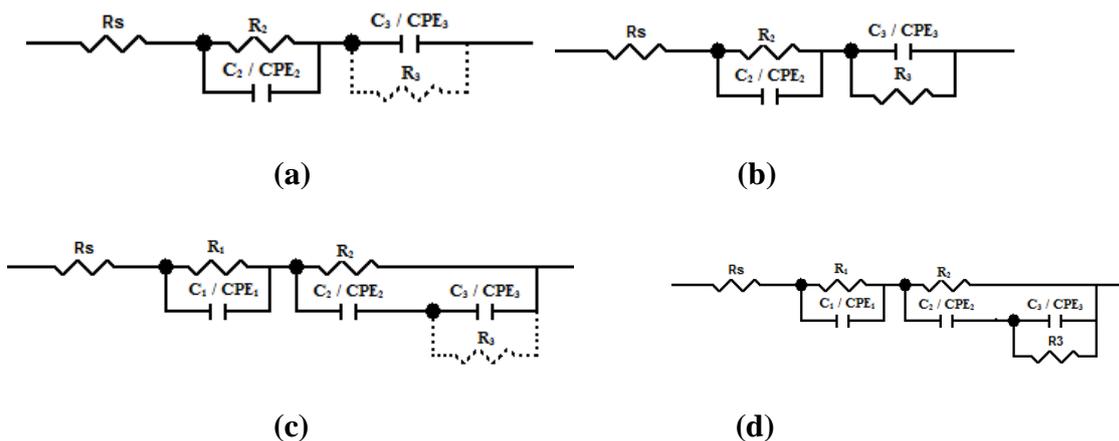


Figura 24: Circuitos elétricos equivalentes (EEC) utilizados para ajustar os conjuntos de dados experimentais de espectroscopia de impedancia eletroquímica.

O EEC for a escolhido de acordo com o seguinte modelo físico: na ausência de albumina, o substrato é recoberto por uma camada compacta de óxido (representados

no EEC pelo sub circuito contendo os elementos $CPE_2//R_2$ e a reação de transferência de carga ocorres na interface entre o metal e a camada de óxido representado pelo sub circuito $CPE_3//R_3$, porem nos primeiros períodos os valor de R_3 é muito alto forçando a corrente passar preferencialmente por CPE_3 e só após a degradação do sistema temos a presença de R_3 . Durante longos períodos de imersão, poros podem ser formados na camada de óxido e a reação de transferência de carga pode ocorrer também na base desses poros e na presença de albumina, ela adsorve na camada de óxido, modificando a distribuição de carga na superfície. R_3 é a resistência da transferência de carga associada ao processo redox, já o elemento CPE_3 é relacionado à capacitância da dupla camada elétrica. Ao depositar os filmes de HA ou 80-20, um sub circuito C_1 , $CPE_1//R_1$ foi adicionado para compensar a presença do revestimento, que é poroso e que dissolve-se completamente ou parcialmente em diferentes velocidades dependendo da presença de TiO_2 no filme e de albumina na solução de Hanks. Nos circuitos elétricos, o elemento de fase constante (CPE) foi substituído pela capacitância (C) algumas vezes, ele representa uma derivação do comportamento de um capacitor ideal, é constituído pela admitância CPE-T e um expoente CPE-P ou n. Se CPE-P for 1, ele representa a resposta de um capacitor ideal, quando 0,5 sugere um processo difusional ou um material poroso (em alta frequência) e valores entre 0,5 e 1 são associados rugosidade ou distribuição heterogênea de corrente na superfície do eletrodo (BOUKAMP, 2000).

Para ajustar os dados obtidos do substrato em solução de Hanks com e sem $4,2g L^{-1}$ BSA albumina bovina foram utilizados os circuitos das Figuras 24a e 24b, ambos modelos apresentam dois sub circuitos em série relacionados a resposta do óxido metálico outro as reações de transferência de carga na interface. Na ausência de albumina, o substrato apresenta uma camada compacta de óxido e um comportamento capacitivo é observado, sugerindo que a corrente passa através do capacitor preferencialmente. Após 30 dias o capacitor C_2 muda para um elemento de fase constante e R_2 deve ser incluído devido a degradação da camada de óxido. O sub circuito $R_3//CPE_3$ está associado a transferência de carga na base dos poros ou nos defeitos do filme de óxido e os parâmetros do processo de ajuste são apresentados na Tabela 2

Sem albumina bovina C_2 apresenta um valor praticamente constante por volta de $4 \times 10^{-4} F cm^{-2}$, CPE_3-T e CPE_3-P apresentam comportamento similar, mantendo-se

por volta de $1,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$ e 0,80 respectivamente. Circuito similar a este fora utilizado para descrever processos corrosivos em titânio em meio de cloreto (CHARRIÈRE *et al.*, 2001).

Já na presença de albumina utilizou os mesmos modelos alterando C_2 por CPE_2 para caracterizar a resposta da camada de óxido, que apresentou valor constante de CPE_2-T em $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$ e CPE_2-P 0,80 até o sexto dia (Tabela 2). Após o décimo segundo dia, o elemento C_2/CPE_2 dá lugar ao subconjunto $R_2//CPE_2$ até o ultimo dia de teste com o valor de R_2 oscilando devido a adsorção/dessorção de albumina na superfície do eletrodo além da albumina agir com um agente complexante de cátions facilitando a formação de defeitos no filme e causar uma distribuição heterogênea de carga na superfície do eletrodo (KRATZ, 2008). R_3 que representa a resistência de transferência de carga no fundo dos poros ou da atividade na interface diminui conforme com o passar do tempo, concomitante com o aumento da capacitância C_3 , representando a capacitância da dupla camada, sugerindo o aumento da área atacada.

Ao depositar hidroxiapatita no substrato uma nova constante de tempo na região de alta frequência, ela fora ajustada adicionando o conjunto $R_1//CPE_1$ ao modelo utilizado para o substrato. Neste circuito (Fig. 24c) R_1 representa a resistência do filme de HA e/ou a resistência de difusão da solução dentro dos poros deste, enquanto CPE_1-T a capacitância do mesmo. Este modelo foi usado até o décimo segundo dia, os valores de CPE_1-P sugerem processo difusional através do revestimento pelos primeiro dois dias e uma distribuição heterogênea de carga para tempos maiores. Após o décimo quinto dia, o circuito evolui para o modelo da Figura 24d, em que R_3 é inserido, indicando uma degradação do sistema, possibilitando a passagem de corrente pelo R_3 ao em vez de apenas pelo CPE_3 . Para o vigésimo quarto e trigésimo dia fora utilizado o mesmo circuito equivalente utilizado no ajuste do substrato na ausência de albumina (Fig.24b) sugerindo que o filme de HA dissolvera ou não influencia mais a resposta de EIS. Os dados obtidos deste ajuste são apresentado na Tabela 3, em que os valores de R_1 são relativamente baixos devido a presença da fase amorfa e alta porosidade, porém entre o quarto e sexto dia tal valor aumenta devido ao processo de dissolução seguida de precipitação de hidroxiapatita, bloqueando os poros. No décimo segundo dia, a resistência diminui novamente, provavelmente devido a intensa dissolução do filme que predomina sobre a

precipitação nos poros. Os valores praticamente constantes de CPE_2-P indicam que não houve aumento da área exposta e o aumento gradual de R_2 pode estar relacionado com o bloqueio dos poros também. R_3 aumenta com o passar do tempo sugerindo a repassivação das áreas afetadas.

Para a amostra revestida de HA e imersa em solução de Hanks com albumina, o comportamento foi explicado utilizando dois sub-circuitos (Figs. 24c e 24b), os elementos possuem o mesmo significado explicado anteriormente e os parâmetros são apresentados na tabela 3. O uso do sub circuito $R_1//CPE_1$ não foi necessário para ajustar os dados após o décimo segundo dia e os dados foram ajustados utilizando o modelo do substrato puro. Tal comportamento só foi observado na ausência de albumina após o vigésimo quarto dia de imersão, então pode-se afirmar que a presença de albumina acelera a degradação do filme de HA. O valor de R_1 sugere processo difusional através do revestimento após o sexto dia e a influência do filme desaparece após o décimo segundo dia. O sub circuito foi utilizado no ajuste de todos os períodos e o valor de R_3 por volta de $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ e, aumenta uma ordem de magnitude depois de longos períodos de imersão, os valores de CPE_3-P indicam uma superfície heterogênea.

Foram utilizados os circuitos das Figuras 24b, 24c e 24d para ajustar os dados da amostra 80-20 na presença ou não de albumina bovina e seus elementos já foram previamente qualificados anteriormente. Na ausência de albumina o modelo da Fig. 24c descreve os dados até o sexto dia, já na presença dela, foi utilizado até o décimo segundo. O modelo da Fig. 24d foi utilizado entre os dias 12 e 24 na ausência e após o décimo oitavo na presença de albumina e para longos períodos de imersão, o circuito usado para descrever o substrato (Fig.24b) foi utilizado. Os parâmetros obtidos nos ajustes são apresentados na Tabela 4, o sub circuito $R_1//CPE_1$ ajustou bem a constante de tempo na região de alta frequência na ausência de albumina, R_1 apresentou valores constantes por volta de $40 \Omega \text{ cm}^2$ e CPE_1-T por volta $9,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$, exceto no primeiro dia cujo valor foi de $4,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$. O valor de CPE_1-P foi fixado em 0,5 e denota a difusão de eletrólito através do filme de HA-TiO₂. Entre o 12 e 24 dia o valor de R_1 decresce devido a dissolução do filme, no trigésimo dia a resposta do revestimento desaparece. O comportamento do óxido metálico, para os primeiros seis dias, foi descrito pelo elemento de fase constante CPE_2-T e uma resistência R_2 , ambos os valores aumentam conforme o tempo, é um comportamento difícil de explicar porém pode estar relacionado com a presença de óxido de titânio na matriz do

revestimento. Uma resistência R_3 foi adicionado ao circuito na Fig. 24c para descrever resistência de polarização entre os dias 12 e 24 e seu valor aumenta sugerindo obstrução dos poros e/ou aumento da dificuldade do eletrólito chegar ao metal, além disso, após o trigésimo dia a resposta do revestimento desaparece e utilizou-se o circuito atribuído à resposta do substrato puro.

Com a presença de albumina bovina na solução de Hanks o revestimento apresentou valores de CPE_1-T próximos a 0,50 nos dois primeiros períodos, indicando um processo difusional nele e posteriormente uma distribuição heterógena de cargas. A resistência R_1 inicialmente pequena, passa por um leve aumento nos primeiros 3 dias e por uma aumento mais significativa até o sexto dia, depois decresce entre o décimo segundo e décimo oitavo dia e suas influencia desaparece, indicando a possível ausência do revestimento nos últimos períodos. A camada de óxido metálica apresenta valores de CPE_2-T em torno de $35 \cdot 10^{-5} S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n} e$ e os valores de CPE_2-P indicam uma distribuição de carga heterogênea em sua extensão. Os valores de R_3 são menores do que os apresentadas na ausência de albumina, indicando que a albumina além de atacar o revestimento e influi na ataque ao substrato como fora observado nos dados substrato puro anteriormente. Em concordância com estes resultados, os valores de CPE_3-T são maiores também sugerindo uma área atacada maior.

Substrato sem albumina			Substrato com albumina	
Figs.	24a	24b	24a	24b

Tabela 2: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de Ti-6Al-4V em solução de Hanks com e sem albumina.

EECs													30													30
	1d	2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d	1d		2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d			
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	38	55	49	48	48	49	45	35	54	63	64	43	56	56	64	74	67	71	62	52	55	59	48	44		
$R_2 / 10^3 \Omega \text{ cm}^2$	1,5	2,3	4,0	5,6	3,9	3,9	4,7	6,9	6,6	7,2	6,3	8,2	0,94	1,5	1,1	8,4	5,5	3,2	3,7	1,2	1,1	0,31	0,40	0,20		
*CPE ₂ -T or C ₂ /10 ⁻⁴	1,3	1,5	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6	1,5	1,4	1,4	1,8	2,6	2,6	2,7	2,8	2,6	2,7	2,8	4,4	4,6	6,1	6,5	8,3		
CPE ₂ -P or n ₂	0,7 7	0,79	0,81	0,80	0,80	0,80	0,82	0,83	0,86	0,84	0,81	0,86														
$R_3 / 10^5 \Omega \text{ cm}^2$												11,5								41,3	49,7	64,4	92,0	82,5		
*C ₃ or CPE ₃ -T /10 ⁻⁴	2,9	3,6	4,1	2,6	2,4	2,2	3,7	5,9	6,2	8,0	7,7	3,0	2,4	2,0	2,1	2,2	2,1	3,0	2,35	2,49	3,23	4,08	3,74	3,59		
CPE ₃ -P or n ₃												0,72	0,80	0,80	0,80	0,75	0,79	0,79	0,75	0,76	0,75	0,71	0,72	0,74		
$\chi^2 / 10^{-3}$	2,0	1,6	1,1	1,1	1,2	1,4	0,89	0,65	1,9	1,6	1,8	1,1	0,54	0,73	0,87	0,65	0,69	0,45	1,3	2,5	3,8	1,1	1,1	0,96		

*CPE-T / S cm⁻² s⁻ⁿ and C / F cm⁻²

Tabela 3: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de HA em solução de Hanks com e sem albumina.

HA com albumin													HA com albumina													
Figs.	24c								24d		24b			24c						24b						
EECs																										
Temp _o	1d	2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d	30d	1d	2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d	30d		
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	74	81	88	94	104	242	442	643	175	48,9	925	303	114	145	135	189	243	195	204	234	258	345	516	325		
$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	2,4	3,4	4,2	107 8	952	6029	167 8	76,4	94,7	50,5			11,3	11,7	11,4	11,5	11,2	945,5								
$*CPE_1 - T/10^{-4}$	2,0	1,3	3,4	0,83	0,89	1,2	117	0,62	0,72	0,69			0,44	0,59	0,58	0,12	1,4	0,06								
$CPE_1 - P \text{ or } n_1$	0,57	058	0,80	0,84	0,85	0,89	0,83	0,78	0,57	0,25			0,60	0,43	0,43	0,33	0,60	0,32								
$*C_2 \text{ or } CPE_2 - T/10^{-4}$	1,3	2,3	0,85	4,6	3,7	1,5	2,3	0,81	0,73	0,52	3,6	1,9	1,8	1,9	1,8	1,3	2,1	1,6	1,01	0,55	0,82	0,90	0,88	0,83		
$CPE_2 - P \text{ or } n_2$	0,78	0,73	0,80	0,69	0,69	0,75	0,75	0,79	0,86	0,90	0,81	0,87	0,71	0,69	0,70	0,71	0,72	0,67	0,73	0,82	0,84	0,78	0,73	0,70		
$R_2/10^4 / \Omega \text{ cm}^2$	0,26	0,34	0,20	0,33	0,32	2,8	3,3	4,0	80,9	90,4	53	37	0,08	0,09	0,09	0,87	0,57	15	44	55	51	43	23	23		
$*CPE_3 - T/10^{-5}$	4,8	3,0	1,0	5,2	4,9	2,9	4,0	5,1	1,4	0,91	15	17	2,7	4,8	6,8	8,8	2,7	9,6	4,3	3,3	4,5	2,9	6,6	23		
$CPE_3 - P \text{ or } n_3$									0,82	0,83	0,82	0,62							0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
$R_3/\Omega \text{ cm}^2$									4521	5627	5770	12684							1048	1320	2469	3797	2732	1640		
$\chi^2/10^{-4}$	0,7	4,6	34	9,6	7,6	9,8	8,5	30	7,4	6,7	3,3	15,7	2,8	3,2	6,1	8,3	9,6	30	5,6	31	8,4	9,7	12	8,1		

Tabela 4: Parâmetros de ECC obtidos para amostra de 8020 em solução de Hanks com e sem albumina

Figs.	8020 sem albumina											8020 com albumina												
	24c							24d				24b	24c							24d				24b
Time/ days	1d	2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d	30d	1d	2d	3d	4d	5d	6d	9d	12d	15d	18d	24d	30d
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	179	138	135	287	132	187	195	351	271	212	203	119	69	83	91	94	106	222	257	543	137	79	68	40
$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	47	32	27	69	39	46	55	229	143	82	67		3,4	5,4	9,2	1042	2992	3786	1578	580	135	43,5		
$*CPE_1 - T / 10^{-4}$	4,6	9,9	8,4	9,4	10,2	7,8	8,3	3,4	5,8	14,5	4,7		2,0	1,3	3,4	0,83	0,89	1,2	0,99	0,62	0,71	0,70		
$CPE_1 - P$ or n_1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,5	0,50	0,5	0,50	0,50		0,57	0,58	0,81	0,84	0,87	0,89	0,83	0,78	0,5	0,50		
$*C_2$ or $*CPE_2 - T / 10^{-5}$	7,5	16,0	15,0	23,0	19,0	18,0	19,6	19,0	22,2	58,0	83,0	24,0	13,0	23,0	18,5	46,0	37,0	28,6	33,9	18,4	14,6	12,2	34,0	19,3
$*CPE_2 - P$ or n_2	0,75	0,74	0,76	0,70	0,94	0,85	0,87	0,81	0,83	0,91	0,95	0,95	0,78	0,75	0,83	0,69	0,70	0,75	0,81	0,79	0,86	0,85	0,89	0,87
$R_2 / 10^5 \Omega \text{ cm}^2$	0,17	0,13	0,15	0,17	0,21	0,39	0,47	7,9	15,5	75,4	0,88	0,49	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,27	0,12	0,39	5,48	9,34	6,21	3,78
$*CPE_3 - T / 10^{-5}$	7,5	6,1	7,1	8,0	8,2	7,3	7,6	9,6	5,8	3,0	8,3	18,0	47,6	30,3	10,3	52,4	49,4	28,8	37,3	50,6	48,7	32,1	146,0	173,7
$*CPE_3 - P$ or n_3	0,82	0,89	0,96	0,83	0,80	0,87	0,83	0,85	0,84	0,85	0,86	0,78									0,80	0,83	0,82	0,62
$R_3 / 10^3 \Omega \text{ cm}^2$								3,9	8,4	9,5	44,8	83,3									4,2	5,6	5,8	12,7
$\chi^2 / 10^{-4}$	2,8	3,2	6,1	8,3	9,2	30	7,8	31,0	11,7	9,7	12,0	8,1	0,73	4,5	23,8	8,6	7,6	9,8	10,3	30,0	9,10	6,8	3,3	16,4

* $CPE - T / S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$ and $C / F \text{ cm}^{-2}$

4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

As imagens obtidos com microscópio eletrônico de varredura da amostra HA antes e após a polarização cíclica (Figs. 25 e 26) apresentam primeiramente um revestimento sem defeito com boa aderência à superfície do substrato, com estrutura lamelar e poroso. Após os ensaios eletroquímicos, a porosidade aumenta e é possível observar espaços vagos na interface metal/revestimento o que pode indicar destacamento do revestimento.

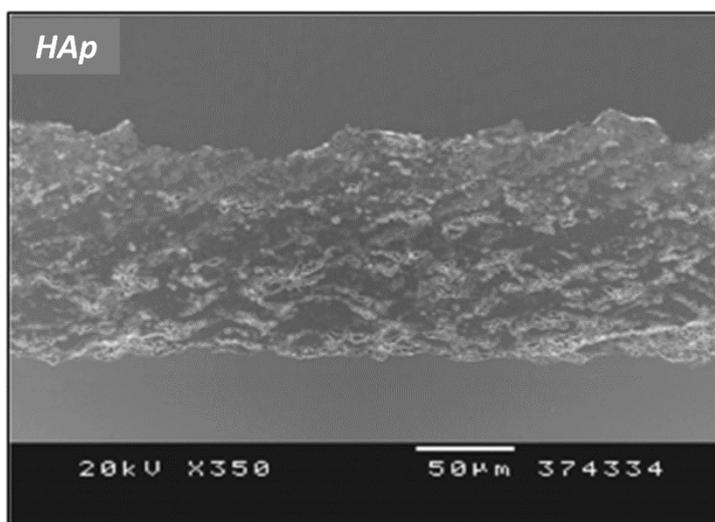


Figura 25: Imagem seção transversal da amostra HA de microscópio de varredura da antes da polarização cíclica.

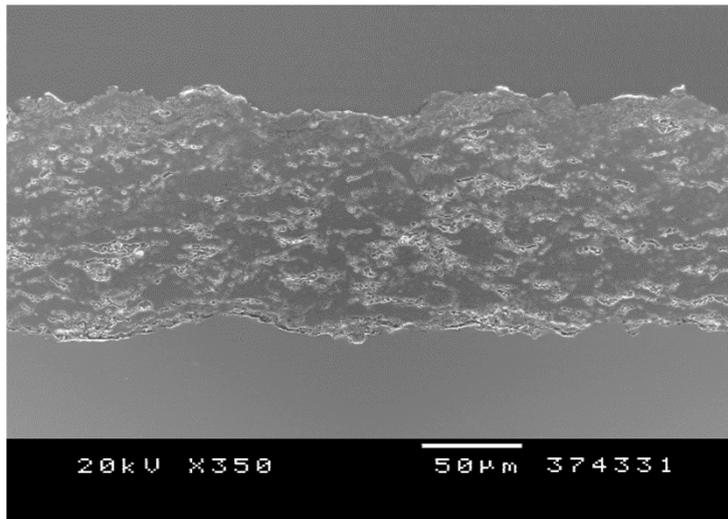


Figura 26: Imagem seção transversal da amostra HA obtidos com microscópio de varredura após a polarização cíclica.

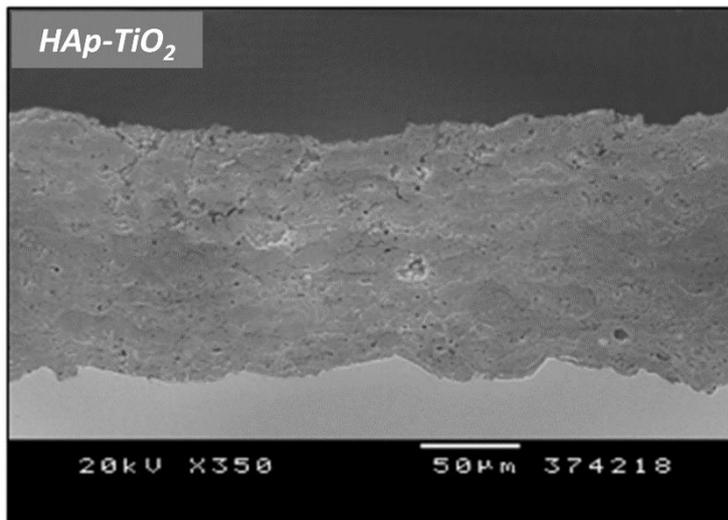


Figura 27: Imagem seção transversal da amostra 8020 obtidos com microscópio de varredura antes da polarização cíclica.

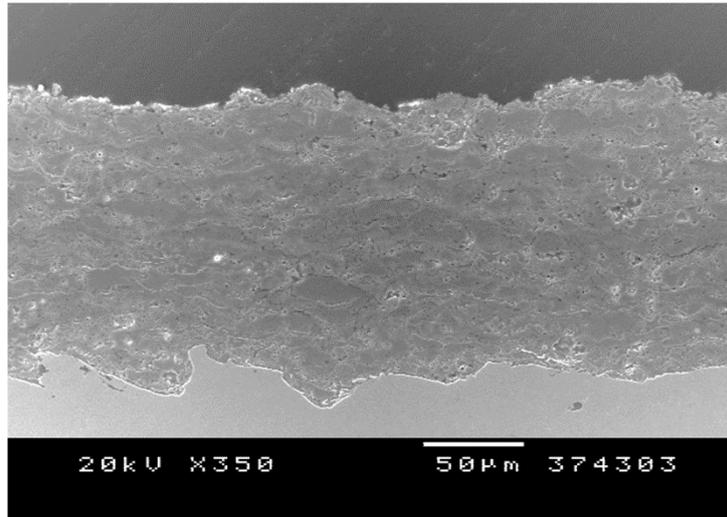


Figura 28: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra 8020 após da polarização cíclica.

A amostra 8020 apresenta partículas semi fundidas próximas da interface e boa aderência, também apresentou um revestimento mais denso e menos poroso em comparação ao revestimento puramente constituído de hidroxiapatita (Fig.27). Após os ensaios eletroquímicos, este continuou apresentando uma boa ancoragem ao substrato, mas também apresentou um significativo aumento nos caminhos através do filme (Fig.28).

Após 30 dias de monitoramento por espectroscopia de impedância eletroquímica, novas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram adquiridas, porém não foi possível obter a seção transversal da amostra HA, uma vez que devido a sua fragilidade após o tempo de imersão o revestimento quebrava durante o corte. As imagens da seção transversal da amostra 8020 estão na Figura 29, em que é possível visualizar a diferença de profundidade entre algumas regiões tornando evidente a dissolução da cobertura nestas áreas. Estas áreas dissolvidas/desgastadas em conjunto com as trincas no revestimento corroboram com os dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica, uma vez que não há a resposta do revestimentos nos últimos períodos de imersão.

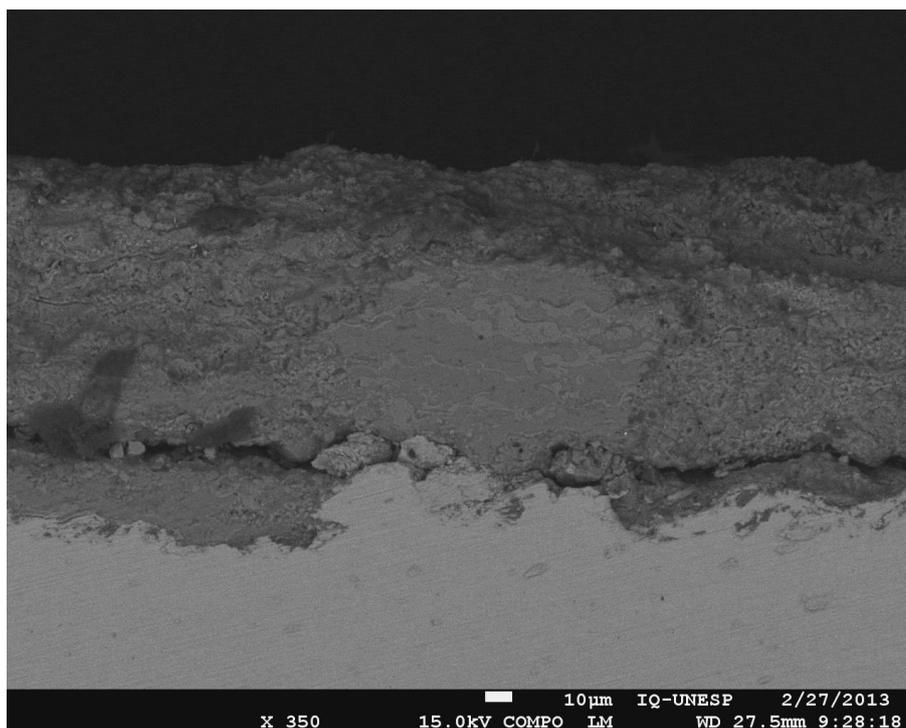


Figura 29: Imagem de microscópio de varredura da seção transversal da amostra 8020 após 30 dias de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Esta degradação dos revestimentos é vista com maior clareza nos espectros de energia dispersiva de ambas as amostras. Primeiramente, a amostra HA apresentou picos intensos relacionados a cálcio e fósforo, o que já era esperado uma vez que são os maiores componentes da hidroxiapatita e nota-se também a ausência de picos relacionados a presença de titânio (Fig. 30). Já no espectro obtido após as medidas eletroquímicas (Fig. 31) nota-se picos menos intensos relacionados a fósforo e cálcio, concomitantemente a presença de picos relacionados ao titânio, levando a crer que houve ou exposição do substrato ou a perda de espessura do revestimento. Os espectros de energia dispersiva da amostra 8020 revelam comportamento semelhante, em que antes dos ensaios (Fig. 32) apresentou picos de cálcio e fósforo em conjunto com picos relacionados ao titânio, uma vez que há óxido de titânio na composição da cobertura, porém não revela traços de hidroxiapatita após as medidas eletroquímicas (Fig. 33).

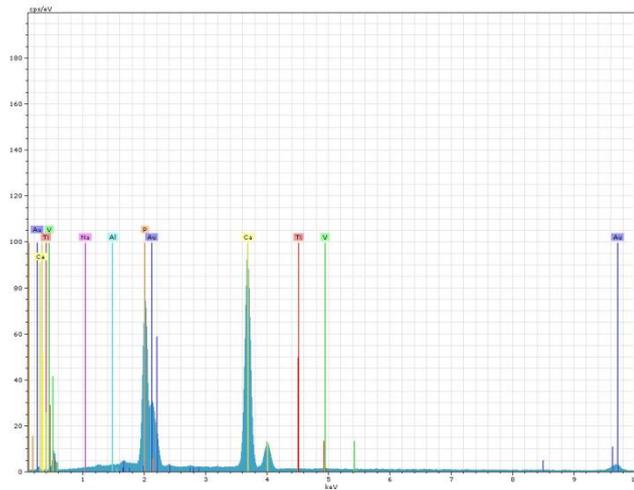


Figura 30: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra HA antes dos ensaios eletroquímicos.

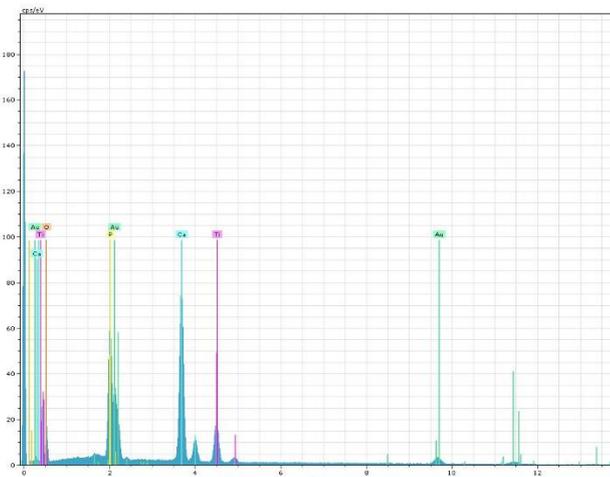


Figura 31: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra HA após os ensaios eletroquímicos.

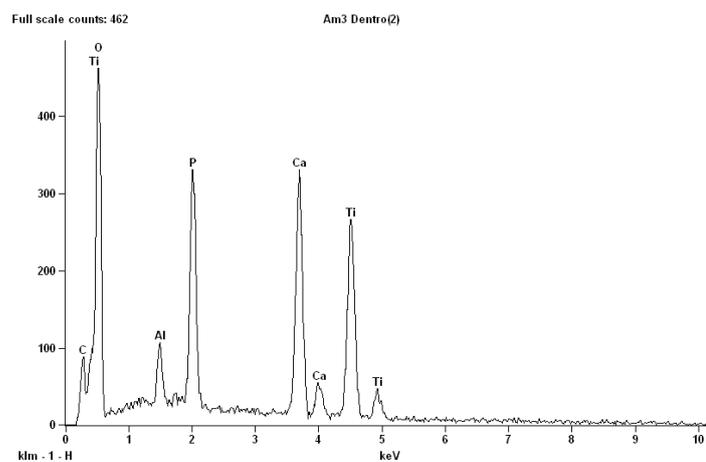


Figura 32: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra 8020 antes dos ensaios eletroquímicos.

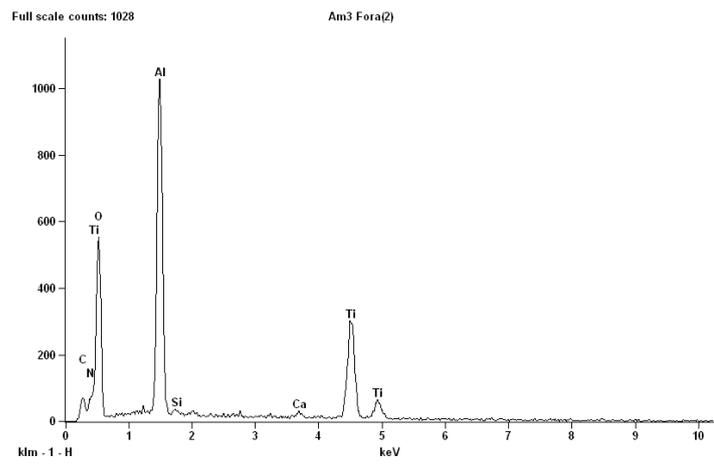


Figura 33: Espectro de energia dispersiva de raio X da amostra 8020 após os ensaios eletroquímicos.

5.0 CONCLUSÃO

A espectroscopia de impedância eletroquímica mostra-se uma técnica poderosa e versátil na análise do comportamento eletroquímico das amostras, fornecendo informações que não foram possíveis de obter através das técnicas eletroquímicas clássicas (polarização e potencial de circuito aberto) que fornecem um panorama geral sem detalhes mais profundos. Ajustar os circuitos elétricos equivalentes aos dados experimentais de impedância mostrou-se uma tarefa complicada, como suas inúmeras possibilidades e hipóteses geradas, porém possibilitou analisar quantitativamente as ocorrências na superfície da amostra.

Considerando a evolução dos ajustes dos circuitos utilizados para ajustar os dados experimentais das três amostras (substrato, HA e 8020) é possível concluir que a presença da albumina afeta diretamente a duração/ estabilidade da amostra, ou seja, a ação dela favorece a corrosão da amostra. Isto fica bem claro nas amostras revestidas, em que na presença de albumina empregou-se o modelo de circuito usado para representar o substrato em períodos inferiores as amostra na ausência de albumina. Cabe salientar também, que a presença de óxido de titânio na composição do revestimento impactou positivamente na sua duração. Na presença ou não de albumina, tivemos resposta do revestimento 80-20 por mais dias ao compararmos com o revestimento HA. Tal interpretação converge com as imagens de MEV e os dados de EDS que mostra a dissolução dos revestimentos.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, H., VIDAL, P. C. Artroplastia total do quadril com prótese não cimentada. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 32, n. 10, p. 751-759, 1997.

ALMENIDA, A. E. F. D. S. **Estudo da influência das adições de Sílica Ativa e Copolímero Estireno Acrílico nas propriedades de argamassas para assentamento de Porcelanato**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). USP, São Carlos.

AZIZ-KERRZO, M., CONROY, KENNETH G., FENELON, ANNA M., FARRELL, SINEAD T., BRESLIN, CARMEL B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. **Biomaterials**, v. 22, n. 12, p. 1531-1539, 6/15/ 2001. ISSN 0142-9612.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2nd. New York: Wiley Interscience, 2006.

BANERJEE, R.; NAG, S.; STECHSCHULTE, J.; FRASER, H. L. Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3413-3419, 8// 2004. ISSN 0142-9612.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental and Applications**. 2nd. New York: Wiley Interscience, 2005.

BARSOUKOV, E., MACDONALD, R. J. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2nd. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

BOLELLI, G.; LUSVARGHI, L.; BARLETTA, M. HVOF-sprayed WC–CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties. **Wear**, v. 267, n. 5–8, p. 944-953, 6/15/ 2009. ISSN 0043-1648.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7–8, p. 1073-1082, 5// 1996. ISSN 0013-4686.

BOUKAMP, B. A. A microcomputer based system for frequency dependent impedance/admittance measurements. **Solid State Ionics**, v. 11, n. 4, p. 339-346, 1984. ISSN 0167-2738.

BOUKAMP, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1885-1894, 1995.

_____. Small signal response of the BiCuVOx/noble metal/oxygen electrode system. **Solid State Ionics**, v. 136–137, n. 0, p. 75-82, 11/2/ 2000. ISSN 0167-2738.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**. New York: Oxford University Press, 1993.

BROWNING, J. A. Hypervelocity impact fusion—a technical note. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 1, n. 4, p. 289-292, 1992/12/01 1992. ISSN 1059-9630.

CABRINI, M., CIGADA, A., RONDELL, G., VICENTINI, B. Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution. **Biomaterials**, v. 18, n. 11, p. 783-787, 6// 1997. ISSN 0142-9612.

CHARRIÈRE, E.; TERRAZZONI, S.; PITTET, C.; MORDASINI, P.; DUTOIT, M.; LEMAÎTRE, J.; ZYSSET, P. Mechanical characterization of brushite and hydroxyapatite cements. **Biomaterials**, v. 22, n. 21, p. 2937-2945, 11// 2001. ISSN 0142-9612.

CHENG, X.; ROSCOE, S. G. Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. **Biomaterials**, v. 26, n. 35, p. 7350-7356, 12// 2005. ISSN 0142-9612.

CHIEN, C.-Y.; LIU, T.-Y.; KUO, W.-H.; WANG, M.-J.; TSAI, W.-B. Dopamine-assisted immobilization of hydroxyapatite nanoparticles and RGD peptides to improve the osteoconductivity of titanium. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 101A, n. 3, p. 740-747, 2013. ISSN 1552-4965.

CHOE, H.; ABKOWITZ, S. M.; ABKOWITZ, S.; DUNAND, D. C. Effect of tungsten additions on the mechanical properties of Ti-6Al-4V. **Materials Science and Engineering: A**, v. 396, n. 1–2, p. 99-106, 4/15/ 2005. ISSN 0921-5093.

CONTU, F.; ELSENER, B.; BÖHNI, H. A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 33-41, 11/15/ 2004. ISSN 0013-4686.

CORTÉS, P. R. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão termica para a proteção do aço contra a corrosão marinha**

1998. Tese de Doutorado Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CURKOVIC, H. O.; STUPNISEK-LISAC, E.; TAKENOUTI, H. The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 398-405, Feb 2010. ISSN 0010-938X.

DISTEFANO, J. J.; STUBBERUD, A. R.; WILLIAMS, I. J. **Theory and Problems of Feedback and Control Systems**. 2nd. New York: McGraw-Hill, 1990.

DREVET, R.; AABOUBI, O.; BENHAYOUNE, H. In vitro corrosion behavior of electrodeposited calcium phosphate coatings on Ti6Al4V substrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 9, p. 3069-3077, 2012/09/01 2012. ISSN 1432-8488.

DUCHEYNE, P., HASTINGS, G. W. **Functional Behavior of Orthopedic Biomaterials. Volume I: Fundamentals**. Flórida: CRC, 1984.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J. A.; ADRADE, C.; FELIU, S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the stern-geary equation to corrosion rate determinations. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 995-1006, 6/1/ 1998. ISSN 0010-938X.

GOMES, C. C. **Avaliação da Citocidade e Genotoxicidade de uma Liga Metálica Utilizada em Implantes Médicos**. 2008. Dissertação Mestrado Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos.

GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 109-115, 8/13/ 1999. ISSN 1572-6657.

GOYENVALLE, E.; AGUADO, E.; NGUYEN, J.-M.; PASSUTI, N.; LE GUEHENNEC, L.; LAYROLLE, P.; DACULSI, G. Osteointegration of femoral stem prostheses with a bilayered calcium phosphate coating. **Biomaterials**, v. 27, n. 7, p. 1119-1128, 3// 2006. ISSN 0142-9612.

GUILMANY, J. M.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 2998-3013, Oct 2006. ISSN 0010-938X.

GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Influence of spraying parameters on the electrochemical

behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3064-3072, 2/8/ 2006. ISSN 0257-8972.

HIROMOTO, S.; MISCHLER, S. The influence of proteins on the fretting–corrosion behaviour of a Ti6Al4V alloy. **Wear**, v. 261, n. 9, p. 1002-1011, 11/20/ 2006. ISSN 0043-1648.

JI, H.; PONTON, C. B.; MARQUIS, P. M. Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 4, p. 283-287, 1992/07/01 1992. ISSN 0957-4530.

KRATZ, F. Albumin as a drug carrier: Design of prodrugs, drug conjugates and nanoparticles. **Journal of Controlled Release**, v. 132, n. 3, p. 171-183, 12/18/ 2008. ISSN 0168-3659.

KUMAR, A.; BISWAS, K.; BASU, B. On the toughness enhancement in hydroxyapatite-based composites. **Acta Materialia**, v. 61, n. 14, p. 5198-5215, 8// 2013. ISSN 1359-6454.

KWOK, C. T.; WONG, P. K.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 13–14, p. 6736-6744, 4/15/ 2009. ISSN 0169-4332.

LAVOS-VALERETO, I. C.; COSTA, I.; WOLYNEC, S. The electrochemical behavior of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 63, n. 5, p. 664-670, 2002. ISSN 1097-4636.

LEE, C.-K. Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO₂ composite coatings on anodic Ti–6Al–4V substrate for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 11, p. 810-818, 6/25/ 2012. ISSN 0921-5107.

LIMA, C. C., TREVISAN, R. . **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações**. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

LIMA, R. S.; KHOR, K. A.; LI, H.; CHEANG, P.; MARPLE, B. R. HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 396, n. 1–2, p. 181-187, 4/15/ 2005. ISSN 0921-5093.

LIU, P.; SONG, J. Sulfobetaine as a zwitterionic mediator for 3D hydroxyapatite mineralization. **Biomaterials**, v. 34, n. 10, p. 2442-2454, 3// 2013. ISSN 0142-9612.

LVOVICH, V. F. Impedance-Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. In: (Ed.). **Impedance Spectroscopy**: John Wiley & Sons, Inc., 2012. ISBN 9781118164075.

MARQUES, P. V. Aspersão Térmica. **Infosolda**, 2003.

MELERO, H.; TORRELL, M.; FERNÁNDEZ, J.; GOMES, J. R.; GUILMANY, J. M. Tribological characterization of biocompatible HAp-TiO₂ coatings obtained by high velocity oxy-fuel spray. **Wear**, v. 305, n. 1–2, p. 8-13, 7/30/ 2013. ISSN 0043-1648.

MENEZES, D. D. **Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pela técnica de arco elétrico e chama convencional em meio de cloreto**. 2007. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MICHLER, G. H. **Electron Microscopy of Polymers**. Springer, 2008. ISBN 9783540363521.

MOHAMED, S. G.; ABDELTAWAB, A. A.; SHOEIB, M. A. Corrosion behaviour and bioactivity of electrophoretically deposited hydroxyapatite on titanium in physiological media (Hanks' solution). **Materials Science-Poland**, v. 30, n. 3, p. 231-239, 2012/09/01 2012. ISSN 2083-1331.

MONTEMOR, M. F.; CABRAL, A. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2875-2885, Feb 8 2006. ISSN 0257-8972.

MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; LAMAKA, S. V.; YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S. The synergistic combination of bis-silane and CeO₂ center dot ZrO₂ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5913-5922, Aug 20 2008. ISSN 0013-4686.

MORAIS, L. S.; SERRA, G. G.; MULLER, C. A.; PALERMO, E. F. A.; ANDRADE, L. R.; MEYERS, M. A.; ELIAS, C. N. Liberação in vivo de íons metálicos por mini-implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, p. 290-297, 2007. ISSN 1517-7076.

NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. **Surface and Coatings Technology**, v. 125, n. 1–3, p. 407-414, 3// 2000. ISSN 0257-8972.

NIZNICK, G. A. Achieving Osseointegration in Soft Bone: The Search for Improved Results. **Oral Health**, v. 90, p. 27-32, 2000.

OLIVIO, T. F. É. **Avaliação de ligas de Ni-Al utilizadas como revestimentos estáveis a temperaturas depositadas por aspersão térmica à chama pó**. 2012. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2012.

PALOMINO, L. E. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; PASZTI, Z.; DE MELO, H. G. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7496-7505, Oct 10 2007. ISSN 0013-4686.

PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. G. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1258-1266, May 2008. ISSN 0010-938X.

_____. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1238-1250, Jun 2009. ISSN 0010-938X.

PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. G. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1238-1250, 6// 2009. ISSN 0010-938X.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. Wiley, 2008. ISBN 9780470754078.

RESEARCH, P. A. **Basic of Corrosion Measurements**. United States: United States 1982a.

_____. **Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques**.: United States 1982b.

ROLAND, T.; PELLETIER, H.; KRIER, J. Scratch resistance and electrochemical corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V in simulated physiological media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 1, p. 53-63, 2013/01/01 2013. ISSN 0021-891X.

SÁ, M. D. V. V. A. D. **Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos**. 2006.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2689-2701, May 15 2010. ISSN 0257-8972.

SILVA, P. L.; SANTOS, J. D.; MONTEIRO, F. J.; KNOWLES, J. C. Adhesion and microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/glass ceramic coatings onto Ti-6Al-4V substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 102, n. 3, p. 191-196, 4/21/ 1998. ISSN 0257-8972.

SILVA, R. M. D. C. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (m-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. 2002. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, Piracicaba.

SINGH, G.; SINGH, H.; SIDHU, B. S. Characterization and corrosion resistance of plasma sprayed HA and HA-SiO₂ coatings on Ti-6Al-4V. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. 0, p. 242-247, 8/15/ 2013. ISSN 0257-8972.

SOCIETY, A. W. **Thermal Spraying: Practice, Theory, and Application**. New York: 1985.

SOUSA, S. R.; BARBOSA, M. A. Effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from Ti6Al4V substrates. **Biomaterials**, v. 17, n. 4, p. 397-404, 2// 1996. ISSN 0142-9612.

SOUTO, R. M.; LAZ, M. A. M.; REIS, R. L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4213-4221, 10// 2003. ISSN 0142-9612.

SOUZA, R. C. **Estudo do comportamento em fadiga do aço AISI 4340 revestido com WC-12Co, WC-17Co, WC-10Co-4Cr, CrC-25Ni-Cr e WC-10 Ni pelo sistema HVOF/HP**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V. Electrochemical behavior of carbon steel pre-treated with an organo functional bis-silane filled with copper phthalocyanine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 744-754, 2008. ISSN 0103-5053.

SUEGAMA, P. H.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655-2662, Mar 30 2009. ISSN 0013-4686.

SUEGAMA, P. H.; DE MELO, H. G.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 13, p. 2850-2858, Mar 25 2008. ISSN 0257-8972.

SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; DE MELO, H. G.; AOKI, I. V.; SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5100-5109, Jul 15 2010. ISSN 0013-4686.

TADDEI, E. B., HENRIQUES, V. A. R., SILVA, C. R. M., CAIRO, C. A. A. SINTERIZAÇÃO A VÁCUO DA LIGA Ti-35Nb-7Zr-5Ta. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 23, n. 2, p. 68-72, 2004.

TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**. PairODocs Publications, 1994. ISBN 9780966020700.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford, 1997. ISBN 9780727725929.

TEIXEIRA, D. G. **Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva**. 2010. Dissertação (Doutorado). Instituto de Química, Unesp, Araraquara.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e misturas etanol/água**. 2008. 78 (Doutorado em Ciência). Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Unesp, Presidente Prudente.

THORPE, M. L. Thermal Spray - Industry in transition. **Advanced Materials & Processes**, v. 143, n. 5, p. 50-61, 1993.

TOMASHOV, N. D., CHERNOVA, G. P., RUSCOL, YU S., AYUYAN, G. A. The passivation of alloys on titanium bases. **Electrochimica Acta**, v. 19, n. 4, p. 159-172, 4// 1974. ISSN 0013-4686.

VASILESCU, C., DROB, P., VASILESCU, E., DEMETRESCU, I., IONITA, D., PRODANA, M., DROB, S. I. Characterisation and corrosion resistance of the

electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface. **Corrosion Science**, v. 53, n. 3, p. 992-999, 3// 2011. ISSN 0010-938X.

VIEIRA, L. F. D. S. **COMPORTAMENTO MECÂNICO DO AÇO AISI 4340 REVESTIDO COM WC-CrC-Ni; WC-10Ni; Ni-20Cr; Ni-Cr-B-Si-Fe; Cr₃C₂-NiCr PELO PROCESSO HVOF**. 2012. 166 Tese (Doutor em Engenharia Meânica em Materiais). Faculdade de Engenharia, Unesp, Guaratinguetá.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EdUsp, 2003.

ZHANG, B.; KWOK, C. Hydroxyapatite-anatase-carbon nanotube nanocomposite coatings fabricated by electrophoretic codeposition for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 10, p. 2249-2259, 2011/10/01 2011. ISSN 0957-4530.

ZHANG, Z.; DUNN, M. F.; XIAO, T. D.; TOMSIA, A. P.; SAIZ, E. Nanostructured Hydroxyapatite Coatings for Improved Adhesion and Corrosion Resistance for Medical Implants. **MRS Online Proceedings Library**, v. 703, p. null-null, 2001.

ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**. Springer, 2007. ISBN 9780387396200.

ZHOU, X.; MOHANTY, P. Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 134-140, 3/30/ 2012. ISSN 0013-4686.

ZHOU, X., SIMAN, RAJ, LU, LIN, MOHANTY, PRAVANSU. Argon atmospheric plasma sprayed hydroxyapatite/Ti composite coating for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 343-349, 8/25/ 2012. ISSN 0257-8972.

ZYMAN, Z.; CAO, Y.; ZHANG, X. Periodic crystallization effect in the surface layers of coatings during plasma spraying of hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 14, n. 15, p. 1140-1144, // 1993. ISSN 0142-9612.

7.0 APENDICE

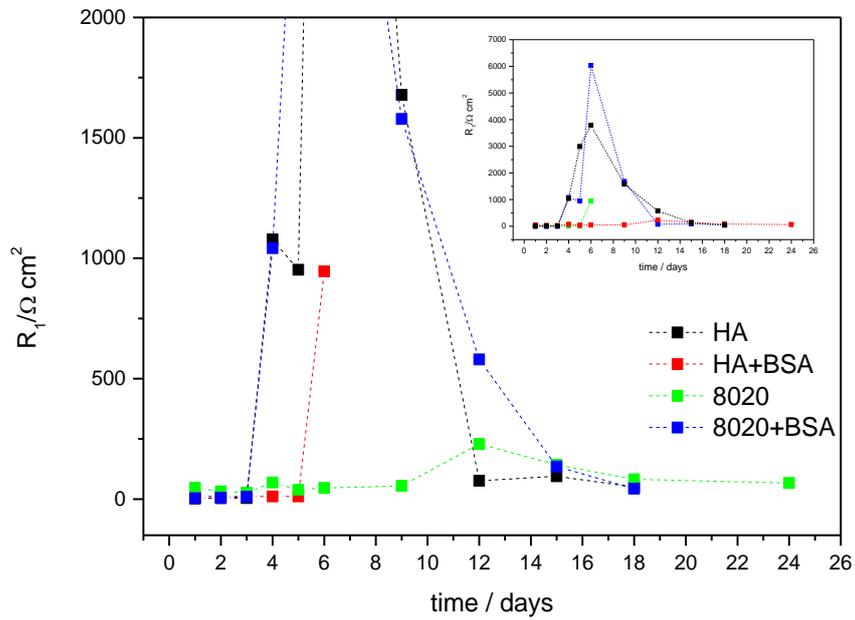


Figura 34 : Gráfico com valores de R_1 em função do tempo.

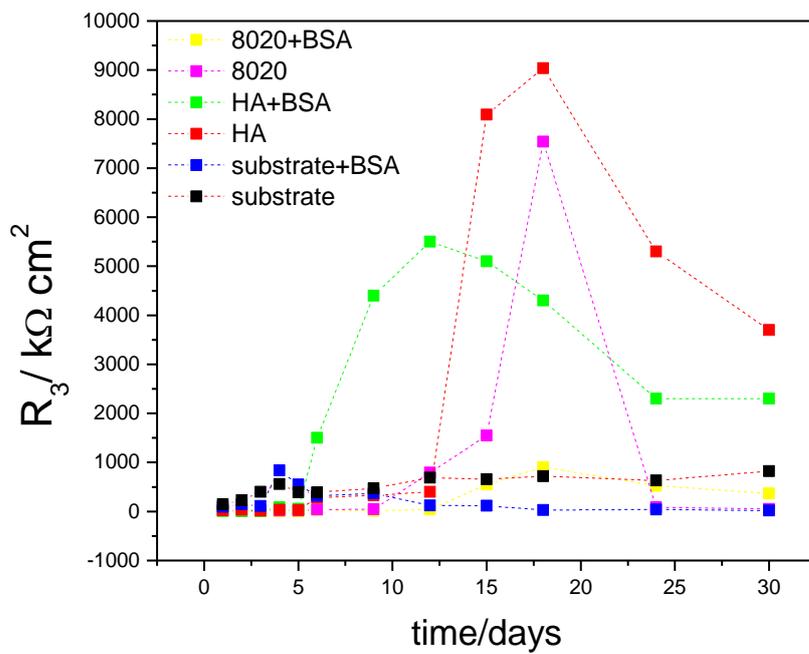


Figura 35: Gráfico com valores de R_3 em função do tempo

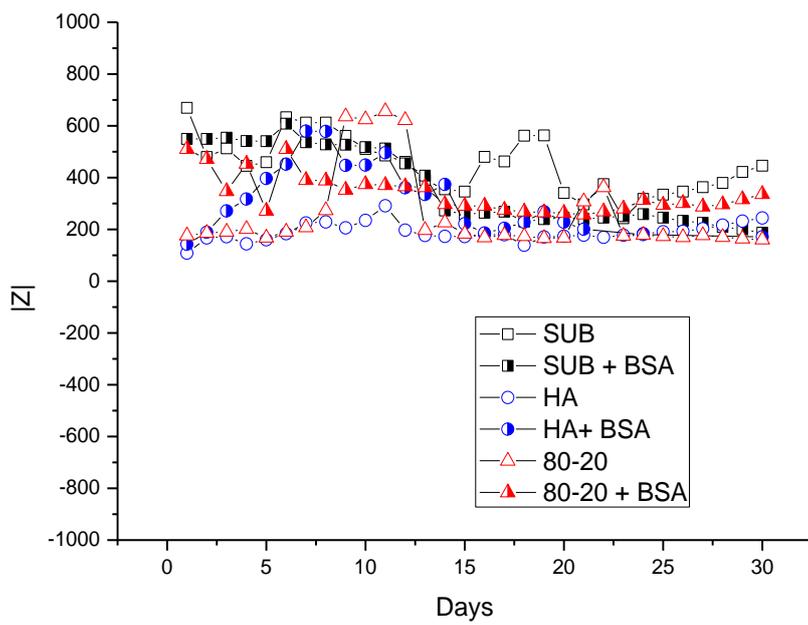


Figura 36: Gráfico de módulo de impedância em função do tempo.