

**INTRODUÇÃO E OBJETIVO**

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de avaliar a resistência à corrosão de materiais de aplicação biomédica já comercializados e outros em fase de desenvolvimento. Apesar da importância desses, não se nota o desenvolvimento de trabalhos que tenham como preocupação principal a utilização de procedimentos estatísticos com a pesquisa na área.

Observa-se uma grande variabilidade nos dados obtidos em corrosão eletroquímica, mesmo quando todos os fatores experimentais são considerados no planejamento das medidas. Variações em dados de corrosão, como em "replicatas" de curvas de potencial tempo ou polarização potenciodinâmica podem surgir de erros nas medidas; variação química na superfície do eletrodo; variação química na corrosão localizada e variação de outra natureza.

Com o propósito de enriquecer os estudos que envolvem os biomateriais empregados em próteses, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo utilizando-se métodos paramétricos e regressão linear. Com esta metodologia estatística foi possível calcular e comparar parâmetros de corrosão. Esses parâmetros, em conjunto com outras propriedades, permite avaliar a confiabilidade desses materiais em aplicações de próteses biomédicas.

**PARTE EXPERIMENTAL**

As ligas de Ti-8,5Mo e Ti-10Mo (% m/m) foram obtidas por fusão em cadinho de cobre, refrigerado a água, utilizando o Forno Flukiger – DEMAR com regulagem do arco de 40 a 100 A.

O comportamento eletroquímico dos biomateriais foi investigado por meio da obtenção das curvas de potencial de circuito aberto com o tempo (OCP) e de polarização potenciodinâmica (PDS), em meio de NaCl 0,9%, que simula a agressividade do corpo humano. Foram realizadas 5 replicatas para cada tipo de ensaio eletroquímico.

**METODOLOGIA ESTATÍSTICA**

Estudou-se a teoria de Regressão Linear, Teste t e Intervalo de Confiança. Com base nessa metodologia estatística foi possível analisar melhor os dados experimentais e os parâmetros de resistência à corrosão dos biomateriais. Esses parâmetros, em conjunto com outras propriedades, permite avaliar a confiabilidade desses materiais em aplicações de próteses biomédicas.

**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os ensaios eletroquímicos de corrosão realizados nas ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo foram considerados não-destrutivos pela possibilidade de renovar a superfície corroída pelo polimento mecânico obtendo-se novamente a superfície original do metal. Os resultados provenientes destas medidas foram tomados independentemente, pois a superfície eletroda era renovada a cada novo ensaio.

A normalidade dos erros experimentais foi suposta em função da indicação de trabalhos desenvolvidos na área de eletroquímica.

Nas figuras 1 e 2 estão ilustradas as curvas de potencial em circuito aberto com o tempo para as ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo para aproximadamente 6 horas de imersão em solução de NaCl 0,9%.

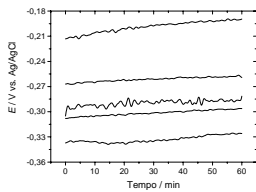


Figura 1- Replicatas das Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo obtidas para Ti-8,5Mo em NaCl 0,9%.

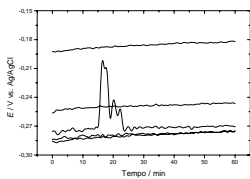


Figura 2 - Replicatas das Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo obtidas para Ti-10Mo em NaCl 0,9%.

As curvas de potencial em circuito aberto com o tempo foram obtidas com o objetivo de se determinar o potencial de circuito aberto (ou de equilíbrio) alcançado no estado estacionário (quando a variação de potencial é mínima).

Na tabela 1 estão descritas as estatísticas descritivas como: média, desvio padrão, máximo, mínimo, amplitude e intervalo de 95% confiança para o potencial de corrosão dos biomateriais.

Liga	Ti-8,5Mo	Ti-10Mo
Média	-0,27688	-0,25228
Desvio Padrão	0,05064	0,03894
Máximo	-0,19882	-0,18621
Mínimo	-0,33304	-0,27978
Amplitude	0,13422	0,09357
Intervalo de Confiança (semi-amplitude)	0,06287	0,04835

Aplicou-se o teste t de Student para a comparação das médias de potenciais de corrosão dos dois materiais obtendo-se a estatística t=0,86104, a qual não é significativa ao nível menor do que 5%. Portanto, não há evidência de que, em média, as duas ligas apresentem potenciais de corrosão diferentes.

Na figura 3 estão representadas graficamente as médias dos potenciais de corrosão dos materiais e Ti-8,5Mo e Ti-10Mo, junto com segmentos verticais que representam os intervalos de 95% de confiança.

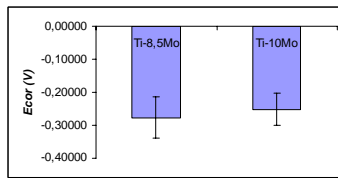


Figura 3 - Potencial médio e respectivos intervalos de 95% de confiança Para a distribuição uniforme os dados necessários são os valores de máximo e mínimo

A Regressão Linear foi aplicada na análise das curvas de polarização potenciodinâmica para a determinação dos coeficientes de Tafel, anódico e catódico ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ). As variáveis y e x correspondem ao potencial (E/V) e à corrente ( $\log I/A \text{ cm}^{-2}$ ), respectivamente.

Esses coeficientes de Tafel, que são os coeficientes angulares das duas extrapolações dos ramos lineares catódico e anódico, em conjunto com os valores de  $I_{corr}$  e  $E_{corr}$ , obtidos através da interseção das retas, foram necessários para o cálculo da resistência de polarização ( $R_p$ ), de acordo com a equação (STERN & GEARY, 1997):

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left( \frac{1}{R_p} \right)$$

As figuras 4 e 5 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas estudadas. Essas ligas apresentam qualitativamente o mesmo comportamento nas regiões catódicas e anódicas, ou seja, os respectivos ramos catódicos são controlados por ativação.

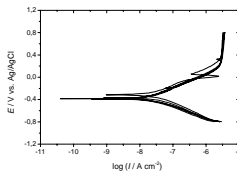


Figura 4 - Replicatas das curvas de polarização para Ti-8,5Mo em NaCl 0,9%.

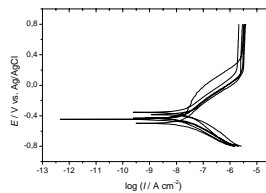


Figura 5 - Replicatas das curvas de polarização para Ti-10Mo em NaCl 0,9%.

Na tabela 2 estão descritos os valores de  $R_p$  (resistência de polarização) e logaritmo de ( $R_p$ ) das replicatas da polarização potenciodinâmica para as ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo e estatísticas descritivas: média, desvio padrão e semi-amplitude. Observando-se que o desvio padrão é cerca da metade da média não se pode admitir que os dados seguem uma distribuição normal. Parece razoável supor uma variação seguindo uma distribuição lognormal. Então foram construídos intervalos de 95% de confiança para as médias populacionais com os dados transformados para logaritmo. Os limites desses intervalos elevados à potência 10 são os limites dos intervalos de confiança para os dados originais.

A observação desses intervalos é suficiente para se afirmar que não existe diferença de médias da resistência de polarização do Ti-8,5Mo e do Ti-10Mo.

Tabela2 - Parâmetro cinético  $R_p$  (resistência de polarização) e logaritmo de ( $R_p$ ) das replicatas da polarização potenciodinâmica para Ti-8,5Mo e Ti-10Mo com as estatísticas descritivas: média, desvio padrão e semi-amplitude.

Ligas	Ti-8,5Mo		Ti-10Mo	
	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$\text{Log}(R_p) / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	$\text{Log}(R_p) / \Omega \text{ cm}^2$
1ª Replicata	13090342,5	7,117	18970555,4	7,278
2ª Replicata	11684759,0	7,068	20621518,9	7,314
3ª Replicata	13897843,7	7,143	32920271,2	7,517
4ª Replicata	28125370,1	7,449	24240319,0	7,385
5ª Replicata	7901311,9	6,898	28913072,3	7,461
Média	14939925,4	7,135	25133147,4	7,391
Desvio Padrão	7721739,3	0,200	5789140,8	0,099
IC (semi-amplitude)	9587805,7	0,248	7188167,7	0,124

Na figura 15 estão representadas graficamente as médias do logaritmo das resistências de polarização dos materiais Ti-8,5Mo e Ti-10Mo, junto com segmentos verticais que representam os intervalos de 95% de confiança.

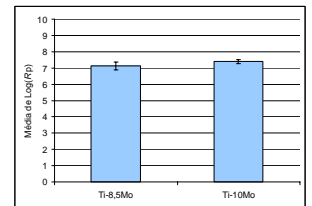


Figura 6- Resistência de Polarização (Rp) e respectivos intervalos de 95% de confiança.

**Conclusão**

Analisando-se as curvas de polarização, observou-se que as ligas apresentam perfis potenciodinâmicos muito similares, sendo a região catódica controlada por ativação e, a região anódica com os limites eletroativo e passivo claramente definidos.

Para os valores dos potenciais de corrosão foi realizado o teste t de Student, em que não se verificou uma diferença significativa entre as médias dos potenciais de corrosão das ligas Ti-8,5Mo e Ti-10Mo.

Pelos resultados obtidos para os intervalos de 95% de confiança para as médias das resistências de polarização concluiu-se que não existe diferença significativa das resistências de polarização do Ti-8,5Mo e do Ti-10Mo.

**Referências Bibliográficas**

- MAGNANI, R., CAPELA, M.V., Apointamentos de aula de Estatística, IQ UNESP – Araraquara, 2003.
- MILLER, I. and FREUND, J.E., Probability and Statistics for Engineers, third edition, p.188, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1995
- STERN, M. & GEARY, A.L. Electrochemical Polarization, I.A. Theoretical Analysis of the shape of Polarization Curves. - J. Electrochem. Soc., 1957: 104: 56-63, 1997
- TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Pair ODocos Publications, 1994.BOX,
- COSTA NETO, P. L. O., Estatística, Editora Edgard Blücher Ltda. 2ª Edição, 2002.