

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M**

Joel da Silva Rodrigues

**Funcionalização de ligas Mg-Zn-Zr por Anodização Assistida por Plasma para
aplicação biomédica.**

Porto Alegre – RS

2021

Joel da Silva Rodrigues

Funcionalização de ligas Mg-Zn-Zr por Anodização Assistida por Plasma para aplicação biomédica.

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Takimi

Porto Alegre

2021

Joel da Silva Rodrigues, Me. Eng.

Funcionalização de ligas Mg-Zn-Zr por Anodização Assistida por Plasma para aplicação biomédica.

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca avaliadora do curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof^a Dr^a Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Takimi

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

Dr. Leonardo Marasca Antonini – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Pedro Carlos Hernandez Júnior – IFSUL

Dra. Natasha Maurmann – FAR03/UFRGS

Dra. Cláudia Beatriz dos Santos – Fraunhofer IPA/Alemanha

Dr. Roberto Moreira Schroeder – LAPEC/UFRGS

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo que tem me proporcionado na vida. À minha orientadora, Professora Doutora Célia de Fraga Malfatti, pela orientação, dedicação, ensinamentos e por acreditar no trabalho desenvolvido. Muito obrigado pela tua paciência, pela tua exigência e pelo teu conhecimento.

Ao meu Coorientador Professor Doutor Antônio Takimi pelo conhecimento e orientação.

À minha esposa, Andréia pelo apoio, companheirismo, paciência e amor, sempre me incentivando a alcançar este objetivo. À minha filha Nátália e ao meu filho Gabriel pelo apoio, incentivo e compreensão.

Aos meus pais, Natalício e Vanderléa por acreditarem e me apoiarem durante esta jornada. Aos meus sogros Osmar e Elci, pelo incentivo e apoio.

Ao colega Professor Doutor Leonardo Marasca Antonini que acreditou, participou e incentivou este trabalho.

A todos os meus colegas do LAPEC, especialmente o Tobias, a Vanessa, a Daniela, o Victor, o Léo, o Daniel, o Tiago, a Eliane, a Thaís, a Maria, a Elen, ao Gustavo, ao Alexander, pela amizade, pelos momentos de descontração e pela ajuda na realização deste trabalho. À Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Muller e ao Prof. Dr. Roberto Schereder por compartilharem o seu conhecimento na construção deste trabalho.

À Universidade de Aveiro por oportunizar a realização de parte da pesquisa em suas instalações. À Universidade Luterana do Brasil pelas análises de viabilidade celular.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense pelo incentivo e oportunizar minha qualificação.

Agradeço imensamente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu doutorado.

O meu MUITO OBRIGADO a todos que colaboraram de forma direta ou indireta para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

“A gente só encanta quando se
encanta. Se eu não estiver encantado
com o meu objeto de conhecimento, eu
não posso encantar o outro.”

Mario Sérgio Cortella

RESUMO

Materiais bioabsorvíveis, como ligas de Mg, têm sido estudados com a finalidade de prevenir um novo processo cirúrgico invasivo para retirada de implantes permanentes. A dificuldade em utilizar implantes à base de magnésio e suas ligas é devido a sua alta taxa de corrosão, ocorrendo formação do gás hidrogênio e, conseqüentemente, uma perda precoce na resistência mecânica do dispositivo. Entretanto, para promover o aumento nas propriedades destas ligas, especialmente, quanto a resistência a corrosão e ao desgaste, diferentes técnicas de modificação da superfície têm sido investigadas. A funcionalização de superfícies metálicas pelo processo de anodização assistida por plasma, mais conhecida como PEO, apresentam resultados promissores. Este trabalho tem por objetivo estudar a funcionalização da superfície por anodização assistida por plasma (PEO) visando melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de ligas Mg-Zn-Zr para aplicação como biomaterial. Para isso, duas ligas de Mg-Zn-Zr com teor de 3% e 6% de Zn (ZK30 e ZK60) foram avaliadas quanto a resistência à corrosão, desgaste a seco e tribocorrosão. A liga que apresentou melhores propriedades eletroquímicas e de resistência ao desgaste foi utilizada para a funcionalização da superfície pelo processo PEO. Após, foi realizada a aplicação de um filme híbrido composto de quitosana + GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxisilano) sobre o revestimento obtido por PEO. As amostras funcionalizadas foram avaliadas quanto à resistência ao desgaste e resistência à corrosão e quanto à citotoxicidade. Os resultados obtidos mostraram que a funcionalização por PEO promoveu uma redução significativa na liberação de H_2 , uma melhora na resistência à corrosão e ao desgaste. Além disso, a atividade celular foi favorecida com a funcionalização por PEO, seguida da aplicação de um filme híbrido composto de quitosana + GPTMS.

Palavras-chave: Corrosão, Magnésio, Anodização Assistida por Plasma, Biomateriais, Citotoxicidade.

ABSTRACT

Bioabsorbable materials, such as Mg alloys, have been studied in order to prevent a new invasive surgical process for removing permanent implants. The difficulty in using implants based on magnesium and its alloys is due to their high rate of corrosion, resulting in the formation of hydrogen gas and, consequently, an early loss in the mechanical strength of the device. However, to promote the increase in the properties of these alloys, especially regarding corrosion and wear resistance, different surface modification techniques have been investigated. The functionalization of metallic surfaces by the plasma-assisted anodizing process, better known as PEO, presents promising results. This work aims to study the surface functionalization by plasma-assisted anodizing (PEO) in order to improve the corrosion and wear resistance of Mg-Zn-Zr alloys for application as a biomaterial. For this, two Mg-Zn-Zr alloys with 3% and 6% Zn content (ZK30 and ZK60) were evaluated for resistance to corrosion, dry wear and tribocorrosion. The alloy that presented the best electrochemical and wear resistance properties was used for the surface functionalization by the PEO process. Afterwards, a hybrid film composed of chitosan + GPTMS (Glycidoxypropyltrimethoxysilane) was applied on the coating obtained by PEO. Functionalized samples were evaluated for wear resistance and corrosion resistance and for cytotoxicity. The results obtained showed that the functionalization by PEO promoted a significant reduction in the release of H₂, an improvement in the resistance to corrosion and wear. Furthermore, cellular activity was favored with PEO functionalization, followed by the application of a hybrid film composed of chitosan + GPTMS.

Keywords: Corrosion, Magnesium, Plasma Electrolytic Oxidation, Biomaterials, Cytotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama de fases binário Mg-Zn.....	10
Figura 2: Microestrutura da liga de magnésio ZK60 bruta de fusão.	11
Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-H ₂ O.....	14
Figura 4: Bolhas de gás subcutâneas causada pela liberação de hidrogênio em implante de liga de magnésio em cobaias, após 7 dias da colocação do implante: a) liga Mg-4%Zn-1%Sr-0,5%Zr e b) liga Mg-4%Y-1%Zr-0,6%Ca.....	15
Figura 5: Volume e taxa de liberação de hidrogênio em função do tempo.....	20
Figura 6: a) Taxa de liberação de hidrogênio da liga ZK60 extrudada e fundida e b) Mudança do pH com o tempo de imersão.	20
Figura 7: Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_o = densidade de corrente de corrosão.	21
Figura 8: Esquema com as linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução a partir zona anódica e catódica. O eletrodo vibratório faz uma varredura em um plano paralelo à superfície da amostra a uma determinada distância (h).....	23
Figura 9: a) Superfície de um aço eletrolgalvanizado com um revestimento primer não pigmentado b) mapa do SVET medido em NaCl 0,1M	23
Figura 10: a) Mapa obtido por SVET e b) revestimento de Zn-Fe com suas diferentes fases intermetálicas.	24
Figura 11: Estágios de oxidação em função do aumento da voltagem.	28
Figura 12: Imagens obtidas por MEV das ligas implantadas (I) em cobaias de coelho: após 2 semanas do implante (a e d), após 4 semanas (b e e) e após 12 semanas (c e f).....	30
Figura 13: Curvas de polarização de amostras de magnésio sem revestimento (Mg), com revestimento (PEO) e com revestimento superhidrofóbico (PEO + SHC).	32
Figura 14: Amostras como recebidas ZK30 (a) e ZK60 (b) - tarugo com 200mm de comprimento por 48mm de diâmetro.	35
Figura 15: Esquema para captura de hidrogênio composto de becker com solução, funil, bureta graduada e amostra.	37
Figura 16: Esquema de montagem da amostra para ensaio de desgaste a seco.....	37
Figura 17: Fluxograma da etapas desenvolvidas.....	38
Figura 18: Microestrutura da amostra ZK30 (a e b) e ZK60 (c e d) após ataque químico ...	44
Figura 19: Análise da superfície das amostras ZK30 e ZK60 por MEV/EDS.	45

Figura 20: Imagens das superfícies das amostras (a) ZK30 e (b) ZK60 obtidas por interferometria ótica.	46
Figura 21: Curva de polarização das amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo.	48
Figura 22: Imagem por MEV da superfície da amostra ZK30 (a,b) e ZK60 (c,d) após polarização em solução Hanks (a e c) e Kokubo (b e d) com seus respectivos espectros de elementos identificados por EDS.....	50
Figura 23: Potencial de circuito aberto em função de tempo das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos.	51
Figura 24: Potencial de circuito aberto nos primeiros 50 minutos de imersão das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos.....	51
Figura 25: Perda de massa acumulada das amostras ZK30 e ZK60 imersas por 10 dias nos eletrólitos Hanks e Kokubo.	53
Figura 26: Taxa de corrosão, em milímetros por ano, das amostras ZK30 e ZK60 calculadas a partir dos valores de perda de massa no intervalo de 10 dias de imersão em eletrólitos Hanks e Kokubo.	53
Figura 27: Variação do pH com o tempo de imersão das amostras ZK30 e ZK60 nos eletrólitos Hanks e Kokubo.	54
Figura 28: Volume de hidrogênio liberado pelas amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo pelo tempo de 96 horas.	55
Figura 29: Taxa média de liberação de hidrogênio das ligas ZK30 e ZK60 imersas em solução Hanks e Kokubo.	56
Figura 30: Valores da taxa de corrosão das ligas em diferentes eletrólitos calculadas pelo método de perda de massa por imersão e pela taxa de liberação de hidrogênio.	56
Figura 31: Liberação de hidrogênio das ligas ZK30 (a) e ZK60 (b) imersas em solução Kokubo.	58
Figura 32: Mapas de corrente (a,c) e imagens por microscopia óptica (b,d) das amostras ZK30 e ZK60 após imersão em Solução Hanks, nos tempos de 20 minutos, 4 horas e 24 horas, obtidos por SVET.	59
Figura 33: Mapas de corrente e imagens das amostras ZK30 e ZK60 após imersão em NaCl 0,005M, nos tempos de 20 minutos, 4 horas e 24 horas.....	60
Figura 34: Superfície do contra-corpo (esfera) antes do ensaio de desgaste.....	60
Figura 35: Imagem por MO da trilha formada após desgaste na amostra ZK30 com força aplicada de 2N , frequência de 1Hz, distância de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos...	61

Figura 36: Perfil transversal das trilhas formadas nas diferentes cargas aplicadas na amostra ZK30, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.....	62
Figura 37: Volume de material removido pela carga aplicada na Amostra ZK30 com forças de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.....	62
Figura 38: Coeficiente de atrito do par tribológico ZK30-esfera nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2 mm e tempo de desgaste de 10 minutos.....	63
Figura 39: Trilha produzida na amostra ZK30 após ensaio de desgaste com a aplicação de carga de 2N, frequência 1Hz, trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.	64
Figura 40: Imagem das trilhas e esferas após ensaio de desgaste a seco da amostra ZK60 nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de oscilação de 1 Hz e comprimento de trilha de 2mm.	65
Figura 41: Perfil transversal das trilhas formadas nas diferentes cargas aplicadas na amostra ZK60, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.....	66
Figura 42: Volume de material removido pela carga aplicada na amostra ZK60 com forças de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.....	66
Figura 43: Coeficiente de atrito do sistema ZK60-esfera nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.	67
Figura 44: Comparação entre os volumes desgastados das amostras ZK30 e ZK60 para as forças utilizadas, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.	67
Figura 45: Imagens de interferometria ótica das trilhas formadas por fricção nas amostras ZK30 (a e b) e ZK60 (c e d), nas cargas de 2N e 3N, respectivamente, frequência de oscilação de 1Hz e comprimento de trilha de 200 μ m.....	68
Figura 46: Imagem por MO das trilhas e superfície do contra-corpo após o ensaio de desgaste por fricção nas amostras ZK30 e ZK60, nas cargas de 2 e 3N, frequência de 1Hz e tempo de ensaio de 10 minutos.	69
Figura 47: Volume de material removido das amostras ZK30 e ZK60 em ensaio de desgaste por fricção nas cargas aplicadas de 2N e 3N, frequência de 1Hz e comprimento da trilha de 200 μ m.	70

Figura 48: a) Imagem por microscopia ótica da trilha formada após desgaste na amostra ZK30 em solução Kokubo, carga aplicada de 8N, frequência de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos e b) contra corpo após o ensaio de tribocorrosão. 71

Figura 49: a) Imagem por interferometria (3D) da trilha desgastada na amostra ZK30 em solução Kokubo e b) o perfil (2D) transversal da trilha. 71

Figura 50: a) Imagem por microscopia ótica da trilha formada após desgaste na amostra ZK60 em solução Kokubo, carga aplicada de 8N, frequência de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos e b) contra corpo após o ensaio de tribocorrosão. 72

Figura 51: Imagem obtida por interferometria ótica da trilha desgastada na amostra ZK60 em solução Kokubo 72

Figura 52: Coeficientes de atrito das amostras ZK30 e ZK60 obtidos pelo ensaio de tribocorrosão em solução Kokubo. 73

Figura 53: Volume de material removido durante o ensaio de tribocorrosão das amostras ZK30 e ZK60 em solução Kokubo. 73

Figura 54: Gráfico da densidade de corrente com o potencial aplicado pelo tempo de anodização. 78

Figura 55: Superfície das amostras ZK30 a) aumento 2500X e b) aumento de 5000X 79

Figura 56: Interferometria da amostra ZK30PEO..... 80

Figura 57: Mapeamento por MEV/EDS da presença dos elementos: a) ZK30PEO, b) magnésio, c) silício e d) oxigênio..... 81

Figura 58: Análise por difração de raios x do revestimento formado na amostra ZK30, pelo processo PEO..... 82

Figura 59: Análise por polarização das amostras ZK30 e amostras ZK30PEO..... 83

Figura 60: Potencial de circuito aberto com o tempo - amostra ZK30PEO imersa em solução Hanks. 83

Figura 61: Valores de pH com o tempo das amostras ZK30PEO em solução Hanks. 84

Figura 62: Volume de hidrogênio liberado com o tempo – amostra ZK30PEO. 85

Figura 63: Taxas de liberação de hidrogênio das amostras ZK30 e ZK30PEO..... 86

Figura 64: Mapas de corrente da amostra ZK30PEO obtidos por SVET (a) e imagens da superfície (b) em solução Hanks obtidos nos tempos de 20 minutos, 4h, 24h e 48h. 87

Figura 65: Coeficiente de atrito pelo tempo da amostra ZK30 e ZK30PEO com carga aplicada de 2N. 87

Figura 66: Ensaio de desgaste a seco da amostra ZK30PEO com carga aplicada de 2N, frequência de oscilação de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de 180 minutos: a) trilha desgastada e b) esfera desgastada.	88
Figura 67: Volume desgaste por centímetro percorrido das amostras ZK30 e ZK30PEO, com carga aplicada de 2N, frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.....	88
Figura 68: Amostra ZK30 imersa no Sol-Gel do filme híbrido.....	89
Figura 69: a) Superfície da amostra ZK30PEO+FH b) detalhe das microfissuras no FH e c) análise por interferometria ótica.....	90
Figura 70: Imagem em corte transversal da amostra ZK30PEO+FH, obtida por MEV.	91
Figura 71: Imagem em corte transversal da amostra ZK30 + FH, obtida por MEV.....	91
Figura 72: a) Liberação de hidrogênio da amostra ZK30PEO+FH em comparação com a amostra ZK30PEO, imersas em solução Hanks pelo tempo de 10 dias e b) Valores de pH da solução da amostra ZK30PEO+FH imersa por 96 horas.....	93
Figura 73: Análise da amostra ZK30FH por SVET: a) Mapas de corrente SVET e b) imagem de MO da amostra imersa em solução Hanks nos tempos de 20min, 4h, 24h e 48h.....	93
Figura 74: Citotoxicidade indireta de células MC3T3 cultivadas por 3 dias em meio extrato de Mg puro, liga ZK40 tratada e Z40 tratadas termicamente (T4). A viabilidade é tomada como uma porcentagem do controle negativo. ¹⁵⁷	94
Figura 75: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 24, 48 e 72h de imersão da amostra ZK30PEO em solução α MEM com as diluições de 50%, 20% e 10% de extrato.	96
Figura 76: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 24, 48 e 72h de imersão da amostra ZK30PEO+FH em solução α MEM com as concentrações de 100%, 50%, 20% e 10% de extrato.	96
Figura 77: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 72h de imersão das amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH em solução α MEM com as concentrações de 100%, 50%, 20% e 10% de extrato.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades mecânicas das diversas ligas utilizadas como biomaterial em relação ao osso cortical.	8
Tabela 2: concentração dos íons nos diferentes líquidos corporais simulados.	17
Tabela 3: Composição das soluções Hanks e Kokubo.	40
Tabela 4: Condutividade dos eletrólitos utilizados na análise por SVET.	42
Tabela 5: Análise da composição química das amostras ZK30 e ZK60 por Fluorescência de raios X.	43
Tabela 6 : Taxa de corrosão das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos com respectivos dados calculados pelo software Nova 1.1.	48
Tabela 7: Tabela comparativa entre as amostras ZK30 e ZK60 da largura das trilhas formadas após o desgaste a seco, nas diferentes cargas aplicadas.	68
Tabela 8: Dados comparativos das amostras obtidos pelas curvas de polarização em solução Hanks.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Associação Internacional de Normalização
COF	Coeficiente de atrito
DMEM	<i>Dulbecco's modified Eagle Medium</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DRX	Difração de Raios x
EBSS	Solução Salina Balanceada de Earle
FH	Filme Híbrido
FRX	Fluorescência de Raios x
GPTMS	Glicidoxipropiltrimetoxisilano
HA	Hidroxiapatita
HCl	Ácido Clorídrico
HEPES	Solução Tamponada Biológica
HBSS	Solução Salina Balanceada de Hanks
ISO	Organização Internacional de Normalização
MBs	Metais Bioabsorvíveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia ótica
NaCl	Cloreto de Sódio
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PBS	Solução Tamponada de Fosfato
PEO	Plasma Electrolytic Oxidation
RNA	Ácido ribonucleico
SBF	Fluido Corporal Simulado
SHC	Revestimento Super Hidrofóbico
SVET	Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório
TRIS	Hidroximetilaminometano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. BIOMATERIAIS	5
3.2. LIGAS METÁLICAS PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA	5
3.3. LIGAS METÁLICAS BIOABSORVÍVEIS	6
3.4. MAGNÉSIO E SUAS LIGAS	7
3.5. LIGAS Mg-Zn-Zr.....	9
3.6. CORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO	12
3.6.1. Eletrólitos para simulação do fluido corpóreo – SBF	16
3.6.2. Ensaio de perda de massa por imersão e liberação de hidrogênio	18
3.6.3. Curvas de polarização	21
3.6.4. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)	22
3.7. DESGASTE POR ABRASÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA.....	24
3.8. TRIBOCORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA	26
3.9. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS..	27
3.9.1. Anodização assistida por plasma (PEO)	28
3.9.2. Filmes poliméricos bioabsorvíveis	30
3.10. CITOTOXICIDADE	33
4. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, AO DESGASTE E TRIBOCORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO ZK30 E ZK60	35
4.1. MATERIAIS.....	35
4.2. MÉTODOS.....	38
4.2.1. Análise da composição química do substrato metálico	39
4.2.2. Análise por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) ...	39
4.2.3. Análise por interferometria óptica	39
4.2.4. Curvas de polarização potenciodiâmicas e monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)	40
4.2.5. Avaliação da perda de massa por imersão	41
4.2.6. Monitoramento da liberação de hidrogênio	41
4.2.7. Técnica de varredura por eletrodo vibratório – SVET	41
4.2.8. Comportamento ao desgaste a seco	42

4.2.9.	Tribocorrosão.....	42
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.3.1.	Comportamento eletroquímico das ligas ZK30 e ZK60	47
4.3.1.1.	Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	47
4.3.1.2.	Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)	51
4.3.1.3.	Avaliação da perda de massa por imersão	52
4.3.1.4.	Monitoramento da liberação de hidrogênio	55
4.3.1.5.	Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)	57
4.3.2.	Comportamento ao desgaste a seco.....	60
4.3.3.	Tribocorrosão.....	70
4.4.	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	74
5.	FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E AVALIAÇÃO DA CITOTOXICIDADE.....	75
5.1.	MATERIAIS.....	76
5.2.	MÉTODOS.....	76
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.3.1.	Funcionalização pelo processo de anodização assistida por plasma.....	78
5.3.2.	Aplicação de filme híbrido em amostras ZK30PEO	89
5.3.3.	Avaliação da citotoxicidade das amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH.....	94
5.4.	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS	98
6.	CONCLUSÕES	100
7.	TRABALHOS FUTUROS	102
8.	TRABALHOS PUBLICADOS	102
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios de engenheiros e cientistas é a produção de materiais biodegradáveis capazes de substituir tecidos vivos danificados, por certo período de tempo, durante o qual o processo de reparo natural da área afetada estaria sendo promovido.

O material ideal para esta função, além de biodegradável, deve estimular a regeneração do tecido matriz e ter uma perda das propriedades mecânicas compatível com a cinética de reparo do tecido. Dessa forma o novo tecido iria progressivamente substituir o implante nas funções requeridas. Como um material promissor para essa aplicação destaca-se o magnésio.¹

O magnésio é um elemento essencial ao metabolismo humano, é naturalmente encontrado no tecido ósseo², é um composto químico para muitas enzimas e estabiliza as estruturas de DNA e RNA^{3,4}. Além disso, devido aos papéis funcionais e presença no tecido ósseo, é biocompatível e pode ter efeitos estimuladores sobre o crescimento do novo tecido ósseo⁵.

Dentre as ligas de Mg estudadas para aplicação biomédica destacam-se as ligas de Mg-Al-Zn (séries AZ), ligas de Mg-Al (séries AM), ligas de Mg com adição de elementos terras raras (séries WE), ligas de Mg-Zn-Zr (séries ZK), entre outras. As ligas Mg-Zn-Zr se destacam pelas suas propriedades mecânicas e pela ausência de elementos nocivos ao ser humano, como o elemento alumínio e terras raras.⁶

As ligas Mg-Zn-Zr são materiais promissores para dispositivos metálicos biodegradáveis por possuir várias vantagens em relação a outros materiais, tais como: possuir propriedades mecânicas próximas ao tecido ósseo, reduzir o efeito de blindagem de tensão e não ser necessário uma segunda intervenção cirúrgica para remoção do implante.⁷ A incompatibilidade mecânica reduz a carga física no tecido ósseo próximo ao implante. Esse fenômeno, conhecido como blindagem de tensões, resulta da diferença de rigidez entre o implante ortopédico e o tecido ósseo, e resulta em reabsorção óssea, que é a dissolução do tecido ósseo e posterior absorção pelo organismo. Tais mudanças na interface osso-implante podem, em última análise, permitir uma movimentação do implante, o que facilita o afrouxamento e posterior falha do implante.⁸

A dificuldade em utilizar implantes à base de magnésio é devido a sua alta taxa de corrosão. Durante a corrosão do magnésio ocorre a formação do gás hidrogênio, o qual pode se acumular em regiões adjacentes ao implante, podendo formar bolhas subcutâneas e interferir na cicatrização dos tecidos. Pode-se esperar que o perigo de geração de gás hidrogênio na aplicação biomédica dependa da taxa temporal e espacial na sua aplicação, isto é, uma geração de gás H₂ suficientemente lenta pode ser tolerada pelo organismo se o gás for transportado para fora do local de sua geração e, portanto a acumulação local de volumes significativos de H₂ pode ser evitada.⁹

Existem diversas maneiras de melhorar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas das ligas de magnésio, entre elas: modificação da composição da liga, formação de compósitos e tratamentos superficiais.¹⁰

Além da resistência à corrosão, o conhecimento sobre a resistência ao desgaste e a tribocorrosão são fundamentais e indispensáveis para a construção de dispositivos seguros.¹¹

Vários estudos^{12,13,14} têm sido feitos no sentido de melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de ligas de magnésio através de técnicas de tratamentos superficiais. Dentre os tratamentos de superfícies a funcionalização por Anodização Assistida por Plasma, mais conhecida por *Plasma Electrolyte Oxidation* (PEO), tem despertado interesse, uma vez que o processo de funcionalização por PEO está baseado no crescimento de um filme cerâmico na superfície do material metálico a partir da oxidação do substrato e também da deposição de elementos presentes no eletrólito, fazendo com que o material apresente uma melhora em suas propriedades eletroquímicas e tribológicas.¹⁵

Outras técnicas de tratamentos superficiais baseado na deposição de filmes orgânicos e híbridos têm sido desenvolvidas para melhorar a resistência à corrosão contribuindo também para a adesão, disseminação e proliferação de células em biomateriais.^{16,17}

Muitos estudos^{14, 18, 19} analisam o comportamento de ligas de magnésio comerciais, com o elemento alumínio em sua composição, como as da série AZ31 e AZ91. As ligas de Mg utilizadas neste estudo não possuem o elemento alumínio em sua composição.

Neste trabalho, primeiramente estudou-se o comportamento quanto à corrosão e desgaste de duas ligas de Mg-Zn-Zr, com diferentes percentuais de zinco. Na segunda etapa do trabalho utilizou-se a liga que apresentou os melhores resultados quanto à resistência à corrosão, resistência ao desgaste e tribocorrosão para realizar a funcionalização da superfície pelo processo de Anodização Assistida por Plasma (PEO). O revestimento cerâmico obtido a partir da funcionalização por PEO foi avaliado quanto à resistência à corrosão e ao desgaste.

Visando melhorar a resistência a corrosão do revestimento por PEO, foi realizada a aplicação de um filme polimérico híbrido (FH), composto de quitosana e GPTMS. As amostras funcionalizadas pelo processo PEO e as amostras com revestimento PEO+FH também foram avaliados quanto à citotoxicidade.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo estudar a funcionalização da superfície por anodização assistida por plasma visando melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste de ligas Mg-Zn-Zr para aplicação como biomaterial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atender o objetivo geral, seguem os seguintes objetivos específicos:

- a. Avaliar a liga ZK30 e a liga ZK60 para selecionar aquela que apresente o melhor comportamento eletroquímico, resistência ao desgaste e tribocorrosão.
- b. Avaliar a resistência à corrosão e ao desgaste da liga selecionada a partir da funcionalização por Anodização Assistida por Plasma, visando a otimização dessas propriedades.
- c. Compreender o comportamento biológico da liga, após funcionalização.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. BIOMATERIAIS

A busca incansável do homem por padrões de vida superiores e longevidade tem gerado cada vez mais a necessidade de alternativas para o reparo e substituição de tecidos vivos vitimados por traumas ou patogenias. O desafio do campo de biomateriais é que os dispositivos de implantes substituam tecidos do corpo e que representem um ajuste de suas características e propriedades em relação ao tecido humano. A interação de muitos e complexos fatores físicos, biológicos, clínicos, tecnológicos e econômico devem ser considerados. O controle sobre a interface biomaterial-tecido é o problema a ser estudado no campo da ciência dos materiais.²⁰

Biomaterial pode ser definido como um material que é utilizado no tratamento de pacientes e que, em algum momento, interage com sistema biológico e tecido por um tempo significativo de modo que esta interação entre o sangue, tecido e o material é um fator importante no tratamento.²¹ Um biomaterial pode ser um polímero, metal, cerâmica, ou material natural que fornece estrutura e/ou possua a função de um dispositivo médico implantável.²²

Embora a definição inicial de biomaterial tenha ficado restrito a dispositivos médicos, os biomateriais nos tempos atuais abrangem tanto materiais sintéticos, bem como, materiais naturais que promovem a saúde humana. A diferença de um biomaterial em relação aos outros materiais é a sua coexistência benigna com um sistema biológico com que ele interage. Este fenômeno é chamado de biocompatibilidade. Para cada biomaterial são impostas exigências mecânicas e de desempenho que se originam a partir das propriedades físicas do material.²³

3.2. LIGAS METÁLICAS PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

Os implantes metálicos são preferidos devido à sua resistência mecânica e tenacidade que os tornam superiores às propriedades dos polímeros e compósitos. Implantes metálicos ortopédicos podem ser classificados em permanente (por

exemplo, próteses de quadril e joelho) e implantes temporários, que podem ser biodegradáveis (por exemplo, parafusos e pinos). Metais, tais como aço inoxidável, titânio e ligas de cobalto-cromo têm sido utilizados como implantes permanentes.²⁴

Os biomateriais metálicos devem possuir algumas características básicas, como, ser biocompatíveis, fornecer um ambiente ideal para regeneração do tecido, facilitar a regeneração, suportar as cargas mecânicas e, se for o caso, degradar junto com a formação do novo tecido. Os biomateriais metálicos têm sido amplamente utilizados para substituir tecidos ósseos, devido às suas propriedades mecânicas superiores às da biocerâmica, biopolímeros e biomateriais compósitos.²⁵

A engenharia de tecidos avançou continuamente através da integração de diversas áreas. Os biomateriais implantados em um ambiente fisiológico devem ser projetados para provocar ações e reações essenciais com controle e precisão. A capacidade de reabsorção de um biomaterial pelo organismo apareceu como uma solução perfeita, visto que, o “material estranho” é substituído por tecido em regeneração.²⁶

3.3. LIGAS METÁLICAS BIOABSORVÍVEIS

Os biomateriais metálicos utilizados atualmente, como por exemplo, titânio, ligas de titânio e ligas de cromo-cobalto, continuam a desempenhar um papel essencial para auxiliar na reparação ou substituição de tecido ósseo. Os metais são mais adequados para aplicações de suporte de carga em comparação a cerâmicas ou materiais poliméricos devido à sua combinação de alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. Estes biomateriais metálicos são basicamente neutros *in vivo*, permanecendo como implantes permanentes, que no caso de rejeição pelo organismo, podem ser removidos por um segundo procedimento cirúrgico após o tecido ter cicatrizado suficientemente. Porém, uma segunda intervenção cirúrgica aumenta os custos para o sistema de saúde e também aumenta o risco de morbidade para o paciente.²⁷

Metais biodegradáveis (MBs) são implantes produzidos a partir de ligas metálicas ou metais puros onde se espera que ocorra um processo gradual de corrosão *in vivo*, com uma resposta apropriada do hospedeiro. Este processo de corrosão deve levar à dissolução completa do dispositivo implantado e cumprir a

missão de auxiliar na cicatrização do tecido, sem ocorrência de resíduos. Portanto, o principal componente dos MBs deve ser elementos metálicos essenciais que possam ser metabolizados pelo corpo humano e apresentarem taxas e modos de degradação apropriados ao corpo humano.²⁸

Os metais biodegradáveis devem degradar-se no complexo ambiente fisiológico do corpo humano com a cinética de degradação correspondente ao período de cicatrização. Os produtos de degradação devem ser transportados e eliminados do corpo e não devem causar reações indesejadas no local ou no sistema.²⁹

Dentre os metais biodegradáveis pesquisados podemos citar o magnésio e suas ligas (liga pura de Mg, Mg-Ca, Mg-Zn, etc.), ligas de ferro (ligas Fe, Fe-Mn, etc.) e outros como o tungstênio puro, o zinco puro e suas ligas e, vidros metálicos contendo Ca e Sr. Nestas ligas são objetivos das pesquisas a análise das suas microestruturas formadas, o estudo das propriedades mecânicas e comportamentos de degradação e das performances *in vitro* e *in vivo*. Além disso, existem abordagens para controlar suas taxas de biodegradação com o objetivo de coincidir com as taxas de cicatrização dos tecidos do hospedeiro, através de técnicas de modificação de superfície.²⁹

3.4. MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

Magnésio e suas ligas estão sendo estudados para serem usados como materiais de implantes bioabsorvíveis, em dispositivos cardiovasculares e/ou ortopédicos. O conceito de usar um material metálico degradável em implantes não-permanentes é aparentemente simples, pois é baseado em um processo de degradação espontânea. Contudo, os detalhes do processo de corrosão são muito complexos.²⁹

O magnésio é um metal leve, com uma densidade de $1,74 \text{ g/cm}^3$ e sua resistência à tração é maior que a dos polímeros e muito próxima a do osso natural.

A tenacidade do magnésio e suas ligas é maior do que a dos biomateriais cerâmicos, como a hidroxiapatita. O módulo de elasticidade, a resistência à tração, a densidade e a elongação do magnésio estão mais próximos do osso natural do que outros implantes metálicos comumente usados (Tabela 1).³⁰

Tabela 1: Comparação das propriedades mecânicas das diversas ligas utilizadas como biomaterial em relação ao osso cortical.

Material	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Elongação
Osso Cortical ³⁰	1,7 - 2	80-150	3-30	3 - 4
ZK30 (fundida) ³⁰	1,74	147	41-45	12
Zk60 (fundida) ^{31,32}	1,84	170	44	4 - 7
AZ91	1,81	240	45	3
Ti6Al4V	4,43	930 - 1140	100-110	8 -15
Aço Inox 316L ³²	8	490	193	40
Poliácido láctico (PLA)	1,24	29	1,9	5

Cabe lembrar que o Módulo de Young, ou Módulo de Elasticidade (E), é a relação entre a tensão aplicada e a deformação elástica produzida, isto é, a tensão necessária para produzir uma quantidade unitária de deformação elástica. Ele está vinculado à rigidez do material.³³

O Módulo de Elasticidade varia entre metal e osso, levando a uma mudança de como as forças são distribuídas. Conforme a Lei de Wolff, os ossos se remodelam pela variação da carga. Esta mudança na distribuição original das cargas, podem levar à reabsorção óssea pelo organismo³⁴. Este fenômeno é conhecido como blindagem de tensões. O resultado disso é a atrofia óssea, levando ao afrouxamento do implante e, possivelmente, a uma nova fratura.³⁵

Embora o módulo de elasticidade mais baixo do Mg, em relação a outros materiais metálicos, possa ser benéfico na proteção contra a blindagem de tensões e evitar assim, a reabsorção óssea, isso também significa que pode haver uma chance maior de falha em aplicações que necessitem altas cargas. É vital garantir que o implante seja projetado para sustentar sua carga sem colapsar. Este aspecto é ainda mais crucial quando se considera materiais degradáveis, uma vez que é necessário um suporte mecânico adequado ao longo de todo o processo de bioabsorção e remodelação óssea.³⁶

O Mg e suas ligas são materiais promissores para dispositivos metálicos biodegradáveis, porém, apresentam desvantagens como baixa resistência à corrosão e isto limita suas aplicações como material para implante. A rápida degradação pode levar a uma perda precoce das propriedades mecânicas do implante, geração de gás hidrogênio e até uma intensa alcalinização dos tecidos

circundantes. Estudos relataram que modificações e/ou tratamentos superficiais podem diminuir a taxa inicial de degradação dos implantes biodegradáveis.³⁷

Dentre as ligas de magnésio pesquisadas estão a AZ31, AZ91, WE43, Magnésio puro (99,9)³⁸ e ligas Mg-Zn-Zr³⁹, por exemplo, as ligas ZK30⁴⁰ e ZK60⁴¹.

Este estudo irá focar nas ligas Mg-Zn-Zr, mais especificamente as ligas ZK30 e ZK60 cujo teor de Zinco na liga são de 3% e 6%, respectivamente, e o teor de zircônio de 0,4%, aproximadamente.

3.5. LIGAS Mg-Zn-Zr

Nos últimos anos, o magnésio e suas ligas têm apresentado grande potencial para serem utilizados como uma nova classe de biomateriais e estão atraindo muita atenção devido às suas características de biodegradação, efeito antiinflamatório, efeito antitumoral, propriedade antibacteriana, indução da osteogênese e algumas outras propriedades biofuncionais.⁴²

A adição de elementos de liga é um dos métodos utilizados para melhorar as propriedades mecânicas. Além disso, para alcançar uma boa biocompatibilidade das ligas, alguns elementos de liga específicos, que estão presentes no fluido corpóreo como nutrientes, foram considerados como a primeira escolha a serem usados. Estes elementos podem formar ligas de Mg biocompatíveis e também podem melhorar as propriedades mecânicas e de degradação.⁴²

Existem várias considerações para a seleção de elementos no desenvolvimento de ligas de magnésio. A primeira consideração é a toxicidade elementar. Os produtos de degradação das ligas projetadas devem ser absorvidos ou solubilizados para excreção pelos tecidos circundantes e não podem causar toxicidade ao sistema. A segunda consideração é a capacidade de melhorias na liga com relação as suas propriedades mecânicas. A terceira consideração é a influência no comportamento da corrosão. Elementos de liga que possuem um potencial de equilíbrio próximo ou que formam fases intermetálicas com um potencial semelhante ao do magnésio (-2,37 V) podem melhorar a resistência à corrosão reduzindo a corrosão galvânica.⁴³

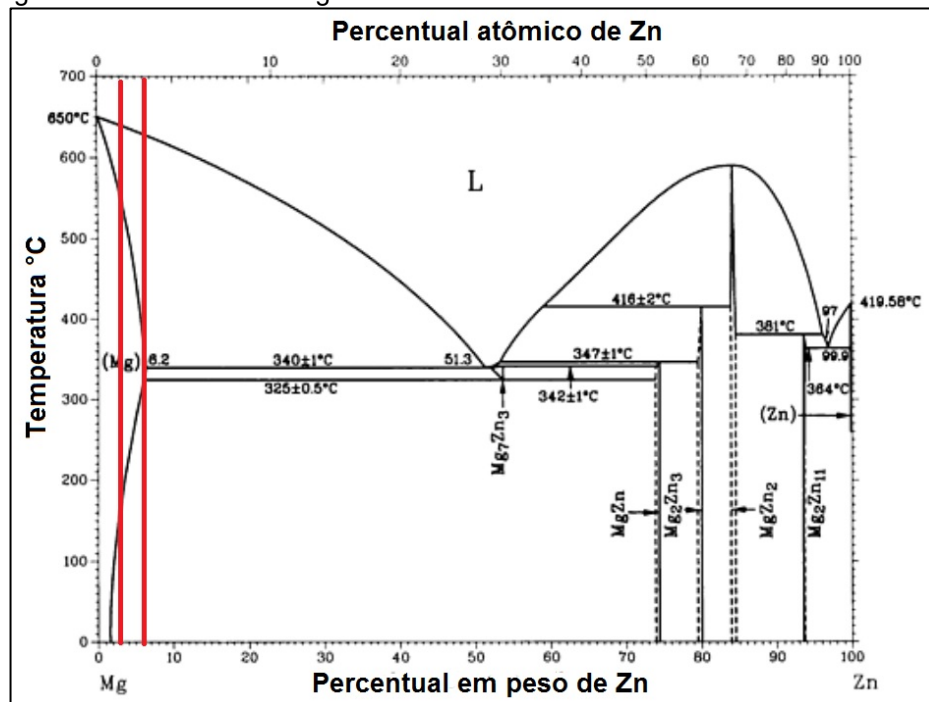
A história de aplicação do Mg como biomaterial iniciou-se em 1878, com médico Edward C. Huse. Ele usava fios de Mg para reconstrução de vasos

sanguíneos. Embora tenha ocorrido a formação de bolhas subcutâneas de gás devido a alta taxa de corrosão dos fios de Mg, raramente foi relatado que os pacientes sentiam dor ou sofriam infecções durante o seguimento pós-operatório.⁴⁴

As primeiras ligas à base de Mg, investigadas como uma nova classe de material de implante, foram os sistemas de ligas comerciais porque possuem propriedades mecânicas bem conhecidas em aplicações de engenharia. Ligas de Mg como AZ31, AZ61, AZ91, AM60, ZK30, ZK60 e WE43 estão sendo extensivamente investigados. No entanto, ao se projetar ligas para aplicações de engenharia, a toxicidade e a biocompatibilidade em ambientes biológicos, muitas vezes não são consideradas. Pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de obtenção de novas ligas à base de Mg com baixo ou nenhum nível de toxicidade e sem a presença de elementos que possam ser neurotóxicos.⁴³

As ligas Mg-Zn-Zr, como as ligas ZK30 e ZK60, não possuem em suas composições adição do elemento alumínio que é relacionado na literatura como um provável causador de doenças neurológicas como a doença de Alzheimer.⁴⁵ A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do Mg-Zn com os respectivos percentuais de Zn nas ligas estudadas.

Figura 1: Diagrama de fases binário Mg-Zn.



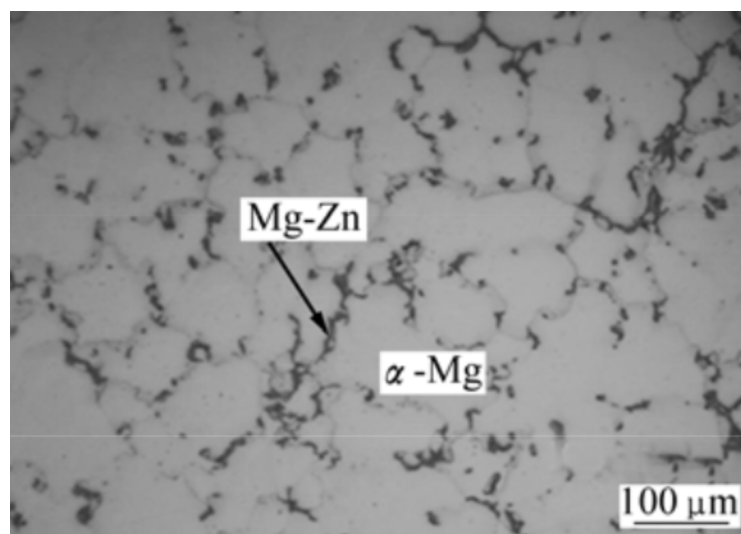
Fonte: ASM Handbook⁴⁶

Song et al. estudaram a adição de diferentes quantidades Zn e Zr em ligas de magnésio com adição de cálcio (Mg-Zn-Ca) com a finalidade de diminuir a incidência de trincas à quente no material. Este defeito diminui a resistência mecânica e impactou negativamente na qualidade dos produtos fundidos. Concluiu que as ligas Mg-0,5Ca-xZn ($x = 0, 0,5, 1,5, 4$ e 6%) exibiram suscetibilidade a trincas a quente. No entanto, a adição de 6% em peso de Zn e a adição de Zr à liga, diminuiu a incidência de trincas a quente e melhorou o refinamento de grãos na liga.⁴⁷

Cai et al. avaliaram os efeitos do Zn sobre a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão das ligas de Mg-Zn (as-cast). Os resultados indicaram que a sua microestrutura consiste tipicamente de matriz primária de α -Mg e fase intermetálica de MgZn distribuída principalmente ao longo do contorno de grão. Houve melhoria das propriedades mecânicas com teor de Zn até 5% do peso. Ensaio de polarização mostraram o efeito benéfico do elemento Zn na formação de um filme protetor na superfície das ligas. A liga Mg-5Zn apresentou a melhor resistência à corrosão das ligas estudadas. No entanto, o aumento do teor de Zn em até 7% em peso aumentou significativamente a taxa de corrosão, que é impulsionada pelo efeito galvânico entre matriz e intermetálico.⁴⁸

A Figura 2 apresenta a microestrutura formada da amostra de uma liga de magnésio ZK60 bruta de fusão. O grão é formado por uma fase α -Mg e há formação de uma fase de Mg-Zn no contorno de grão.⁴⁹

Figura 2: Microestrutura da liga de magnésio ZK60 bruta de fusão.



Fonte: Chen Xian-Hua et al. ⁴⁹

O refinamento de grão e endurecimento por envelhecimento (precipitação) são fenômenos metalúrgicos que são explorados em ligas de Mg para alcançar a microestrutura e propriedades mecânicas desejadas. Um dos elementos de adição para o refino de grão mais conhecido em ligas de Mg é o Zr. A adição de uma pequena quantidade de Zr à massa fundida de Mg pode ser facilmente utilizada para reduzir o tamanho de grão em cerca de duas ordens de grandeza bem como produzir uma microestrutura mais uniforme.⁵⁰

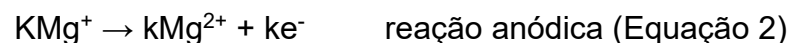
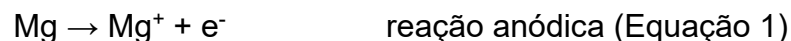
O Zr é utilizado como um refinador de grão na maioria das ligas de Mg comerciais, desde que a liga não contenha outro elemento que não prejudique o efeito de refinamento do grão, como por exemplo, o alumínio. Além do efeito direto sobre as propriedades mecânicas, o refinamento de grão é também utilizado para reduzir a formação de defeitos, como trincas a quente, porosidades. Nas ligas Mg-Zn-Zr comerciais, conhecidas como ligas da série ZK, o zinco e o zircônio são adicionados a um nível suficiente para produzir o efeito de endurecimento por envelhecimento e precipitação no tratamento térmico adequado.⁴³

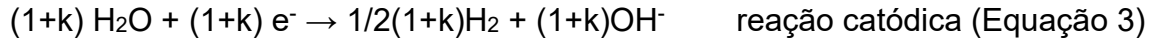
A composição das ligas comerciais de Mg é normatizada pelas Normas ASTM B91 e ASTM B107/B107M onde consta um percentual máximo de Zn de 6% a serem utilizados nestas ligas da série ZK.

3.6. CORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO

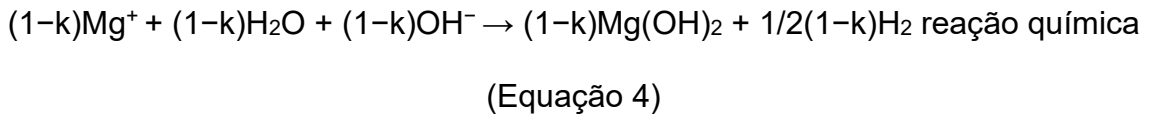
As ligas metálicas biodegradáveis devem degradar-se no ambiente fisiológico humano com a cinética adequada ao período de cicatrização. Os produtos da degradação devem ser transportados, eliminados e/ou absorvidos, não devendo causar acúmulo no local do implante ou no organismo.⁵¹

A corrosão do Mg converte o metal no íon estável (Mg^{2+}) em dois passos eletroquímicos, envolvendo o íon positivo, Mg^+ , como intermediário, conforme dado pelas Equações 1 e 2. Estas reações parciais anódicas são equilibradas pela reação parcial catódica da liberação de hidrogênio (Equação 3).





O íon positivo, Mg^+ , é reativo, e pode reagir quimicamente com água. Assim, uma fração, k , do Mg^+ , reage eletroquimicamente via Equação 2 a Mg^{2+} , e o complemento reage quimicamente conforme equação 4:



A reação global é dada por:



A corrosão do Mg é, portanto, apenas parcialmente eletroquímica, e espera-se que as medições eletroquímicas indiquem uma taxa de corrosão menor do que a taxa de corrosão real.⁵²

Uma grande preocupação nas aplicações biomédicas das ligas de Mg é que a reação anódica de dissolução (oxidação) do Mg está sempre associada à decomposição catódica da água gerando gás hidrogênio por uma redução direta de H^+ a partir de H_2O .

A cinética da reação de liberação do hidrogênio varia fortemente em diferentes superfícies metálicas e são observados pequenos sobrepotenciais, por exemplo, em Pt, Fe e Ni, enquanto que grandes sobrepotenciais são observados em Hg e Zn. Logo, pode esperar-se uma influência diferente nas reações catódicas quando os metais do primeiro ou do segundo grupo, acima mencionados, estão presentes na liga, sejam como impurezas ou como elementos de liga. Como as impurezas típicas e elementos de liga são mais nobres do que Mg, as partículas de impureza e as fases intermetálicas atuam como cátodos locais acoplados com o ânodo da matriz de Mg e a cinética da reação de liberação do hidrogênio nestas partículas de segunda-fase afetam a corrosão do Mg.⁵³

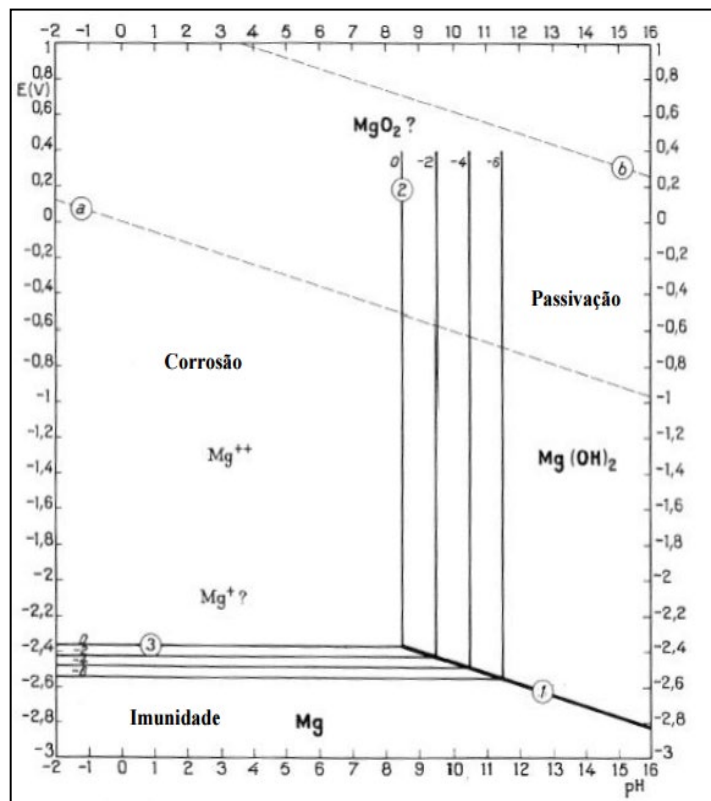
A avaliação do pH com o tempo de imersão também pode ser utilizado para a avaliação da liberação de Hidrogênio. Quanto maior o valor do pH significa que houve uma alcalinização do meio provocada pela oxidação do Mg, uma maior concentração de OH^- , e por consequência, ocorre uma maior liberação de hidrogênio.⁵⁴

Barzegari et al. desenvolveram um modelo matemático para prever o comportamento de biodegradação de biomateriais à base de Mg comercialmente puros (Mg-CP. Apesar das simplificações assumidas, o modelo pode servir como uma ferramenta importante para encontrar as propriedades dos metais biodegradáveis e prever o comportamento de biodegradação. Verificaram através de simulações que o aumento de OH^- coincidiu com um aumento da concentração de Mg^{2+} na solução.⁵⁵

Xiong et al. estudaram o comportamento de degradação de uma liga de Mg-Ca com aplicação de um revestimento orgânico fibroso. Verificaram que a solução que continha a amostra com revestimento apresentou um valor de pH de 8,5 enquanto que a solução com a amostra sem revestimento apresentou um pH 10, após 300 horas de imersão. Concluíram que a aplicação do revestimento contribuiu consideravelmente para a redução de liberação de hidrogênio.⁵⁶

O diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-H₂O é apresentado na Figura 3. Para potenciais próximos ao potencial padrão do Mg e pH próximo ao do fluido corpóreo (pH=7,4), o Mg encontra-se na região de corrosão.

Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-H₂O.

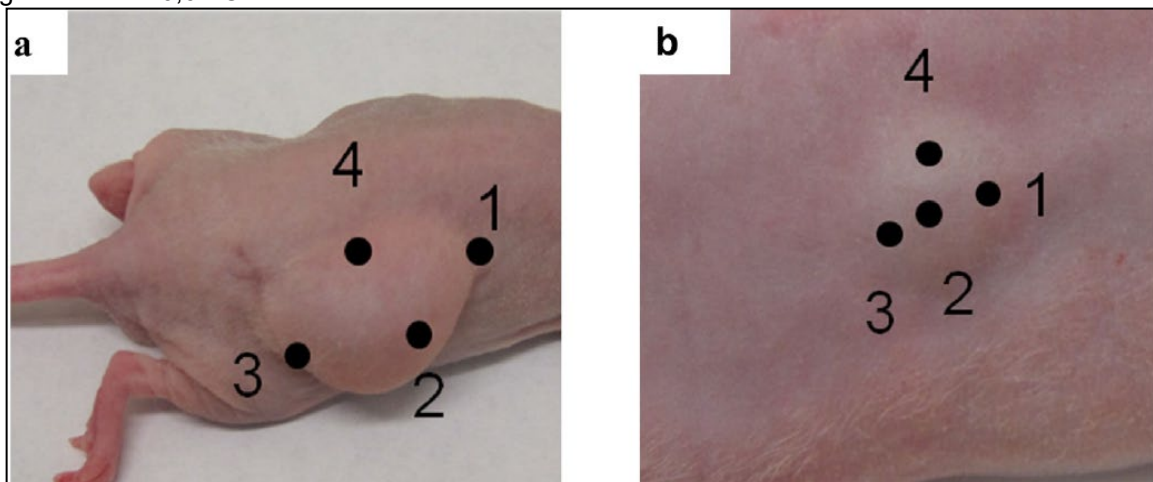


Fonte: POURBAIX, M.⁵⁷

A corrosão (ou bioabsorção) do implante pelos fluidos corporais evita uma segunda intervenção cirúrgica para a remoção do dispositivo implantado. Efeitos negativos, como rejeição, podem ocorrer quando um implante é deixado no corpo por um longo período, não sendo mais necessário para sua finalidade médica. Uma séria preocupação nas aplicações biomédicas das ligas de Mg é a geração de gás H_2 . Se a geração for suficientemente lenta, o gás pode ser transportado para longe do local de sua geração e o acúmulo local de volumes significativos de gás pode ser evitado. A taxa de absorção de hidrogênio tolerada pelo organismo, por área de amostra, é de 2,25 ml/cm²/dia.⁵⁸

Zhao et al. monitoraram em diferentes pontos de medição próximo ao implante, por método não invasivo, a liberação de hidrogênio causada pelo implante subcutâneo com ligas Mg-4%Zn-1%Sr- 0.5%Zr (Figura 4a) e Mg-4%Y- 1%Zr-0.6%Ca (Figura 4b) em cobaias de camundongo. Verificaram a formação suficientemente rápida de H_2 de modo a ocorrer formação de bolhas subcutâneas. Houve uma formação de H_2 significativamente maior na cobaia que recebeu o implante com a liga Mg-4%Zn-1%Sr-0,5%Zr.⁵⁹

Figura 4: Bolhas de gás subcutâneas causada pela liberação de hidrogênio em implante de liga de magnésio em cobaias, após 7 dias da colocação do implante: a) liga Mg-4%Zn-1%Sr-0,5%Zr e b) liga Mg-4%Y-1%Zr-0,6%Ca.



Fonte: Zhao et al.⁵⁹

A taxa de liberação do H_2 gasoso é influenciada por todos os fatores que influenciam a taxa de corrosão e, portanto, dependerá da liga, dos tratamentos de superfície, bem como do ambiente circundante.⁶⁰

3.6.1. Eletrólitos para simulação do fluido corpóreo – SBF

A degradação dos biomateriais é uma das principais considerações que se deve levar em conta desde a sua concepção, processamento e uso. Os materiais atualmente disponíveis ainda sofrem com altas taxas de biodegradação, especialmente no estágio inicial de implantação no corpo humano, e isso é crucial do ponto de vista biológico.⁶¹

Para compreender a corrosão das ligas para implantes e o seu impacto sobre o uso destas ligas no corpo humano, é útil ter uma compreensão clara dos ambientes em que essas ligas operam. Isto inclui o ambiente químico/eletroquímico, o ambiente biológico e o ambiente mecânico. Praticamente todos os testes de corrosão ocorrem em ensaios *in vitro* que tentam simular, de uma forma simplificada, as condições eletroquímicas do corpo. Alguns ambientes simplificados podem tornar o controle e interpretação de experimentos mais viáveis, porém, não levam em consideração interações importantes que podem dominar determinado comportamento do sistema.⁶²

Na maior parte dos ensaios *in vitro*, que avaliam o desempenho de corrosão de biomateriais metálicos, as soluções utilizadas são substitutos aproximados do ambiente biológico real. Aproximadamente, o corpo possui um pH 7,4 e em torno de 0,9% (0,154 M) de NaCl. Uma solução simplificada muito utilizada para avaliar a corrosão de materiais é a solução de 0,9% de NaCl. Algumas soluções mais complexas utilizadas *in vitro* incluem solução tampão salina de fosfato (PBS), solução de Ringer, solução de Hanks, fluido biológico simulado (SBF), e muitas outras.²⁷

Pesquisadores têm utilizado diferentes eletrólitos para simularem fluidos corporais em ensaios eletroquímicos. A correlação entre os resultados obtidos para os diferentes eletrólitos não é simples. Hansen et al. compararam os eletrólitos mais comumente utilizados para simular fluidos corporais: Hanks, HBSS, SBF, Ringer e NaCl 0,9% (Tabela 2). Concluíram que a padronização dos parâmetros dos procedimentos para análises eletroquímicas é uma questão importante e a escolha de um eletrólito que melhor represente o meio onde o material será aplicado influencia diretamente nos resultados. Verificaram que a solução Hanks possui uma menor agressividade quanto à corrosão evidenciando um potencial de corrosão

menos ativo e uma menor densidade de corrente em relação aos demais eletrólitos.⁶³

Tabela 2: concentração dos íons nos diferentes líquidos corporais simulados.

Solução	Concentração de íons (mmol/L)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Cl ⁻	HCO ₃	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Hanks	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
HBSS	141,6	5,8	0,8	1,3	144,8	4,1	0,8	0,8
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Ringer	113,6	1,9	-	1,0	115,3	2,4	-	-
NaCl 0,9%	153,0	-	-	-	153,0	-	-	-
Plasma	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5

Fonte: adaptado de Alana et. al.⁶³

Os agentes tamponantes presentes no fluido corporal tendem a consumir o OH⁻ gerado na corrosão e aceleram a conversão de Mg para Mg²⁺, de acordo com a Equação 4.

Tem sido demonstrado que os componentes inorgânicos, bem como proteínas e aminoácidos influenciam na taxa de degradação. Como resultado, os implantes biomédicos com base em Mg podem perder a integridade mecânica necessária antes que o tecido tenha tempo suficiente para cicatrizar completamente, o que leva, pelo menos 12 semanas.⁶⁴

É comum a utilização de agentes tamponantes nos fluidos que simulam o fluido corporal. Como exemplo pode-se citar o HEPES, TRIS e HCO₃/CO₂ que afetam significativamente a corrosão do magnésio e suas ligas. O HEPES e o TRIS regulam a mudança no pH ao consumir os íons OH⁻ e afetam a formação de produtos corrosivos, conseqüentemente aceleram a dissolução de Mg. O HCO₃/CO₂ imita o sistema tampão do corpo humano, que não apenas utiliza íons OH⁻, mas também induzem a precipitação de MgCO₃, o que contribui para a proteção contra a corrosão ao desenvolver uma camada de passivação em Mg.⁶⁵

Muitos autores realizaram estudos sistemáticos de corrosão em ligas de magnésio com diferentes meios de corrosão com adição de proteínas na solução. A composição do meio corrosivo influenciou o comportamento de corrosão do magnésio, que foi alterado adicionalmente pela presença ou ausência de proteínas. Proteínas como albumina demonstraram formar uma camada de bloqueio de

corrosão nas ligas de magnésio em experimentos *in vitro*. Esta camada é enriquecida por fosfatos de cálcio e participam da proteção a corrosão do material.⁶⁶

Wang et al. estudaram o comportamento de corrosão de uma liga de Mg-Mn em SBF com e sem adição de albumina. Verificaram que este comportamento é fortemente afetado pela adição de albumina por meio dos efeitos combinados de adsorção e quelação. A taxa de corrosão monitorada pela taxa de liberação de hidrogênio sugere que a albumina é rapidamente adsorvida na superfície do material e serve como uma camada protetora eficaz, resultando em uma taxa de liberação de hidrogênio muito mais lenta no estágio inicial.⁶⁷

Comparado com *in vivo*, os experimentos *in vitro* são convenientes pois podem fornecer uma razoável ideia sobre a eficácia do material em curto espaço de tempo. Os resultados são normalmente utilizados para complementar os estudos *in vivo* e estudos clínicos. No entanto, a precisão dos resultados obtidos a partir de estudos *in vitro* depende de vários fatores experimentais, entre eles o tipo de eletrólito utilizado.⁶⁴

3.6.2. Ensaio de perda de massa por imersão e liberação de hidrogênio

O método mais comum para o estudo da corrosão de metais, e considerado por alguns autores como padrão de referência, é a análise da perda de massa. Neste ensaio a massa e a área superficial da amostra são medidas antes e depois da exposição a um ambiente corrosivo por um período de tempo. Antes de cada medição é necessário remover os produtos de corrosão da superfície. Para ligas de Mg, recomenda-se fazer esta remoção com uma solução 200 g/L de CrO₃ e 10 g/L de AgNO₃. Esta é uma etapa crítica, pois pode levar a imprecisões incluindo superestimação ou subestimação da taxa de corrosão como consequência de uma limpeza insuficiente ou excessiva após a imersão.⁶⁸

A Norma ASTM G31 abrange procedimentos para avaliação da perda de massa por corrosão dos metais. Isto inclui a preparação de amostras e a remoção do óxido da superfície do material sem influenciar na perda de massa real da amostra. A partir da perda de massa do material pode-se calcular sua taxa de corrosão.⁶⁹

O cálculo da taxa de corrosão, a partir da perda de massa, é baseado na Norma ASTM G31, onde a equação para este cálculo é dado a seguir:

$$CR = (K \times W)/(A \times T \times D) \quad (\text{Equação 6})^{69}$$

Onde:

CR = taxa de corrosão (mm/ano)

K = constante

T = tempo de imersão em horas

A = área da amostra em cm²

W = perda de massa em gramas

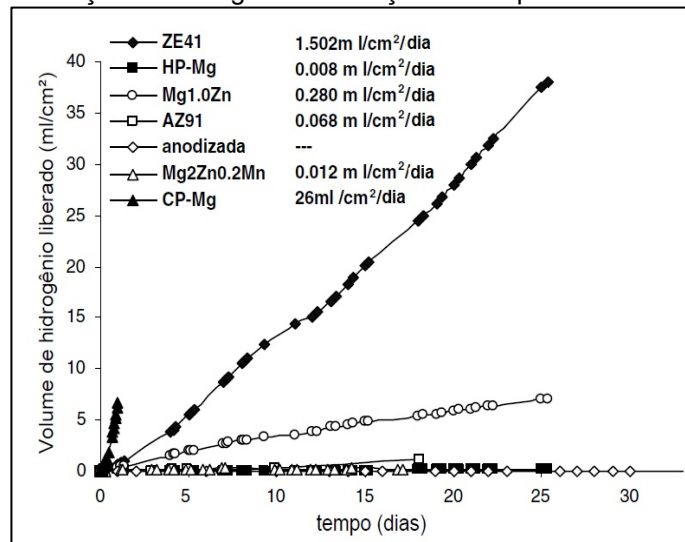
D = densidade do material em g/cm³

Para aplicações de ligas de Mg, determinar a taxa de corrosão da liga não é suficiente, sendo necessário um conhecimento detalhado dos mecanismos de corrosão e a possibilidade de diminuir esta taxa de corrosão. Uma preocupação em aplicações biomédicas de ligas de Mg é que a reação de dissolução anódica do Mg (oxidação) está sempre associada à decomposição da água, gerando gás H₂, por uma redução direta de H⁺ a partir da água. O perigo da geração de H₂ na aplicação biomédica está na taxa de sua produção: isto é, a geração de gás H₂ suficientemente lenta poderá ser tolerada, se o gás puder ser transportado para fora do local de sua geração, evitando assim, a formação de bolhas e cavidades de gás *in vivo*.⁵³

Em cobaias de *Cavia Porcellus*, bolhas subcutâneas apareceram dentro de uma semana após a cirurgia e desapareceram após 2 a 3 semanas. Este fenômeno implica que, por um certo mecanismo, as cobaias podem absorver ou consumir gradualmente as bolhas geradas a uma taxa ligeiramente inferior à taxa de liberação de hidrogênio da liga AZ91. Isto significa que uma taxa de liberação de hidrogênio inferior à da liga AZ91D pode não conduzir a bolhas subcutâneas ou apenas levar a um volume insignificante de bolha subcutânea numa cobaia. A taxa de H₂ tolerada pelo organismo pode ser usada para filtrar as ligas de magnésio biodegradáveis, candidatas para testes no corpo humano. Através da medida de liberação de hidrogênio pode se estimar a taxa de corrosão do Mg.⁷⁰

Song apresenta a taxa de liberação de hidrogênio para diversos tipos de ligas de magnésio (Figura 5). Verificou que para o magnésio comercialmente puro (CP-Mg) a taxa de liberação de hidrogênio ficou cerca de 10 vezes acima da tolerada pelo organismo enquanto que em algumas ligas de magnésio esta liberação foi significativamente menor.⁶²

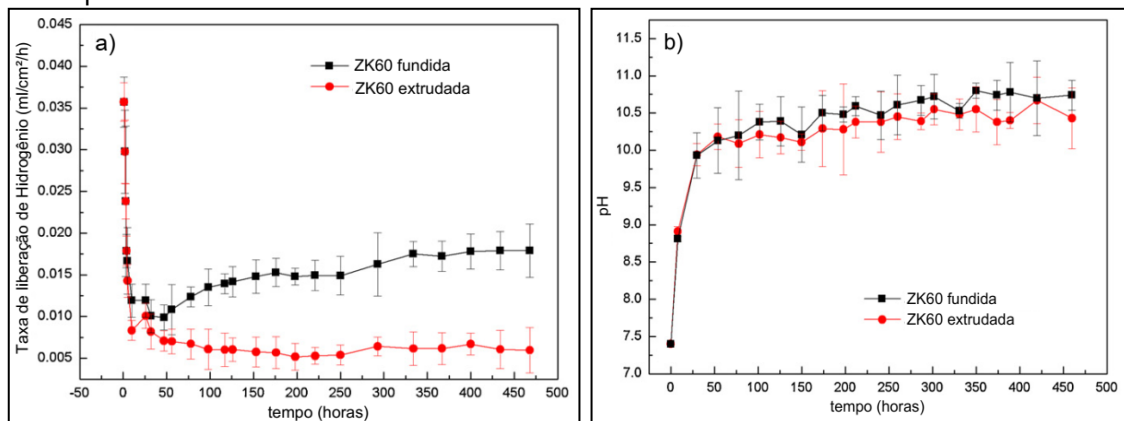
Figura 5: Volume e taxa de liberação de hidrogênio em função do tempo.



Fonte: Adaptado de Song. ⁶²

Gu et al. estudaram a degradação da liga de magnésio ZK60 obtidas por dois diferentes processos (fundida e extrudada), imersas em solução Hanks. Concluíram que a liga extrudada possui uma taxa de liberação de hidrogênio menor que a liga fundida, apresentada na Figura 6a. Também verificaram uma alcalinização da solução com o tempo de imersão das amostras, apresentado na Figura 6b.⁷¹

Figura 6: a) Taxa de liberação de hidrogênio da liga ZK60 extrudada e fundida e b) Mudança do pH com o tempo de imersão.



Fonte: Adaptado de X.N. Gu et al. ⁷¹

A taxa de liberação do hidrogênio é um parâmetro significativo na avaliação da biodegradabilidade do magnésio e suas ligas, porque:

- a liberação do hidrogênio é um processo prejudicial que impede o desenvolvimento e a aplicação de ligas de magnésio biodegradáveis;

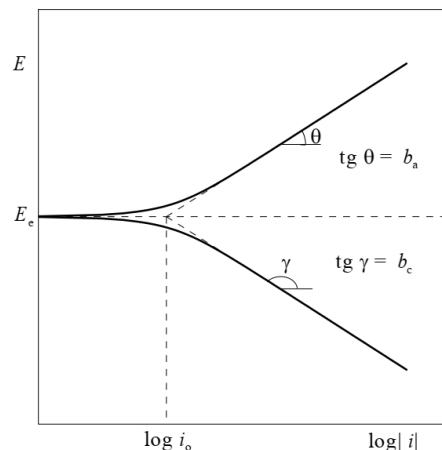
- 1 ml de H₂ liberado corresponde a 1 mg de Mg dissolvido, e assim medir a taxa de liberação de hidrogênio é equivalente a medir a biodegradação ou a taxa de corrosão de uma liga de magnésio;
- 1 mol H₂ liberado é equivalente a 2 mols de OH⁻ gerados em solução, então a taxa de liberação de hidrogênio, em certa medida, indica o grau de alcalinização da solução;
- ligas de magnésio geralmente sofrem corrosão localizada e o hidrogênio provém principalmente das áreas locais de corrosão, o que implica que a taxa de liberação de hidrogênio pode refletir com segurança a taxa de degradação local das ligas de magnésio.

Portanto, a liberação de hidrogênio é empregada como um método importante para comparar a biodegradabilidade do magnésio e suas ligas.⁶²

3.6.3. Curvas de polarização

Uma visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) *versus* a densidade de corrente (i). As curvas obtidas através da variação do potencial em relação a um eletrodo de referência e a corrente desenvolvida, são chamadas de “curvas de polarização”. Uma das formas mais convenientes de representar as curvas de polarização é na forma $E \times \log|i|$ (Figura 7), visto que pode-se calcular a corrente de corrosão através da equação de Tafel e calcular, de certa forma, a taxa de corrosão do material.⁷²

Figura 7: Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_o = densidade de corrente de corrosão.



Fonte: Wolyneć 2003.⁷²

Os ensaios de corrosão *in vitro* são simples e úteis para prever o comportamento de degradação dos biomateriais. Eles são particularmente úteis para triagem do material, controle de qualidade e estudo de mecanismos de degradação.

Uma das técnicas comuns na determinação da taxa de corrosão *in vitro* é o das curvas de polarização. A corrosão é um processo eletroquímico que corresponde ao fluxo de elétrons entre o ânodo e o cátodo. O fluxo de elétrons representa a taxa de oxidação e redução das reações na interface biomaterial/eletrólito, isto é, o fluxo de elétrons fornece a capacidade de avaliar a cinética do processo de corrosão.⁶¹

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pode ser estimada a partir da extrapolação de Tafel nas curvas de polarização e a partir da i_{corr} pode-se calcular a taxa de corrosão do material usando a equação:

$$CR = K \cdot i_{\text{corr}} \cdot W / n \cdot \rho \quad (\text{Equação 7})^{73}$$

Onde:

CR = taxa de degradação do material por ano (mm/ano)

$K = 3.27 \times 10^{-3}$ (mm.g.μA⁻¹.cm⁻¹ yr⁻¹)

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão (μA/cm²)

W = peso atômico

n = valência do elemento

ρ = densidade do material (g/cm³)

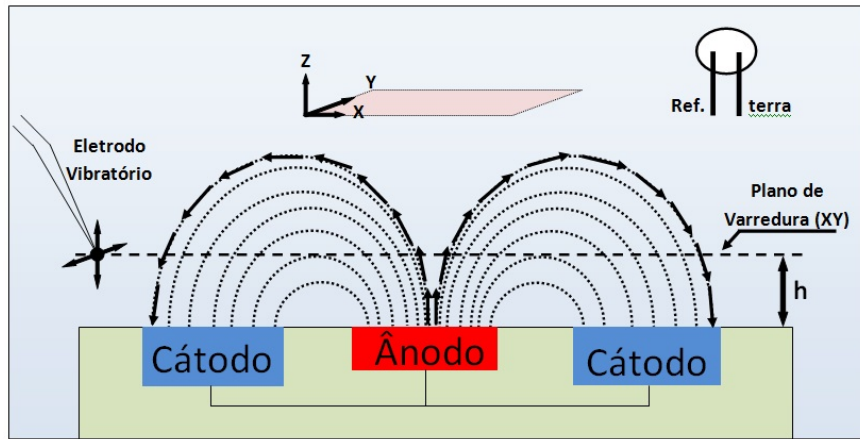
3.6.4. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

A Técnica de Varredura por Eletrodo Vibratório (SVET) foi originalmente desenvolvida por biólogos nas décadas de 1960-1980 para medir as correntes iônicas envolvidas na diferenciação celular, morfogênese, regeneração tecidual e eletrofisiologia, áreas onde é conhecida como Sonda Vibratória, já em corrosão é conhecida como Eletrodo Vibratório.⁷⁴

Na SVET, a sonda pode ser vibrada paralelamente ou perpendicularmente à superfície da amostra para medir componentes escalares individuais da corrente ou em ambas as direções simultaneamente para medir o vetor de corrente bidimensional. A vibração é produzida por um transdutor piezoelétrico. A varredura pode ser feita em linha, em uma área ou em um ponto específico. A SVET tem sido extensivamente utilizada para investigar corrosão localizada, corrosão galvânica, inibidores de corrosão, interfaces e contornos de grão, partículas de segunda fase, corrosão fadiga e corrosão microbiológica.⁷⁵

A técnica de SVET mede as densidades de corrente local à medida que o eletrodo vibratório faz a varredura num plano paralelo ou perpendicular à superfície da amostra. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas características dos processos que ocorrem na superfície (Figura 8). A técnica considera a superfície como uma malha de quadrados no centro dos quais existe um ponto onde emerge ou imerge uma corrente elétrica.⁷⁶

Figura 8: Esquema com as linhas de corrente e linhas de equipotencial que se estabelecem em solução a partir zona anódica e catódica. O eletrodo vibratório faz uma varredura em um plano paralelo à superfície da amostra a uma determinada distância (h).

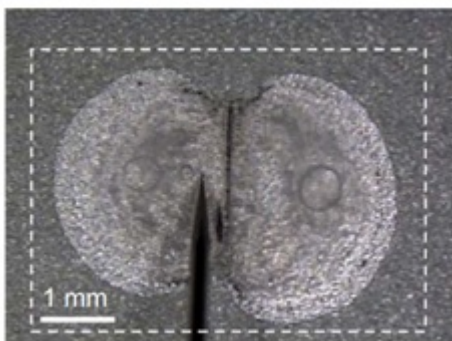


Fonte: Adaptado de Bastos et al.⁷⁴

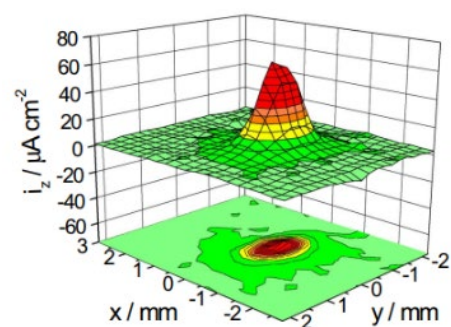
Após o tratamento dos dados em software apropriado, mapas com as densidades de corrente da superfície são gerados. A Figura 9a apresenta a superfície de um aço eletrogalvanizado varrida por um eletrodo, com uma área delimitada. Após o tratamento de dados a imagem é gerada em 3D ou 2D, obtendo-se um mapa das áreas anódicas e catódicas (Figura 9b).⁷⁴

Figura 9: a) Superfície de um aço eletrogalvanizado com um revestimento primer não pigmentado b) mapa do SVET medido em NaCl 0,1M.

a)



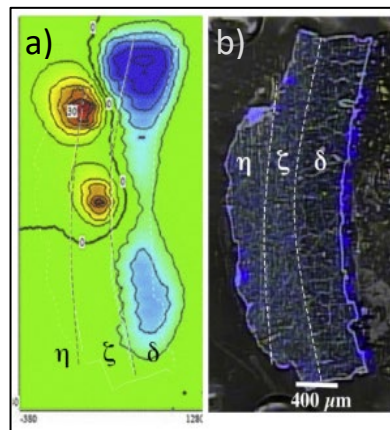
b)



Fonte: Bastos et al.⁷⁴

A técnica de SVET é capaz de mapear, dentro do limite da técnica, fases existentes dentro de uma liga ou no contorno de grão. A Figura 10a apresenta um mapeamento da superfície de um revestimento de Zn-Fe, obtido por imersão a quente (Figura 10b). A fase mais rica em ferro (δ) é protegida pelas fases mais ricas em zinco (ζ e η) que age como ânodo de sacrifício.⁷⁷ Neste sentido, a técnica de SVET pode se tornar uma aliada na verificação do mecanismo de corrosão nas ligas de Mg-Zn.

Figura 10: a) Mapa obtido por SVET e b) revestimento de Zn-Fe com suas diferentes fases intermetálicas.



Fonte: A. Pritzel dos Santos et al. (2015).⁷⁷

3.7. DESGASTE POR ABRASÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

O contato mecânico e a fricção são questões fundamentais a serem estudadas em problemas de superfície, indispensáveis para a construção de projetos seguros.⁷⁸ Os ensaios mecânicos de desgaste para biomateriais metálicos tipicamente consistem em carregamentos cíclicos associados com os movimentos de pacientes nas atividades da vida diária e também podem possuir interações superficiais significativas que incluem desgaste contra uma face.²²

O processo de desgaste tem sido classificado em movimento cíclico de grande amplitude, chamado de *Sliding* (*deslizamento*), com movimentos acima de 300μm, e movimentos cíclicos de pequenas amplitudes, chamado de *Fretting* (*fricção*), com movimentos de até 300μm.⁷⁹

Tipicamente, os processos de desgaste por *sliding* ocorrem em superfícies articulares que possuam movimentos relativos entre duas superfícies. *Fretting*, por

outro lado, ocorre principalmente nas junções de dispositivos de parafuso escareados para fixação de fratura, implantes dentários, e interfaces modulares. Estes danos criam concentrações de tensões que contribuem para falhas mecânicas e podem também acelerar a degradação.²²

Quatro formas principais de desgaste foram identificadas⁸⁰:

1- Desgaste adesivo: ocorre quando duas superfícies limpas deslizam uma sobre a outra e fragmentos são retirados de uma superfície que se adere a outra. O adjetivo desta categoria vem das fortes forças de ligação ou “adesivas” entre átomos adjacentes pelas superfícies em contato íntimo.

2- Desgaste abrasivo: ocorre quando uma superfície rugosa, dura, desliza sobre uma superfície mais lisa. O resultado é a formação de sulcos na superfície mais lisa e a formação de partículas de desgaste.

3- Desgaste por fadiga: ocorre durante deslizamento ou rolagem repetitiva sobre uma trilha. A formação de trincas na superfície ou abaixo dela leva ao rompimento da superfície.

4- Desgaste corrosivo: ocorre com o deslizamento em um ambiente corrosivo e, naturalmente, acrescenta a degradação química aos efeitos físicos do desgaste. A ação de deslizamento pode romper com as camadas de passividade e, portanto, manter uma alta taxa de corrosão.

O comportamento tribológico depende principalmente dos materiais de teste, do contra corpo, do acabamento da superfície, bem como das condições de teste, incluindo velocidade de deslizamento, carga aplicada e ambiente de teste. A investigação tribológica de ligas de magnésio biodegradáveis na literatura é rara. As ligas da série AZ (alumínio e zinco) são bem conhecidas no sistema de ligas de magnésio e comumente utilizadas em muitas aplicações, porém o elemento Al é conhecido como tóxico para o corpo humano. A liga de magnésio AZ91D tem sido a liga mais comumente usada e mais investigada em termos de comportamento ao desgaste até o momento.⁸¹

Zhu et al. estudaram o comportamento de desgaste a seco e em SBF com diferentes pH de uma liga extrudada de Mg (ZK60). A morfologia da trilha da amostra submetida a desgaste a seco, com carga aplicada de 10N, frequência de 4Hz, e tempo de 510s, apresentou grande número de ranhuras e riscos paralelos à direção de deslizamento na superfície desgastada, bem como, detritos e óxidos

gerados no decorrer do processo, representando uma característica típica de desgaste abrasivo. Verificaram ainda, que o volume de material removido diminuiu significativamente na amostra em SBF , em relação à amostra submetida ao desgaste a seco.⁸²

Rapheal et al. estudaram o comportamento ao desgaste a seco de uma liga de Mg com aplicação de filme obtido por processo PEO em eletrólito à base de silicato. Verificaram que os revestimentos permaneceram sem falhas durante o tempo de ensaio para as cargas de 2N. A forma de desgaste verificada foi desgaste abrasivo combinado com desgaste adesivo apresentando material aderido à esfera de aço utilizada como contra-corpo.⁸³

Hua et al. estudaram o comportamento tribológico do Mg puro e duas ligas de Mg (Mg-Zn-Ca e AZ31B) sob desgaste seco e em solução PBS. Observaram que a liga Mg-Zn-Ca apresentou maior resistência ao desgaste a seco em comparação com as duas outras amostras. No entanto, sob deslizamento em solução PBS, a taxa de desgaste do Mg-Zn-Ca e do Mg puro aumentaram, enquanto que a da liga AZ31B diminuiu em comparação com os casos sob atrito seco. Os resultados de tribocorrosão demonstraram que durante o ensaio há uma redução dos potenciais de corrosão e um aumento da corrente de corrosão de ligas à base de Mg.⁸⁴

3.8. TRIBOCORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

O desgaste corrosivo ou tribocorrosão é um fenômeno de degradação de material resultante de efeitos interativos entre desgaste e corrosão. É comumente encontrado em aplicações de engenharia como, por exemplo, em implantes biomédicos e equipamentos marítimos, que envolvem movimento relativo de contato de materiais em um ambiente corrosivo.⁸⁵

Embora as ligas de magnésio não possam ser usadas para implantes permanentes (como dispositivos de articulação), eles podem ser aplicados temporariamente em outros locais de implante. No ambiente fisiológico, há um contato inevitável entre o material do implante e o tecido ósseo, o que leva ao efeito sinérgico da corrosão e desgaste do material do implante. O material do implante precisa manter a integridade mecânica por um longo tempo, e o meio corrosivo

acelera a corrosão e o desgaste corrosivo, e pode fazer com que o material do implante falhe prematuramente.⁸²

Jianwei Dai et al. estudaram o comportamento de atrito e desgaste da liga fundida Mg-6Gd-0,5Zn-0,4Zr em SBF e compararam os resultados com a condição de deslizamento a seco. Verificaram que o coeficiente de atrito no SBF é menor e a curva do coeficiente de atrito é mais suave do que aquelas em deslizamento a seco, devido ao efeito de lubrificação do SBF. A taxa de desgaste aumentou com o aumento da carga aplicada em ambas as condições. A corrosão da liga é acelerada pelo desgaste e, portanto, a taxa de desgaste nominal é maior em SBF do que a taxa de desgaste em condições de deslizamento a seco.⁸⁶

Muitas tecnologias de tratamento de superfície, incluindo anodização, anodização assistida por plasma, deposição de vapor e filmes de conversão, têm sido propostas para melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste das ligas de Mg. Pesquisas sobre os mecanismos de tribocorrosão são necessárias para propor modificações superficiais nas ligas de Mg usadas como componentes em ambientes hostis.⁸⁷

3.9. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM LIGAS DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Um grande número de tratamentos de superfície, tais como anodização, revestimentos de conversão, deposição de fase vapor, deposição de polímeros, oxidação por plasma, entre outros, estão sendo investigados em ligas de metais leves para aumentar sua resistência ao desgaste e resistência à corrosão.⁸⁸

As técnicas de modificação da superfície de magnésio e suas ligas podem ser divididas em: a) modificação química da superfície: ataque ácido, tratamento alcalino, tratamento com flúor, anodização, implantação de íons e b) modificação física através da deposição de revestimentos orgânicos, inorgânicos e metálicos.⁸⁹

A Anodização Assistida por Plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation* - PEO) está entre os tratamentos estudados atualmente. Um processo promissor que pode ser usado para melhorar a corrosão e as propriedades tribológicas de metais leves, devido à formação de um revestimento cerâmico espesso e denso de óxido. A

tecnologia PEO é derivada da anodização convencional, mas os revestimentos apresentam melhor resistência ao desgaste e à corrosão.⁸⁸

Os revestimentos de base orgânica também são atrativos para aplicações biomédicas, pois oferecem proteção contra a corrosão e outras funções, como a liberação de fármacos e a capacidade de serem funcionalizados com biomoléculas orgânicas. O método mais aplicado para se obter revestimentos orgânicos é através da técnica de *dip-coating*. Sistemas compostos podem ser desenvolvidos pelo uso de tratamentos inorgânicos e orgânicos.⁹⁰

3.9.1. Anodização assistida por plasma (PEO)

A modificação da superfície é um dos métodos eficazes para controlar a propriedade de degradação de ligas de Mg para que se possa adaptar à necessidade do organismo. Alguns revestimentos foram desenvolvidos, especialmente revestimentos obtidos por PEO, que tem alta força de adesão e podem ser adicionados elementos como Ca, P e Sr.⁹¹

Quanto ao processo PEO, quatro estágios podem ser expressos quando se está considerando os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Esses estágios incluem anodização normal, anodização por sparks, oxidação por micro-arco e oxidação por plasma. A associação desses estágios com o gráfico de tempo x voltagem é apresentada na Figura 11.⁹²

Figura 11: Estágios de oxidação em função do aumento da voltagem.



Fonte: Adaptado de G Barati Darbant et al.⁹²

A anodização assistida por plasma é um processo eletrolítico que utiliza um eletrólito alcalino e uma alta voltagem em relação a anodização convencional. Isto promove a formação de milhões de descargas microscópicas de curta duração. Elas

fundem e modificam a camada de óxido em crescimento, alterando sua estrutura e tornando-a mais dura e densa.

As propriedades dos revestimentos cerâmicos obtidos por PEO são muito afetadas pelos parâmetros elétricos aplicados, como os modos de corrente (contínua ou alternada), a densidade de corrente, frequência, tensão anódica, tensão catódica, ciclo de trabalho, etc.⁹³

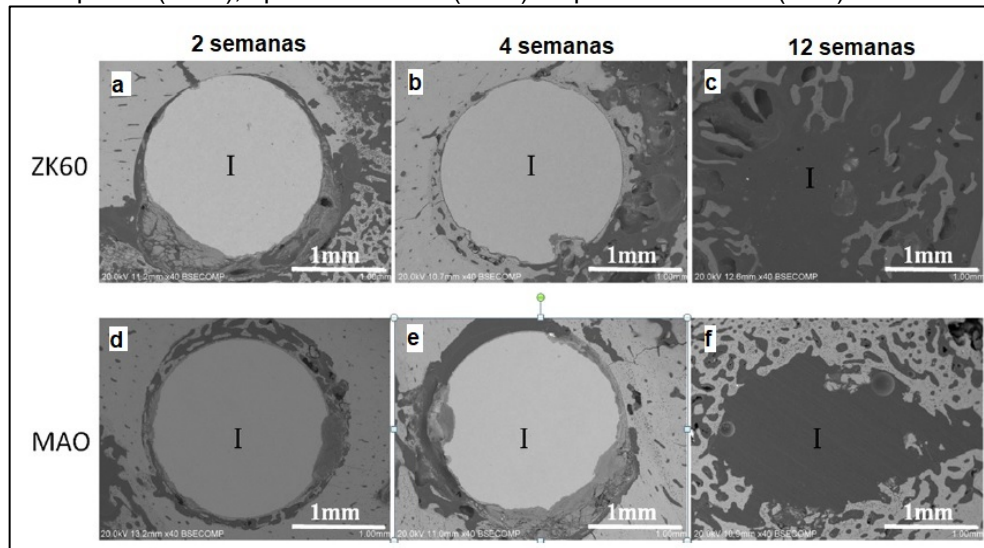
Diferentes eletrólitos e regimes elétricos para o tratamento por PEO podem ser usadas para produzir revestimentos com maior resistência à corrosão. A diferença fundamental entre os eletrólitos é que os destinados à oxidação de ligas de magnésio contêm uma quantidade maior de álcali (até 10 gl^{-1}) enquanto os eletrólitos usados para a oxidação de ligas de alumínio têm um teor de álcali inferior (0,5-2,0 gl^{-1} de álcali). A quantidade de conteúdo alcalino no eletrólito para a oxidação de ligas de magnésio pode ser reduzida usando alguns aditivos.⁹⁴

Tang et al. estudaram o percentual de porosidade do revestimento obtido por PEO em ligas de magnésio AZ80 relacionando-o com do ciclo de trabalho da fonte de tensão no PEO. Verificaram que com o aumento do ciclo de trabalho, de 10% para 40%, a porosidade do revestimento aumentou, houve uma diminuição na espessura da camada e maior formação de óxido de magnésio.⁹⁵

Xie et al. estudaram a resistência ao desgaste e a corrosão de amostras de alumínio A356 revestidas por processo de anodização assistida por plasma (PEO) com diferentes concentrações de aluminato de sódio no eletrólito. Resultados mostraram que a resistência ao desgaste e a corrosão aumentaram significativamente após a aplicação do PEO.⁹⁶

Lin et al. avaliaram o comportamento *in vivo* da liga ZK60 sem e com revestimento obtido pelo processo PEO (Figura 12). Verificaram que o revestimento obtido diminuiu a taxa de degradação da liga ZK60, em comparação com a amostra sem revestimento, e aumentou a resposta dos tecidos circundantes nas primeiras 2 semanas. Depois disso, houve uma aceleração na taxa de degradação da liga ZK60 revestida por PEO. Após 12 semanas foi observada a degradação completa de ambos os implantes (Figura 12c e Figura 12f).⁹⁷

Figura 12: Imagens obtidas por MEV das ligas implantadas (I) em cobaias de coelho: após 2 semanas do implante (a e d), após 4 semanas (b e e) e após 12 semanas (c e f).



Fonte: Adaptado de Xiao Lin et al.⁹⁷

3.9.2. Filmes poliméricos bioabsorvíveis

Existem técnicas de tratamentos superficiais para melhorar, ainda mais, o desempenho quanto à resistência a corrosão de revestimentos obtidos por anodização assistida por plasma. Algumas técnicas agem fisicamente, como uma barreira, vedando os poros e descontinuidades do revestimento.⁹⁸

Dada a premissa de que o material deva ser não tóxico, bioativo e biodegradável, não só restringirá a degradação do material à base de magnésio, mas também melhorará a biocompatibilidade do sistema revestido. Técnicas de tratamento superficial por sol-gel, deposição eletrolítica, deposição química, entre outras, estão sendo objetos de estudos.⁹⁹

O processo sol-gel pode ser descrito como a criação de uma rede de óxidos por reações de condensação de precursores moleculares em meio líquido. Geralmente, a formação de sol-gel ocorre em quatro estágios: (a) hidrólise, (b) condensação e polimerização de monômeros para formar cadeias e partículas, (c) crescimento das partículas, (d) aglomeração das estruturas poliméricas seguidas pela formação de redes que se estendem por todo o meio líquido resultando em espessamento, que forma um gel.

Um revestimento sol-gel pode ser aplicado a um substrato de metal através de várias técnicas como, por exemplo, por imersão (dip-coating) e por rotação (spin-coating), que são os dois métodos de aplicação mais usados. Mas qualquer que seja

a técnica utilizada, após a aplicação do revestimento, há uma substancial contração de volume e acúmulo de tensão interna devido à grande quantidade de evaporação de solventes e água. Existe grande possibilidade de formação de trincas e rachaduras devido ao estresse interno. Normalmente, a cura e o tratamento térmico dos revestimentos sol-gel variam substancialmente, dependendo das diferentes microestruturas, exigência de qualidade e aplicação prática.¹⁰⁰

O método sol-gel tem muitos aspectos vantajosos, incluindo baixo custo, fácil preparação, boa homogeneidade, baixa temperatura de síntese e alta pureza do produto. A película de sol-gel na liga de magnésio deve ser livre de defeitos e aderente, a fim de fornecer proteção suficiente contra corrosão.¹⁰¹

Os revestimentos sol-gel são geralmente porosos e quebradiços devido à rápida evaporação da água residual e do solvente durante o processo de tratamento térmico. A aplicação de filmes sol-gel de sílica livres de defeitos nos substratos à base de magnésio ainda enfrenta outro desafio. A corrosão da liga de magnésio em contato com a solução sol-gel causa a geração de pequenas, mas numerosas, bolhas de gás hidrogênio que levam à formação de defeitos indesejáveis. A aplicação de revestimentos sol-gel multicamadas tem sido sugerida por vários pesquisadores para superar os problemas mencionados. No revestimento sol-gel multicamada, a primeira camada de sílica fornece uma superfície quimicamente neutra para aplicação da segunda camada de sol-gel e as camadas seguintes fornecem o espessamento do revestimento.¹⁰²

Uma das vantagens de utilização de um revestimento polimérico, em comparação com outros revestimentos, é que estes polímeros absorvíveis podem isolar a solução e o substrato de forma eficaz, protegendo o substrato ou o revestimento.⁸⁹ Bumgardner et al. demonstraram que a quitosana promoveu maior adsorção de albumina e fibronectina, aumentando a adesão de células embrionárias, comparado ao grupo controle, em um estudo com titânio.¹⁰³

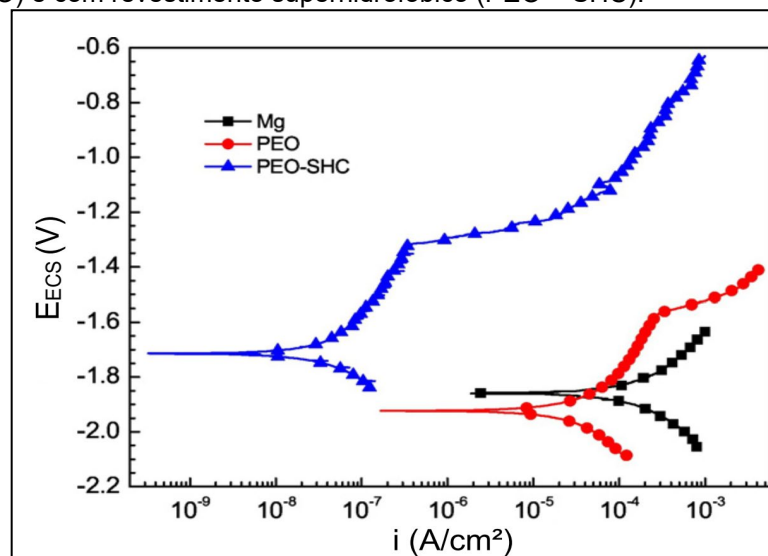
Hahn et al. (2011) avaliaram revestir uma liga de magnésio AZ31 com um compósito quitosana e hidroxiapatita (HA) através de deposição por aerosol. Concluíram que os recobrimentos possuíam alta adesividade além de melhor resistência à corrosão que o substrato, apresentando uma ordem de grandeza menor na corrente de corrosão (i_{corr}), avaliado por polarização potenciodinâmica.¹⁰⁴

Sistemas híbridos (orgânico-inorgânico) compostos de quitosana e organosilanos têm sido apontados como sistemas candidatos a aplicações biomédicas devido a quitosana ser biodegradável, biocompatível, não-tóxica¹⁰⁵, e ainda, estimula a proliferação celular e expressão gênica^{106,107}. Shirosaki et al. reportaram que seus filmes híbridos derivados de quitosana e GPTMS apresentaram excelentes níveis de biocompatibilidade com células MG63.¹⁰⁸

Atualmente, estudos sobre revestimentos com quitosana estão chamando a atenção de pesquisadores como um componente prospectivo para suportes híbridos (*scaffolds*). O glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) é utilizado para funcionalização de quitosana via síntese sol-gel.¹⁰⁹

Outros processos para aplicação de filmes também estão sendo estudados. Zhang et al. (2017) analisaram a aplicação de um revestimento super-hidrofóbico (SHC), com estearato de cálcio, sobre um revestimento obtido por PEO em uma amostra de magnésio puro. Concluíram que a aplicação de estearato de cálcio diminuiu significativamente a corrente de corrosão da amostra em relação as amostras com revestimento PEO e amostras sem revestimento (Figura 13). Também concluíram que o revestimento SHC aumenta a diferenciação de osteoblastos podendo ser um material interessante para aplicações onde é necessária uma rápida regeneração óssea.¹¹⁰

Figura 13: Curvas de polarização de amostras de magnésio sem revestimento (Mg), com revestimento (PEO) e com revestimento superhidrofóbico (PEO + SHC).



Fonte: Zhang Y. et al. (2017).

3.10. CITOTOXICIDADE

Apesar do imenso potencial das ligas biodegradáveis de magnésio, a rápida degradação dos implantes biomédicos à base de Mg no ambiente fisiológico, antes da completa regeneração do tecido ósseo, impõem severas limitações em muitas aplicações clínicas. Conseqüentemente, extensos estudos *in vitro* foram realizados para investigar o desempenho dos materiais e compreender os mecanismos associados.¹¹¹

Os testes *in vitro* de Mg são classificados em duas grandes categorias, relacionados a: (1) resistência à biocorrosão (ou comportamento de biodegradação) ou (2) toxicidade/interação com organismos biológicos. Claramente, o último em muitos casos está relacionado ao primeiro, uma vez que a rápida degradação pode levar a toxicidade e outras reações biológicas negativas. A toxicidade é quase sempre avaliada na presença de células, enquanto que os ensaios de corrosão não possuem esse requisito.¹¹²

Na engenharia biomédica, fatores como a biocompatibilidade e a taxa de degradação são cruciais no desenvolvimento de um implante. Os materiais ou fluidos liberados não poderão ser tóxicos ao organismo e a biocompatibilidade deverá ser avaliada. A avaliação da biocompatibilidade é, tipicamente, feita de duas maneiras: por contato direto e por contato indireto. No contato direto as células são colocadas diretamente sobre o material a ser analisado. No contato indireto, primeiramente as amostras são colocadas em contato com uma solução com diferentes tempos de duração e após, uma determinada quantidade desta solução é extraída e colocada em contato com as células.¹¹¹

De modo geral, os testes de biocompatibilidade *in vivo* estão definidos nas séries da Norma ISO 10993, incluindo o teste de citotoxicidade (ISO 10993-5:2009). O termo citotoxicidade refere-se ao efeito tóxico que o material poderá causar na célula, comprometendo o nível de atividade celular e podendo levar à morte das células. A citotoxicidade é quantificada como o decaimento na atividade metabólica das células expostas ao extrato da solução (método indireto) que continha a amostra ou em contato com a amostra (método direto), em comparação a um controle.¹¹³

Os testes de citotoxicidade *in vitro* foram projetados sem considerar a liberação de íons degradáveis dos biometais implantados via circulação corporal *in vivo*, e isso pode causar discrepância de estudos *in vitro* e *in vivo*. O passo crítico

que influencia os resultados dos testes de citotoxicidade é a preparação de extratos dos implantes. Metais inertes e polímeros apresentam alta estabilidade em soluções, no entanto, metais à base de Mg podem reagir com a água imediatamente e liberar íons Mg, acompanhados de maior valor de pH e osmolaridade no meio circundante. Portanto, modificar os protocolos atuais para testes de citotoxicidade para implantes biodegradáveis à base de Mg é fundamental para a pesquisa e desenvolvimento de biometais inovadores para aplicações biomédicas. A fim de reduzir a dose acumulada de Mg nos extratos para coincidir com os achados *in vivo*, a diluição direta dos extratos é uma abordagem possível.¹¹⁴

Scheideler et al.¹¹⁵ desenvolveram um teste de citotoxicidade modificado, simulando as condições *in vivo* pelo uso de soro bovino como veículo de extração, em vez do meio de cultura de células DMEM, utilizado rotineiramente nos testes de citotoxicidade padrão (ISO10993-5). O teste de extração modificado foi aplicado em oito ligas experimentais de Mg. A citotoxicidade foi avaliada por inibição da atividade metabólica celular. Quando a extração das amostras foi realizada no soro, a atividade metabólica foi significativamente maior para seis das oito ligas. Isto resultou em uma classificação de citotoxicidade completamente diferente dos materiais testados quando a extração em soro bovino foi utilizada. Concluíram que este sistema de teste tenha o potencial de aumentar a previsibilidade do comportamento de corrosão *in vivo* e a biocompatibilidade de materiais à base de Mg para dispositivos médicos biodegradáveis.

Fischer et al.¹¹⁶ recomendaram a diluição em 10 vezes do extrato das amostras de Mg do que o previsto pelas normas ISO 10993. Assim, pode-se obter resultados *in vitro* confiáveis para classificações de citotoxicidade de materiais degradáveis.

4. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, AO DESGASTE E TRIBOCORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO ZK30 E ZK60

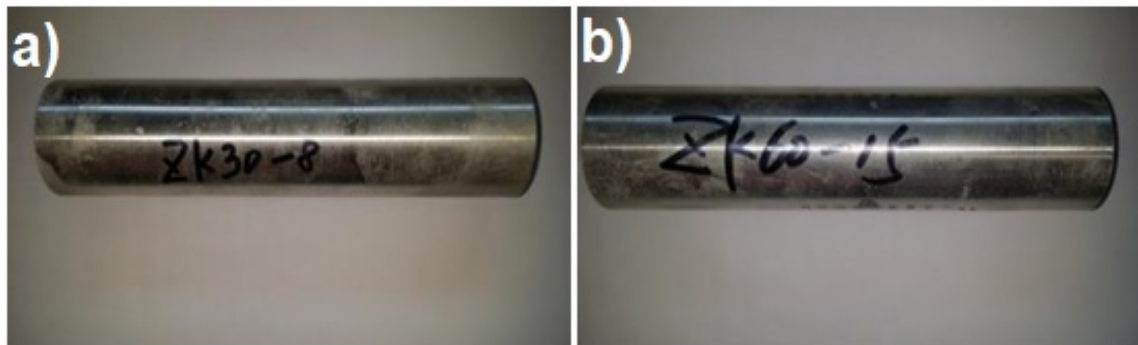
Esta etapa do trabalho tem por objetivo selecionar entre a liga ZK30 e a liga ZK60, aquela com melhor comportamento eletroquímico, resistência ao desgaste e tribocorrosão, a fim de determinar a melhor liga para a continuidade dos estudos.

Para atingir o objetivo desta etapa, no primeiro momento, foram feitas caracterizações da composição e microestrutura das ligas. Após, foram feitas análises de resistência à corrosão, resistência ao desgaste a seco e resistência a tribocorrosão em eletrólitos utilizados na literatura para simular o ambiente fisiológico humano.

4.1. MATERIAIS

As amostras utilizadas neste estudo foram retiradas de tarugos cilíndricos das ligas ZK30 e ZK60, com aproximadamente 200mm de comprimento e 48mm de diâmetro, fornecidas pelo Departamento de Engenharia Biomecânica da Universidade Tecnologia de Delft, Holanda (Figura 14).

Figura 14: Amostras como recebidas ZK30 (a) e ZK60 (b) - tarugo com 200mm de comprimento por 48mm de diâmetro.



As amostras foram cortadas, primeiramente, em formato de discos, em um torno mecânico, com espessura de aproximadamente 3 mm e, foram novamente cortadas com serra manual em diferentes tamanhos, necessários às diferentes análises. Todas as amostras passaram por um lixamento com lixa de carbetto de silício à base d'água, polimento com pasta de diamante de 1 μ m, limpeza em banho ultrassônico com acetona, enxágue com água deionizada e secagem com jato de ar frio.

A densidade do material foi calculada através da relação massa/volume, através da pesagem em balança analítica e cálculo de volume através de medidas feitas com paquímetro centesimal. A liga ZK30 apresentou uma densidade de $1,78 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02$ enquanto que a liga ZK60 apresentou uma densidade de $1,84 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02$. As ligas foram analisadas quanto à composição química pela técnica de fluorescência de raios X em equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Niton XL3t.

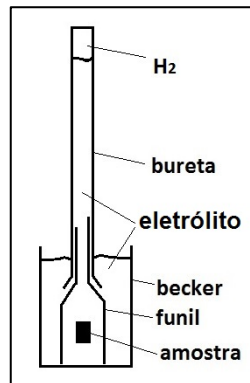
A análise da microestrutura foi feita em microscópio ótico da marca Olympus, modelo Olympus CX31. O equipamento utilizado para Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) foi um MEV/EDS da marca Zeiss EVO MA10, microscópio de varredura convencional de filamento de tungstênio com tensão de operação de 10kV.

As superfícies das amostras e trilhas de desgaste foram analisadas em interferômetro ótico da marca Bruker e software para tratamento das imagens Vision64.

Para os ensaios eletroquímicos, as amostras com área de aproximadamente 1 cm^2 , foram colocadas em célula eletroquímica composta de três eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e um contra eletrodo que consistia em uma placa de platina com, aproximadamente, 4 cm^2 de área exposta. O potenciostato utilizado foi o PGSTAT302N da Autolab. Os eletrólitos utilizados nos ensaios eletroquímicos foram a Solução Hanks e Solução Kokubo. Todos os reagentes químicos utilizados nas análises possuem composição P.A.. Para medida do pH e condutividade das soluções foi utilizado um pHmetro/condutímetro da marca Sanxin, modelo MP521.

Os ensaios de perda de massa por imersão e liberação de hidrogênio foram conduzidos em estufa, com temperatura controlada de $36,5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. O hidrogênio gasoso foi aprisionado em uma bureta, conforme a Figura 15.

Figura 15: Esquema para captura de hidrogênio composto de becker com solução, funil, bureta graduada e amostra.

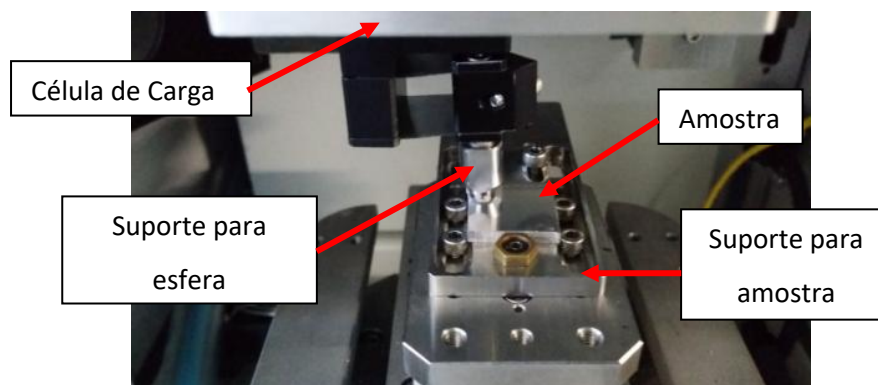


Fonte: autor.

As análises por SVET foram feitas no Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, Portugal. O sistema foi desenvolvido pela Applied Electronics Inc. (EUA) e controlado pelo programa ASET 2.00 desenvolvido pela Sciencewares (EUA). O microeletrodo SVET foi preparado a partir de microeletrodos de platina-irídio isolados por polímero, produzidos pela Microprobes Inc. (EUA). As resistividades das soluções foram medidas em condutivímetro da marca SANXIN, modelo MP2021 em temperatura de $36,5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Foi montado um sistema de aquecimento da célula que mantinha o eletrólito a $36,5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante a varredura.

Os ensaios de desgaste e tribocorrosão foram feitos em Tribômetro da MARCA CETR, boll-on-plate. O contra-corpo utilizado foi uma esfera de zircônia estabilizada com ítria, com 4,7 mm de diâmetro. A Figura 16 apresenta o equipamento utilizado para o ensaio de desgaste. A amostra utilizada possuía um tamanho de 2cm X 2cm e espessura de 3mm. Para o ensaio de tribocorrosão foi acoplada célula com temperatura controlada do eletrólito.

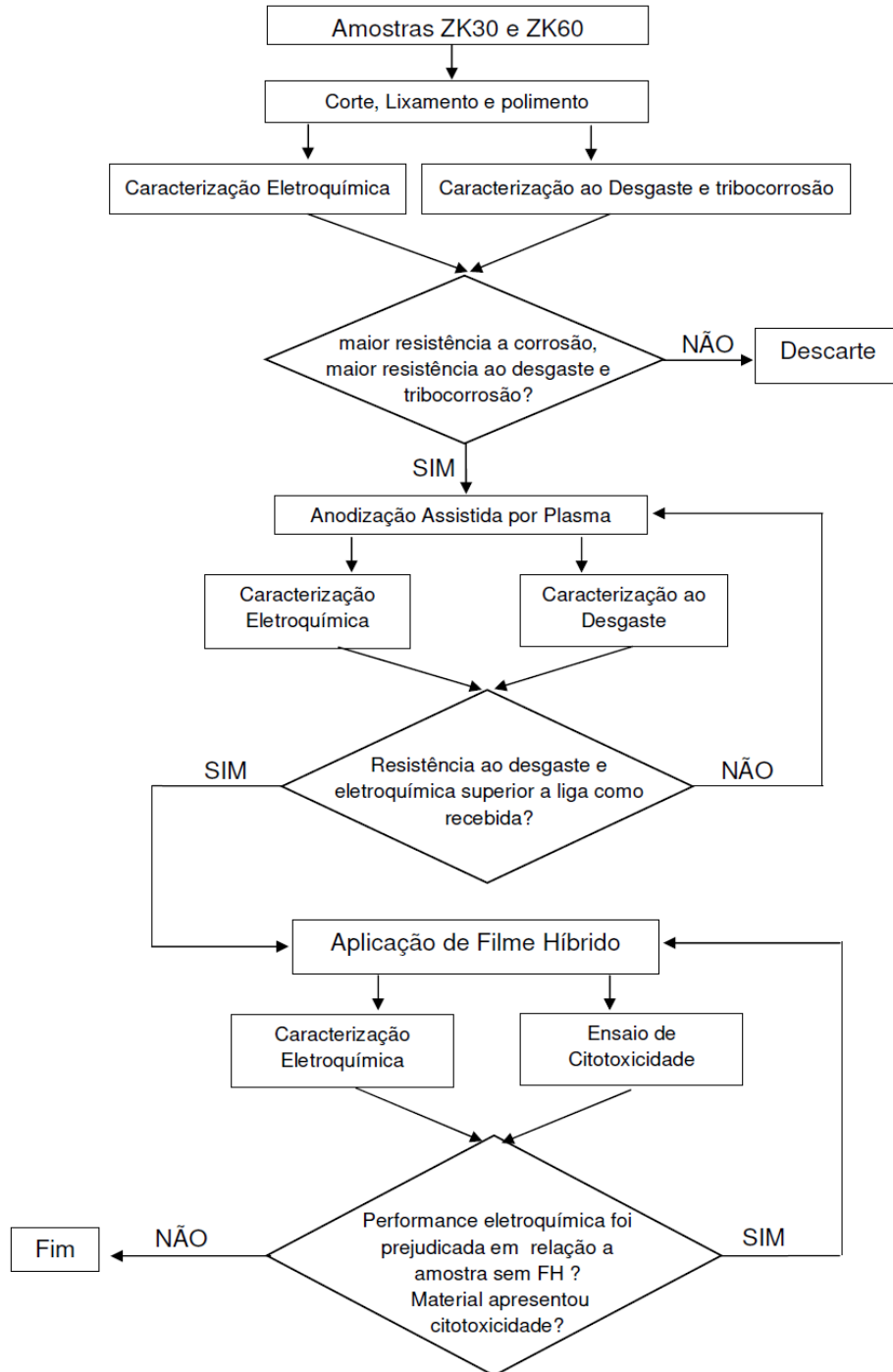
Figura 16: Esquema de montagem da amostra para ensaio de desgaste a seco.



4.2. MÉTODOS

Para melhor compreensão do processo, a Figura 17 apresenta um fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho.

Figura 17: Fluxograma da etapas desenvolvidas.



4.2.1. Análise da composição química do substrato metálico

As ligas de magnésio ZK30 e ZK60 foram preparadas a partir de ligas de Mg (99,95%) alta pureza, Zn (99,9%) e Mg-30Zr (% em peso). As matérias-primas foram fundidas, em um forno de resistência elétrica, sob atmosfera controlada com gás inerte e vazadas em coquilha aquecida à 200°C. Após a solidificação, as hastes foram cortadas dos lingotes e uma camada superficial foi usinada de forma a atingir um diâmetro de 48 mm e um comprimento de 200 mm

Para análise da composição química do substrato metálico, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício 320, 600, 1200, 2400 e 4000, polidas com pasta de diamante 1µm, limpas com acetona em banho ultrassônico por 10 minutos, enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar frio. Após, foram analisadas quanto à composição química pela técnica de fluorescência de raios X.

4.2.2. Análise por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Para a revelação da microestrutura, as amostras foram preparadas conforme informado no item anterior e submetidas a ataque químico em solução de 1g ácido oxálico, 1 ml de ácido acético (98% P.A.), 1 ml de ácido nítrico (53% P.A.) e 98ml de água destilada⁷¹. As amostras foram submergidas por aproximadamente 1 minuto na solução de ataque e depois foram enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar frio. Posteriormente foram obtidas imagens por microscopia ótica e por MEV/EDS.

4.2.3. Análise por interferometria ótica

As superfícies das amostras e trilhas de desgaste foram analisadas em interferômetro ótico da marca Brucker e software para tratamento das imagens Vision64. A área de análise possui 1,259mm x 0,94mm com uma lente de aumento de 5X e velocidade de varredura de 1X com 3 repetições das medidas.

4.2.4. Curvas de polarização potenciostáticas e monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

Os seguintes parâmetros foram utilizados para a medição das curvas de polarização e potencial de circuito aberto:

- intervalo de varredura: -100 à +800 mV em relação ao OCP;
- Velocidade de varredura do potencial: 1mV/s ^{117,118}
- Temperatura do eletrólito: 36,5 °C ± 0,5°C
- Eletrólitos: Solução Hanks e Solução Kokubo;
- pH das soluções: 7,4
- Volume da célula: 150 ml
- Eletrodo de referência: Ag/AgCl saturado

A Tabela 3 apresenta as composições das Soluções Hanks e Kokubo¹¹⁹. A composição da Solução Hanks está de acordo com a tabela X2.3 da Norma ASTM F2129-15¹²⁰.

Tabela 3: Composição das soluções Hanks e Kokubo.

Reagente	Solução Hanks (g/l)	Solução Kokubo (g/l)
NaCl	8,0	8,035
CaCl ₂	0,14	0,292
KCl	0,40	0,225
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,10	0,311
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,10	---
NaHCO ₃	0,35	0,355
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	0,12	---
KH ₂ PO ₄	0,06	---
Vermelho de Fenol	0,02	---
Glicose	1,00	---
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	---	0,231
HCl 1M	---	39 ml + (0-5ml)
Na ₂ SO ₄	---	0,072
TRIS	---	6,118

Fonte: Kokubo (2006)¹¹⁹ e ASTM F2129-15¹²⁰.

Para o monitoramento da medida do potencial de circuito aberto (OCP) as amostras foram imersas em cada eletrólito. As medições foram feitas em relação ao eletrodo de Ag/AgCl saturado nas duas horas iniciais e após, a cada 24 horas por 10 dias. O ensaio foi conduzido em estufa à 36,5°C ± 0,5°C. O volume do eletrólito foi de aproximadamente 400ml, sendo trocado a cada 24 horas.

4.2.5. Avaliação da perda de massa por imersão

As amostras foram submetidas a ensaio de imersão por 10 dias nas soluções Hanks e Kokubo. O método de preparação da superfície foi o mesmo utilizado para os demais ensaios. Os frascos contendo os eletrólitos e as amostras permaneceram em estufa com temperatura controlada de $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

As amostras foram limpas, secas com jato de ar frio, pesadas em balança analítica e posteriormente imergidas em um *becker* com cada tipo de eletrólito a $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Para que a amostra não entrasse em contato com alguma superfície, a mesma foi pendurada através de um fio de nylon. A massa das amostras ficaram em torno de 2g e a área exposta media aproximadamente 10 cm^2 . A quantidade de eletrólito utilizada foi de 400ml.

Os ensaios foram conduzidos em triplicata de amostras e a cada 24 horas, as amostras foram retiradas do eletrólito e imersas em uma solução para remover os óxidos da superfície ($200\text{ g.L}^{-1}\text{ CrO}_3 + 10\text{ g.L}^{-1}\text{ AgNO}_3$)⁶⁴. Após, foram secas com jato de ar frio e pesadas em balança analítica. O eletrólito também foi trocado a cada 24 horas e o pH foi medido antes da troca de solução.

4.2.6. Monitoramento da liberação de hidrogênio

O ensaio de liberação de hidrogênio foi feito em estufa com temperatura controlada de $36,5^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e as amostras permaneceram imersas nas soluções Hanks e Kokubo por 96 horas, com volume de eletrólito de 400ml. Não houve troca do eletrólito, apenas reposição do mesmo.

4.2.7. Técnica de varredura por eletrodo vibratório – SVET

As varreduras por SVET foram feitas à $100\mu\text{m}$ da superfície com sentido de vibração do microeletrodo em duas direções, uma paralela (eixo x) e outra normal (eixo z) à superfície da amostra. As frequências x e z foram de 115 Hz e 69 Hz, respectivamente, e a amplitude de ambas as vibrações foi de $10\mu\text{m}$. O tempo de medida em cada ponto de análise foi de 0,2 segundos em um mapa de 50×50 pontos. Não foi possível utilizar a solução Kokubo devido à uma significativa formação de bolhas de hidrogênio na superfície. Estas bolhas acabam por causar

erros de medição, não sendo possível obter o mapa de corrente. Foi utilizada então, uma solução de NaCl 0,005M para fins de comparação.

As medições foram feitas, após imersão, em tempos de 20 minutos, 4 horas e 24 horas em solução Hanks e NaCl 0,005M. A Tabela 4 apresenta a condutividade dos eletrólitos utilizados na varredura por SVET.

Tabela 4: Condutividade dos eletrólitos utilizados na análise por SVET.

Eletrólito	Condutividade (T=36,5°C)	pH (T = 36,5° C)
Hanks	15,5 mS	7,40
NaCl 0,005M	618 µS	5,19

4.2.8. Comportamento ao desgaste a seco

As amostras foram submetidas a ensaios de desgaste a seco com o objetivo de verificar as relações entre força aplicada, frequência de oscilação e volume de material desgastado. As forças utilizadas foram 2N, 3N, 5N, e 8N, a frequência de oscilação de 1Hz e o comprimento da trilha de 2 mm (deslizamento) e 200 µm (fricção). O coeficiente de atrito de cada amostra também foi determinado.

4.2.9. Tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram conduzidos no mesmo equipamento utilizado para o desgaste a seco, porém, com acoplamento de célula para acondicionamento do eletrólito e com temperatura controlada de $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$. O eletrólito utilizado para o ensaio de tribocorrosão foi a solução Kokubo, por ser mais agressiva que a solução Hanks, ela pode destacar o efeito da corrosão juntamente com o desgaste. A presença de TRIS e HCl aumentam o consumo de OH^- gerado na dissolução do Mg, promovendo um deslocamento da reação e a formação de Mg^{+2} .¹²¹ Os parâmetros utilizados no ensaio de tribocorrosão por deslizamento (*sliding*) foram: força aplicada de 8N, frequência de oscilação de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm, tempo de desgaste de 10 minutos e temperatura do eletrólito de $36,5^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. O contracorpo consistiu de uma esfera de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro de 4,56 mm.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química das amostras das ligas de Mg, ZK30 e ZK60, está apresentada na Tabela 5. Os percentuais dos elementos estão de acordo da norma ASTM B93.³⁹

Tabela 5: Análise da composição química das amostras ZK30 e ZK60 por Fluorescência de raios X.

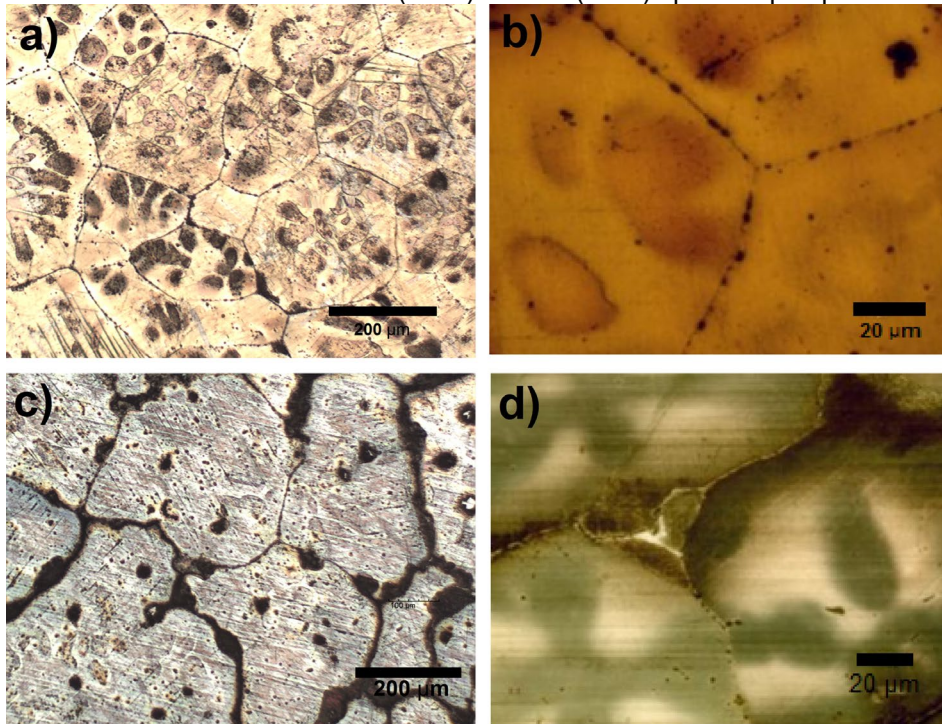
Amostra	Zr	Zn	Mg_{bal}
ZK30	0,36 ± 0,01	3,5 ± 0,08	95,7
ZK60	0,41 ± 0,01	6,28 ± 0,13	93,17

A Figura 18 apresenta as microestruturas das amostras ZK30 (Figura 18a e b) e ZK60 (Figura 18c e d) após o ataque metalográfico. A amostra ZK60 apresentou um diâmetro médio do grão maior que a amostra ZK30. O diâmetro médio do grão encontrado para a amostra ZK30 foi de $222 \pm 72 \mu\text{m}$ e o diâmetro médio do grão para a amostra ZK60 foi de $325 \pm 165 \mu\text{m}$, portanto, significativamente maior que o tamanho de grão da liga ZK30. Verifica-se, também, uma maior variação de tamanho de grão na amostra ZK60, isto é, uma não homogeneidade no tamanho dos grãos.

Junxiu Chen et al. estudaram a influência de diferentes tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga ZK60. Verificaram que o tratamento térmico com envelhecimento artificial (T5) diminuiu significativamente o tamanho do grão da amostra tratada termicamente em relação à amostra não-tratada e apresentou, também, um aumento na resistência mecânica e na resistência à corrosão da liga.¹²²

Conforme diagrama de fases Mg-Zn, para estas ligas, espera-se a formação de uma fase intermetálica de Mg-Zn. Esta formação de intermetálico é mais evidente no contorno de grão da amostra ZK60, como mostra a (Figura 18d) pois a mesma possui uma quantidade maior de Zinco.

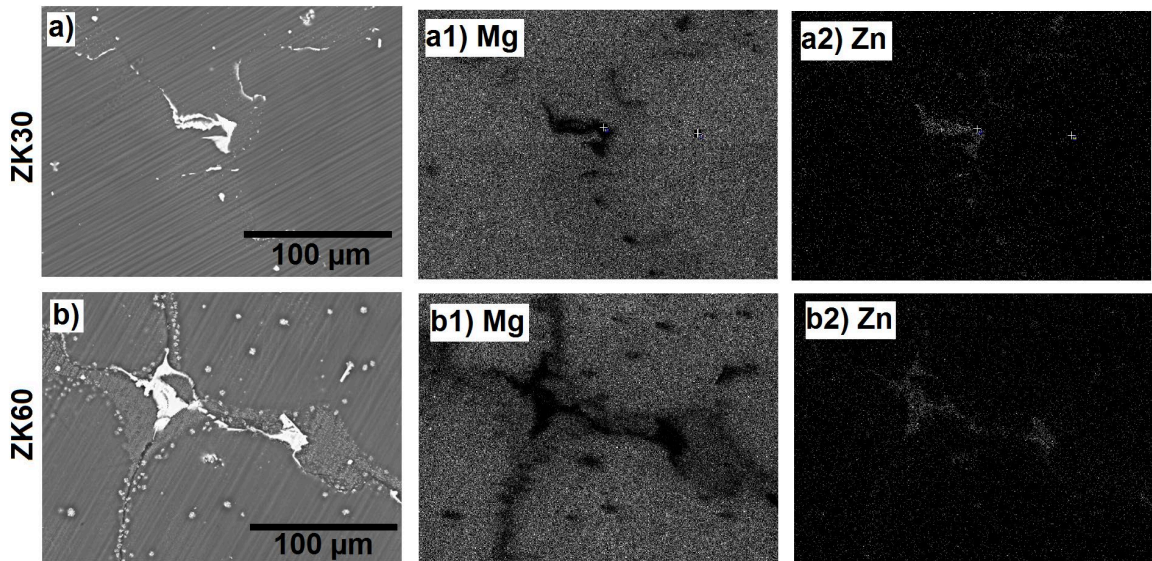
Figura 18: Microestrutura da amostra ZK30 (a e b) e ZK60 (c e d) após ataque químico.



Ahmadkhaniha et al. estudaram o efeito da modificação microestrutural nas propriedades mecânicas e na resistência à biocorrosão do Mg puro. A modificação da microestrutura se deu através do processo de fricção localizada (FSP) e os resultados mostraram que aumentando o número de passes por FSP houve um significativo refino na microestrutura e um aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão. A melhor combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão foram alcançados após três passes no FSP, aumentando a resistência ao escoamento cerca de seis vezes e a resistência à corrosão também foi melhorada em comparação com a condição as-cast.¹²³

A Figura 19a e Figura 19b apresentam as imagens das superfícies das amostras ZK30 e ZK60, respectivamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Pela análise de mapeamento de área por elemento, verificou-se uma predominância do elemento Mg na matriz (Figura 19a1 e Figura 19b1) e uma predominância do elemento Zn nos contornos de grão (Figura 19a2 e Figura 19b2).

Figura 19: Análise da superfície das amostras ZK30 e ZK60 por MEV/EDS.



O percentual de zinco na liga é importante visto que este elemento influencia diretamente na taxa de corrosão e, por consequência, na liberação de hidrogênio. O zinco pode atuar como um par galvânico com a matriz de Mg. Um aumento na quantidade de zinco significa uma necessidade maior de proteção por parte da matriz de Mg, vindo esta a ser sacrificada em detrimento do zinco presente no contorno de grão. Diferentes processos estão sendo estudados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a taxa de corrosão de ligas Mg-Zn.

Nêmecca et al. estudaram a influência do teor de zinco nas propriedades microestruturais, mecânicas e de corrosão de duas ligas binárias Mg-Zn (Mg-6% em peso de Zn e Mg-12% em peso de Zn) que foram submetidas a tratamento de recozimento seguida de têmpera. As taxas de corrosão das ligas Mg-Zn no estado inicial, avaliadas pelo método de liberação de hidrogênio em solução de NaCl, foram maiores para Mg-12% Zn. Análises feitas por microscopia eletrônica de varredura não revelaram qualquer preferência por propagação de corrosão, em qualquer um dos materiais.¹²⁴

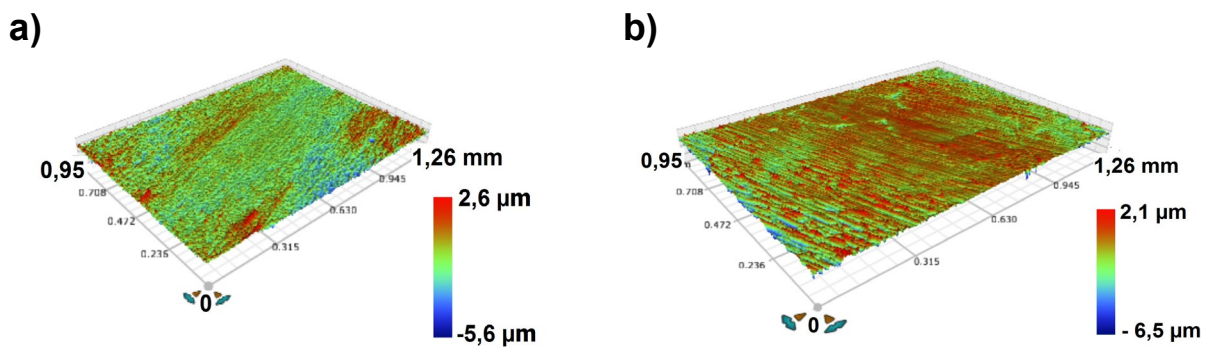
Koç et al. estudaram a influência do teor de zinco (0,5 e 3% em peso) na microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento da corrosão *in vitro*. Verificaram que o aumento do teor de zinco reduziu o tamanho de grão da liga de magnésio-zinco fundida. Os valores da resistência à tração e dureza aumentaram com o aumento do teor de zinco. Os resultados da polarização potenciodinâmica sugeriram que o aumento do teor de zinco de 0,5% para 3% aumentou a resistência

à corrosão em ensaio *in vitro* da liga, o que pode ser atribuído ao efeito combinado do refinamento do tamanho dos grãos e da distribuição do zinco na liga.¹²⁵

Foram feitas análises por interferometria ótica com o objetivo de verificar a rugosidade da superfície após o processo de preparação. Esta etapa é importante para que se possa manter um padrão de rugosidade da superfície para as análises futuras.

A Figura 20a apresenta a imagem da superfície da amostra ZK30 feita por interferometria ótica. A rugosidade média da amostra após o polimento metalográfico foi de $0,21 \pm 0,05 \mu\text{m}$. A análise por interferometria ótica da amostra ZK60 (Figura 20b) apresentou uma rugosidade média da superfície de $0,24 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Os valores de rugosidade de ambas as amostras ficaram próximas uma da outra, indicando uma reprodutibilidade na preparação da superfície das amostras.

Figura 20: Imagens das superfícies das amostras (a) ZK30 e (b) ZK60 obtidas por interferometria ótica.



A etapa de preparação da superfície é importante, visto que, a condição da superfície influencia diretamente na taxa de corrosão da amostra.

Walter et al. estudaram a influência da rugosidade superficial no comportamento de passivação e corrosão por pite da liga de magnésio AZ91 em ambiente contendo cloreto utilizando técnicas eletroquímicas. Verificaram que o comportamento de passivação da liga foi afetado pelo aumento da rugosidade superficial. A corrente de corrosão e a tendência a ocorrência de pite na liga também aumentaram com o aumento da rugosidade superficial. Observaram corrosão por pite na amostra com maior rugosidade superficial, enquanto que, na amostra com menor rugosidade superficial não se observou evidências de corrosão por pite. Assim, o estudo sugeriu que a rugosidade da superfície desempenha um papel crítico no comportamento de corrosão da liga.¹²⁶

4.3.1. Comportamento eletroquímico das ligas ZK30 e ZK60

4.3.1.1. Curvas de polarização potenciodinâmicas

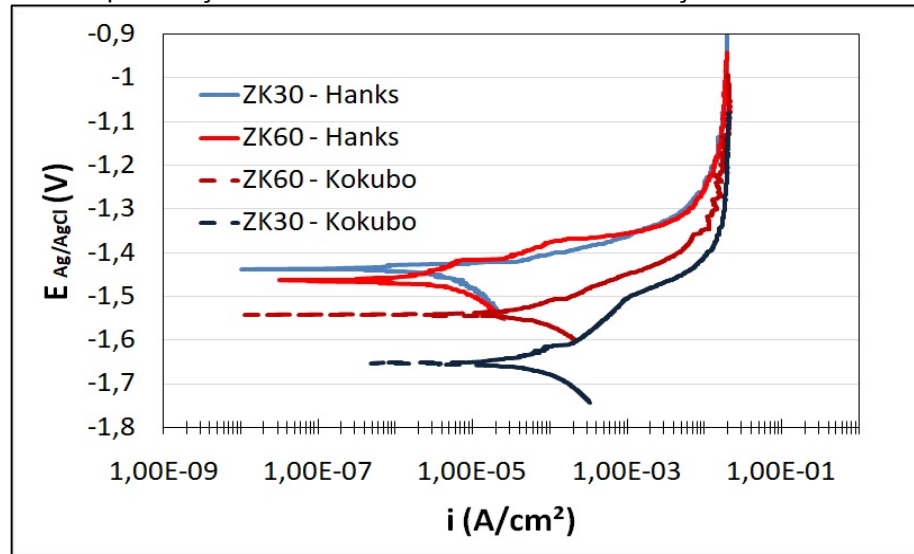
A Figura 21 apresenta as curvas de polarização das amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo. As amostras apresentaram um comportamento semelhantes, porém as amostras imersas em solução Kokubo apresentaram potenciais mais negativos e correntes de corrosão maiores em relação as amostras em solução Hanks. Isto pode estar ligado ao fato da solução Hanks possuir glicose em sua composição e a solução Kokubo possuir o TRIS em sua composição.

Li et al. estudaram, por ensaios *in vitro*, a influência da glicose o do TRIS na taxa de corrosão de uma liga de magnésio AZ31. Verificaram que a presença de até 1 grama de glicose por litro de solução pode reduzir a taxa de corrosão da liga. Observaram que a amostra imersa em solução de 0,9% NaCl com a presença de TRIS apresentou uma maior liberação de hidrogênio em relação a amostra na mesma solução, porém com a presença de glicose.¹¹⁷

Todas as amostras apresentaram uma corrente limite, com formação de produto de corrosão sobre a amostra (Figura 21). Analisando as curvas de polarização não se observa tendência à passivação do material, no intervalo de potencial analisado.

A amostra ZK30 em solução Kokubo apresentou um potencial de corrosão inferior em relação a amostra ZK60 na mesma solução, em torno de 110 mV. Por possuir um teor maior de zinco na amostra ZK60, o potencial misto é menor que o verificado na amostra ZK30. Porém, é possível verificar uma corrente de corrosão ligeiramente maior na amostra ZK60 (Tabela 6).

Figura 21: Curva de polarização das amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo.



A Tabela 6 apresenta as taxas de corrosão para as amostras ZK30 e ZK60, calculadas pelo software NOVA (versão 1.1). Em Solução Kokubo ambas amostras apresentaram uma taxa de corrosão aproximadamente iguais, enquanto que, em solução Hanks esta diferença na taxa de corrosão aumentou significativamente, ficando a ZK60 com taxa de corrosão duas vezes maior que a taxa de corrosão da amostra ZK30.

As amostras apresentaram uma maior taxa de corrosão em eletrólito Kokubo, indicando uma maior agressividade deste eletrólito. Cabe salientar que este método não é conveniente para cálculo de taxa de corrosão mas serve para comparar o comportamento das amostras no meio analisado.

Tabela 6 : Taxa de corrosão das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos com respectivos dados calculados pelo software Nova 1.1.

Amostra/ Eletrólito	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
ZK30 Kokubo	-1,65	1,91E-04	4,2 ± 0,3
ZK30 Hanks	-1,43	1,18E-05	0,26 ± 0,02
ZK60 Kokubo	-1,54	2,33E-04	5,14 ± 0,04
ZK60 Hanks	-1,46	1,61E-05	0,36 ± 0,13

Após polarização as amostras foram analisadas em sua superfície por MEV/EDS. Foram feitas análises da composição química dos produtos de corrosão formados sobre a superfície das amostras (Figura 22).

A superfície da amostra ZK30 após polarização em solução Hanks apresentou produtos de corrosão por toda a superfície onde foram identificados, no espectro de EDS, elementos que estão presentes na solução, tais como, Cálcio e Cloreto (Figura 22a).

Kim et al. avaliaram os efeitos da degradação do Mg através de observações *in vivo* e *in vitro*. Verificaram que um filme de óxido estável composto de P e Ca formou-se na superfície do Mg após 5 dias de imersão em solução EBSS, o que resultou em uma redução significativa da taxa de corrosão. Partículas com comprimento de 1 a 2 μm tornaram-se mais numerosas e cresceram em tamanho, uma espécie de Hapatita, composto de Ca-P, que cresce com o tempo e cobre toda a superfície com óxidos.¹²⁷

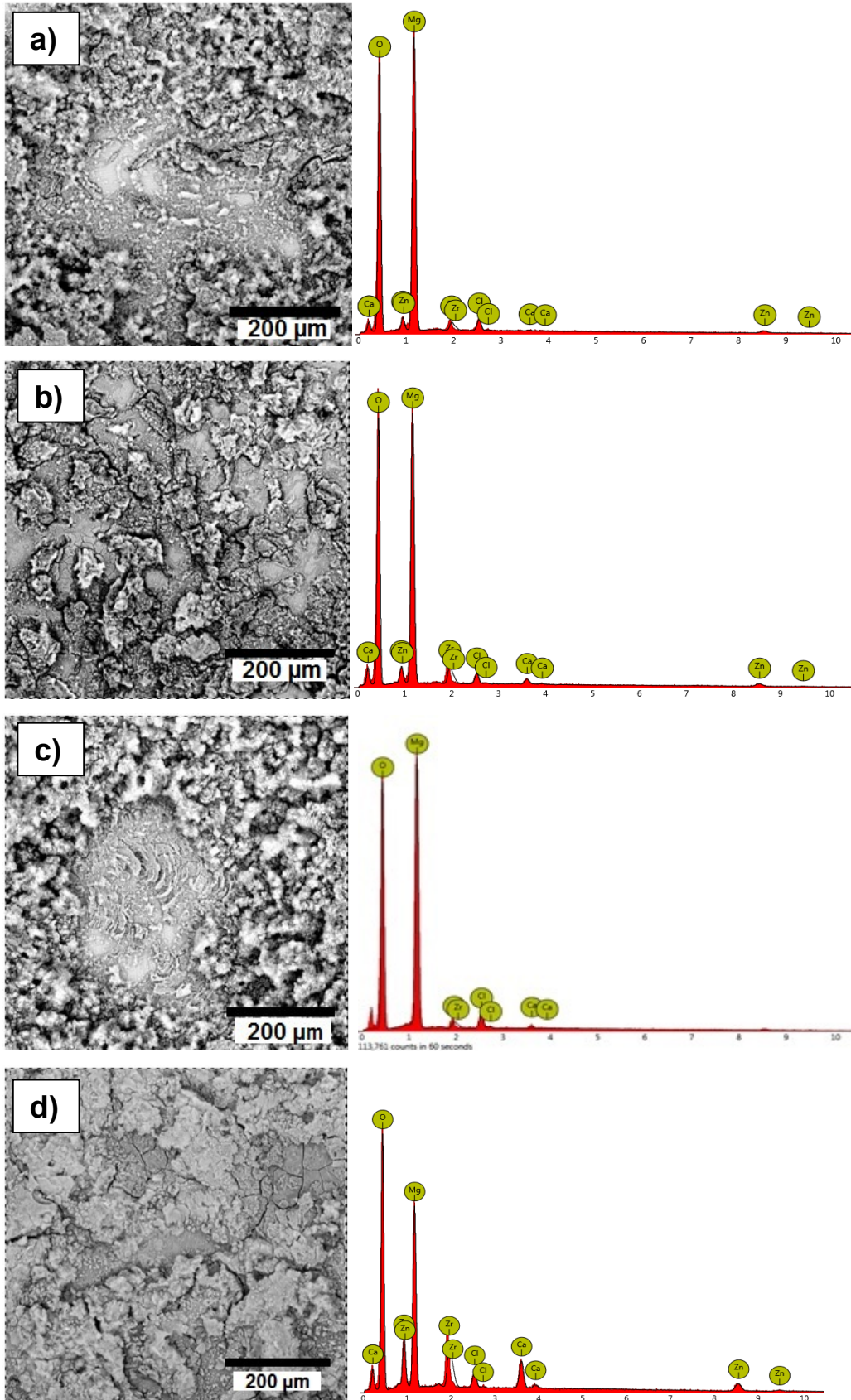
A amostra ZK30 após polarização em solução Kokubo, apresentou produtos de corrosão por toda a superfície e foram identificados elementos presentes no produto de corrosão que fazem parte da composição do eletrólito como cálcio e cloreto (Figura 22b).

A Figura 22c apresenta a superfície da amostra ZK60 após polarização em solução Hanks. É possível verificar a presença de produtos de corrosão e, pelo espectro, a presença dos elementos cálcio e cloreto.

Os produtos de corrosão formados na superfície da amostra ZK60, após polarização em solução Kokubo (Figura 22d) possuem elementos que estão presentes no eletrólito, indicando sua deposição sobre a superfície da amostra.

A composição dos produtos de corrosão depende do tipo de eletrólito utilizado no experimento e dos elementos existentes na liga. Quando a solução Kokubo é utilizada, além de MgO e Mg(OH)_2 , alguns compostos à base de fosfato e carbonato são formados na superfície devido à presença de HPO^{-4} e HCO^{-3} . Os íons cloreto, presentes na solução Kokubo, convertem Mg(OH)_2 em MgCl_2 , resultando na quebra da camada protetora de Mg(OH)_2 , ocorrendo um aumento na taxa de corrosão.¹²⁸

Figura 22: Imagem por MEV da superfície da amostra ZK30 (a,b) e ZK60 (c,d) após polarização em solução Hanks (a e c) e Kokubo (b e d) com seus respectivos espectros de elementos identificados por EDS.



4.3.1.2. Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 23 apresenta a variação do potencial de circuito aberto com o tempo, no período de 10 dias de imersão, para as amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos. A Figura 24 apresenta os dados do início do experimento. Verifica-se que há uma variação no potencial de circuito aberto nas primeiras horas do experimento, porém, com o passar do tempo existe uma tendência de estabilização deste potencial para todas as amostras. Isto pode estar ligado à formação de produtos de corrosão sobre a superfície do metal. Esta camada mantém-se durante o experimento não sendo observada variação brusca do OCP, o que indicaria quebra da camada expondo o metal base.

Figura 23: Potencial de circuito aberto em função de tempo das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos.

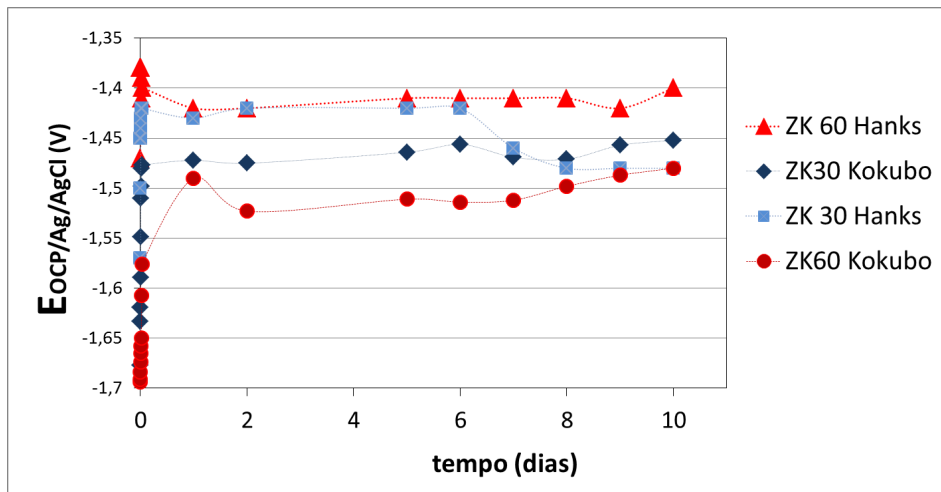
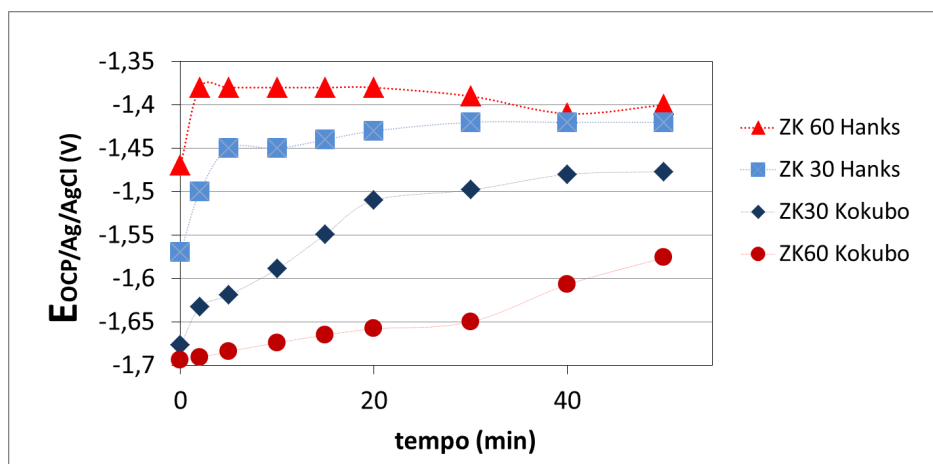


Figura 24: Potencial de circuito aberto nos primeiros 50 minutos de imersão das amostras ZK30 e ZK60 nos diferentes eletrólitos.



Shuyue Liu et al. investigaram o efeito da concentração de glicose no comportamento de corrosão de uma liga de Mg-Ca imersa em solução Hanks. Os resultados indicaram que o potencial de corrosão da liga de cálcio e magnésio diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de glicose e a densidade da corrente de corrosão diminuiu, indicando que a taxa de corrosão foi inibida efetivamente com o aumento da concentração de glicose. Com a evolução do tempo de teste, verificaram que o OCP das amostras permaneceram constantes. A amostra imersa em solução com maior concentração de glicose apresentou um maior OCP e concluíram que os filmes passivos formados na superfície da amostra poderiam proteger o material de uma corrosão adicional.¹²⁹

4.3.1.3. Avaliação da perda de massa por imersão

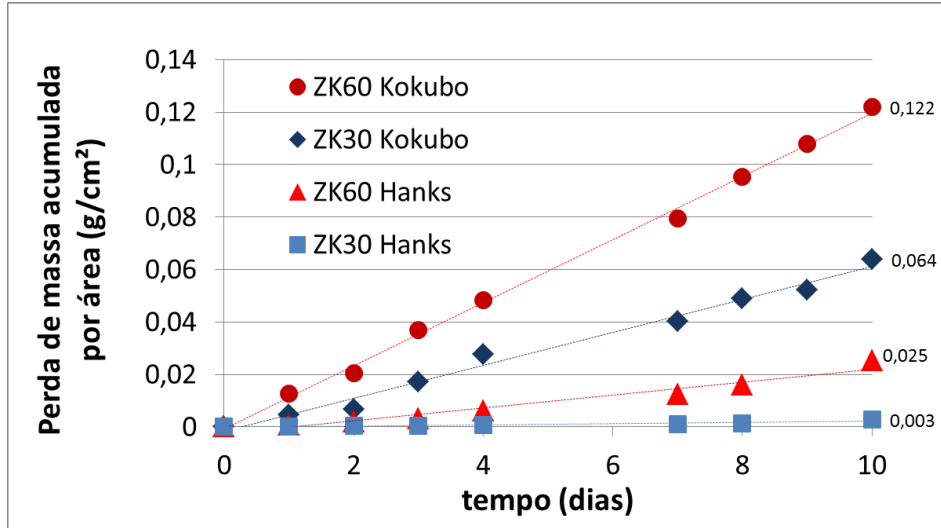
A perda de massa acumulada por área com o tempo, relativo à imersão das amostras ZK30 e ZK60, está apresentada na Figura 25. Os resultados indicam que a amostra ZK60 apresentou uma maior perda de massa em eletrólito Kokubo. A amostra ZK30 apresentou menor perda de massa em eletrólito Hanks, aproximadamente, 20 vezes menor que em eletrólito Kokubo.

Também é possível verificar uma linearidade na perda de massa através das retas de tendência presentes no gráfico. Isto indica que o valor da taxa de corrosão se mantém, basicamente constante, no intervalo de tempo analisado. É importante salientar que há um processo de remoção dos produtos de corrosão e este procedimento é feito diariamente. Através desses dados pode-se estimar a durabilidade de um dispositivo implantado.

Morcillo et al.¹³⁰ estudaram a degradação de ligas de magnésio AZ31 e AZ91 quando expostas a três tipos de meios fisiológicos, por sete dias, a 37 ° C: soluções de Ringer, Hanks e fluido corporal simulado (SBF). De acordo com os resultados obtidos, as ligas de Mg imersas em solução Hanks foram as menos afetadas, fato atribuído a uma maior estabilidade da camada de produtos de corrosão formada neste meio, em comparação com aquelas formadas nas soluções de Ringer e SBF. Além disso, o dano de corrosão foi menor para AZ91 do que para a liga AZ31 em todos os ambientes devido ao seu maior teor de Al. As taxas de perda de massa

calculadas a partir de testes de imersão e métodos eletroquímicos seguiram a mesma tendência para fins de comparação entre ligas.

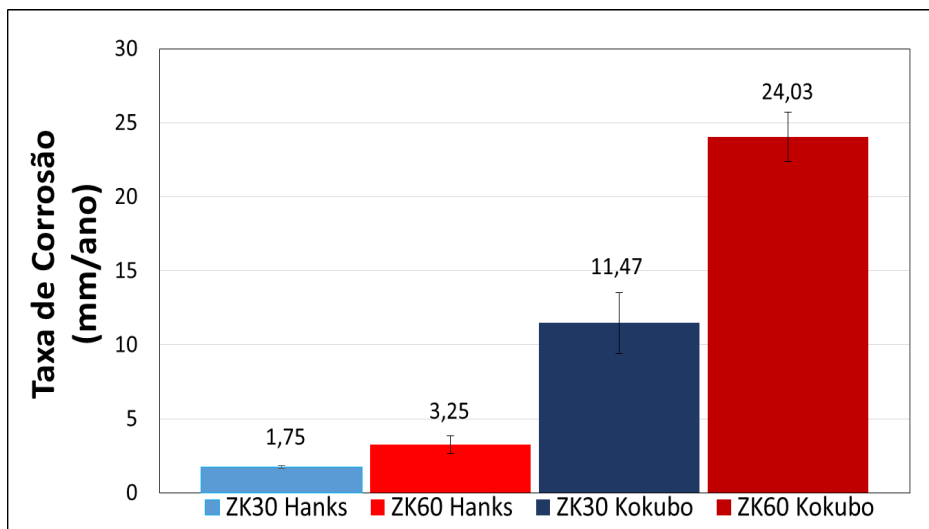
Figura 25: Perda de massa acumulada das amostras ZK30 e ZK60 imersas por 10 dias nos eletrólitos Hanks e Kokubo.



A taxa de corrosão, em milímetros por ano, das amostras ZK30 e ZK60 imersas em solução Hanks e Kokubo é apresentada na Figura 26 e foi calculada a partir da perda de massa por imersão, pelo tempo de 10 dias.

A amostra ZK30 imersa em solução Hanks apresentou a menor taxa de corrosão. A amostra ZK60 apresentou uma maior taxa de corrosão, basicamente 2X mais, quando comparada à amostra ZK30 imersa no mesmo eletrólito.

Figura 26: Taxa de corrosão, em milímetros por ano, das amostras ZK30 e ZK60 calculadas a partir dos valores de perda de massa no intervalo de 10 dias de imersão em eletrólitos Hanks e Kokubo.

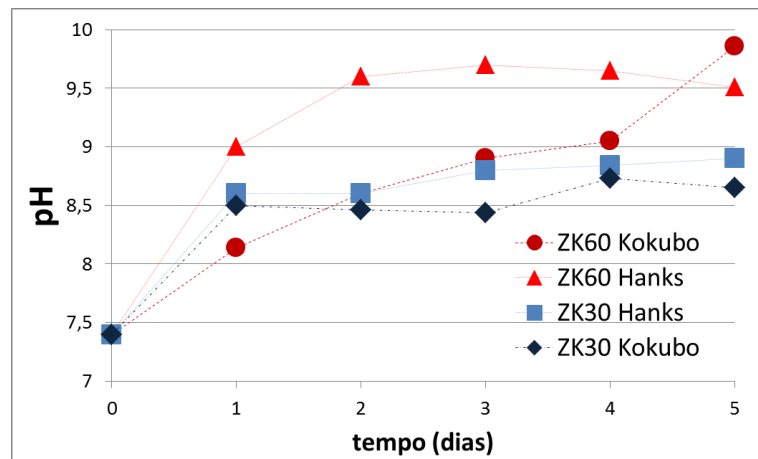


Cabe lembrar que um dispositivo implantado (em forma de placa) estará com as duas faces em contato com o tecido, portanto, a perda de espessura do material será o dobro da taxa de corrosão apresentada. Logo, levando em consideração a taxa de corrosão da amostra ZK30 em solução Hanks, uma placa implantada irá perder 3,5 mm de sua espessura no decorrer de um ano. Isto deverá ser levado em consideração no projeto do dispositivo.

A taxa de degradação de ligas de magnésio têm sido estudada por diversos pesquisadores^{131, 132, 133}. Dingchuan Xue et al. estudaram o comportamento de corrosão e biodegradação do Mg puro e de duas ligas (AZ31 e AZ91D) comparando resultados de testes *in vitro* e *in vivo*. Diferentes taxas de corrosão e mecanismos foram encontrados para o Mg puro, AZ31 e AZ91D imerso em água deionizada, solução SBF e solução PBS a 37°C por 2 semanas. Também mediram a taxa de corrosão em dispositivos implantados no subcutâneo de camundongos por 2 meses. Verificaram que a taxa de corrosão *in vivo* foi menor do que a taxa de corrosão *in vitro*. Não observaram problemas de biocompatibilidade ou anormalidades nos exames de coração, rim, pulmão, pele ou fígado das cobais durante os 2 meses de ensaio.¹³⁴

A variação do pH com o tempo foi monitorada por 5 dias e seus dados estão apresentados na Figura 27. Todas as amostras apresentaram elevação acentuada do pH nas primeiras 24 h. Após 48 h de imersão o pH tende a uma estabilização, ficando entre o pH 8 e 10. Esta elevação do pH está ligada à corrosão do magnésio, liberação de hidrogênio e por consequência, alcalinização local. O magnésio nestes valores de pH encontra-se na zona de corrosão, conforme o diagrama de Pourbaix.

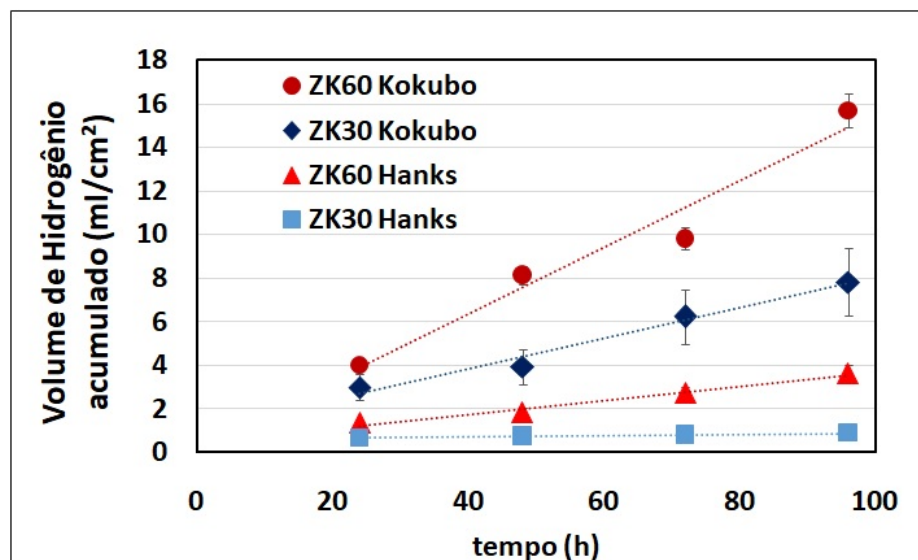
Figura 27: Variação do pH com o tempo de imersão das amostras ZK30 e ZK60 nos eletrólitos Hanks e Kokubo.



4.3.1.4. Monitoramento da liberação de hidrogênio

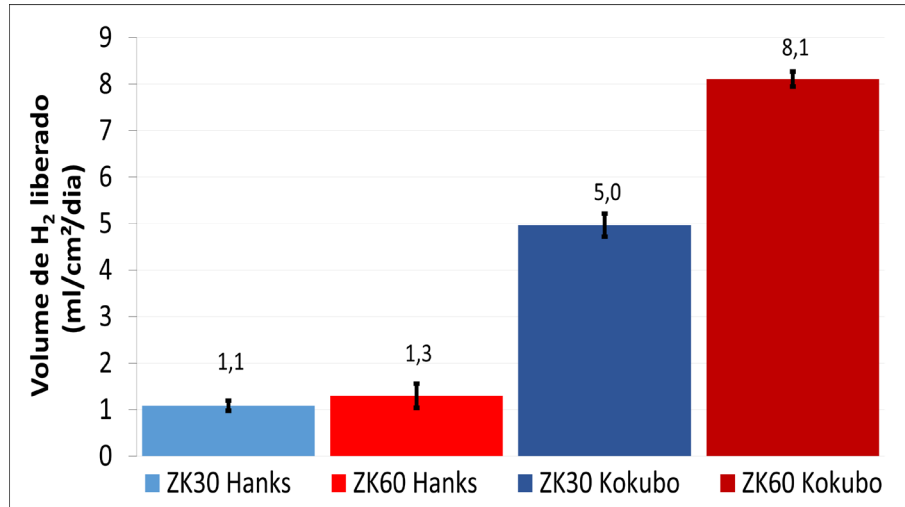
A taxa de liberação de hidrogênio é um dado que pode ser utilizado para o cálculo da perda de massa de Mg. Uma das preocupações no presente trabalho é a quantidade de hidrogênio liberado de forma a causar bolhas no tecido adjacente ao implante. A Figura 28 apresenta o volume acumulado de hidrogênio por área de amostra durante 96 horas de medição nas soluções Hanks e Kokubo. É possível observar, pelas linhas de tendência, que a taxa de liberação é praticamente constante em todo o período do experimento. A amostra ZK30 em solução Hanks apresentou a menor liberação de hidrogênio.

Figura 28: Volume de hidrogênio liberado pelas amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo pelo tempo de 96 horas.



A Figura 29 apresenta o gráfico com a taxa de liberação de hidrogênio por dia das ligas ZK30 e Z60. Esta taxa foi calculada a partir da amostragem de liberação por 96 h. A Amostra Zk30, imersa em solução Hanks, apresentou uma liberação de hidrogênio diária de, aproximadamente, 1,08 ml/cm². Já em solução Kokubo, a amostra apresentou uma taxa de liberação diária de hidrogênio de, aproximadamente, 4,97 ml/cm².

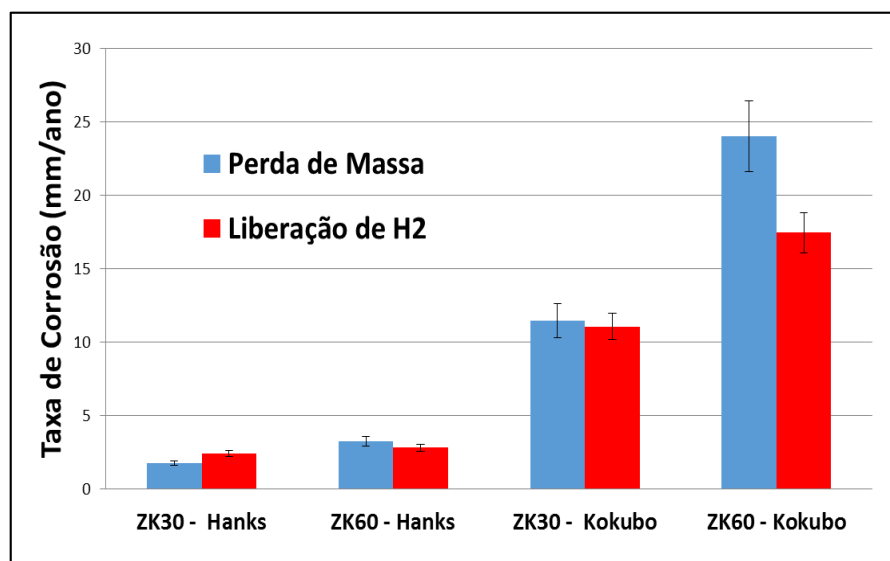
Figura 29: Taxa média de liberação de hidrogênio das ligas ZK30 e ZK60 imersas em solução Hanks e Kokubo.



A liberação de hidrogênio acompanha a dissolução de Mg e também de suas ligas em soluções aquosas e soluções que imitam fluido corpóreo (SBF), sendo que para 1mg de Mg dissolvido haverá, aproximadamente, a liberação de 1ml de H₂.⁶² Logo, pode-se calcular a taxa de corrosão a partir da liberação de hidrogênio.

A Figura 30 apresenta os valores da taxa de corrosão obtida pelas duas técnicas analisadas: perda de massa por imersão e liberação de hidrogênio. Os resultados obtidos ficaram muito próximos um do outro entre as técnicas utilizadas, com exceção da amostra ZK60 imersa em solução Kokubo.

Figura 30: Valores da taxa de corrosão das ligas em diferentes eletrólitos calculadas pelo método de perda de massa por imersão e pela taxa de liberação de hidrogênio.



A diferença de valores entre uma técnica e outra pode estar ligada ao fato de que na limpeza diária das amostras, utilizada na técnica por perda de massa, há a remoção do produto de corrosão formado e isto pode acelerar o processo de degradação. Na técnica de cálculo de perda de massa por liberação de hidrogênio, não ocorre a limpeza destes produtos de corrosão e esta camada permanece até o fim do experimento, podendo agir como uma barreira à corrosão.

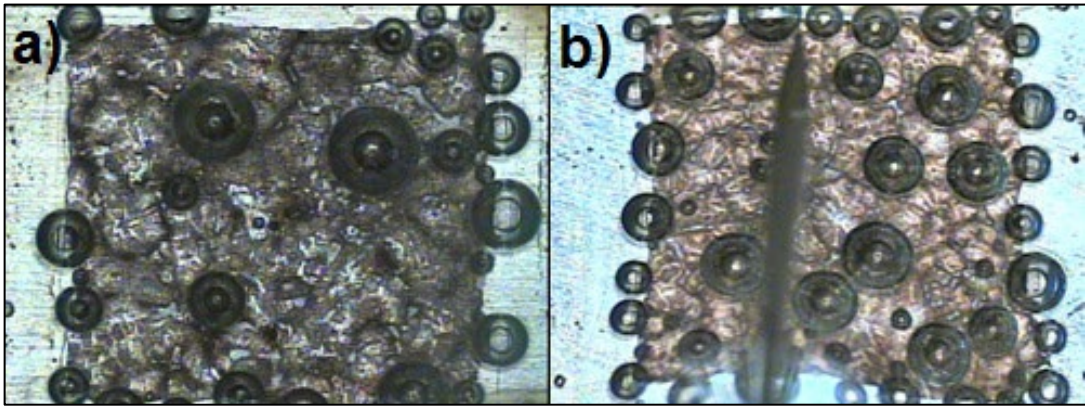
Kim et al. avaliaram os efeitos da degradação do Mg e a formação de gás hidrogênio através de observações *in vivo* e *in vitro*. Verificaram um crescimento muito rápido na taxa de liberação de Hidrogênio durante os primeiros dias e em seguida um decaimento devido à formação de uma camada de óxido. Observaram que a formação de H₂ possui um comportamento diferente *in vivo* e *in vitro*. A formação dos produtos de corrosão *in vivo* foi menor que a observada *in vitro* devido a absorção dos produtos de corrosão pelo organismo. A taxa de corrosão é reduzida devido aos produtos de corrosão formados e a liberação de hidrogênio também diminui de modo que o H₂ é gradualmente absorvido pelo organismo. Observaram ainda, que houve um aumento da taxa de liberação de H₂ após 25 dias da realização do implante, devido à quebra da camada de óxidos formados, porém, logo houve redução desta taxa devido à formação de novos óxidos.¹²⁷

4.3.1.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

A solução Kokubo, umas das soluções que seria utilizada no estudo nesta técnica, apresentou-se muito agressiva com grande liberação de hidrogênio (Figura 31). Este comportamento influencia diretamente na medida feita pela sonda, visto que, ao tocar nas bolhas de hidrogênio, a sonda não consegue efetuar a leitura corretamente. Por este motivo descartou-se a utilização desta solução para as medidas de SVET.

Foram feitas análises com solução NaCl 0,005 M visto que esta solução é pouco condutora e favorece a obtenção dos mapas de corrente. Logo, foram considerados apenas os resultados obtidos nas soluções Hanks e NaCl 0,005M.

Figura 31: Liberação de hidrogênio das ligas ZK30 (a) e ZK60 (b) imersas em solução Kokubo.



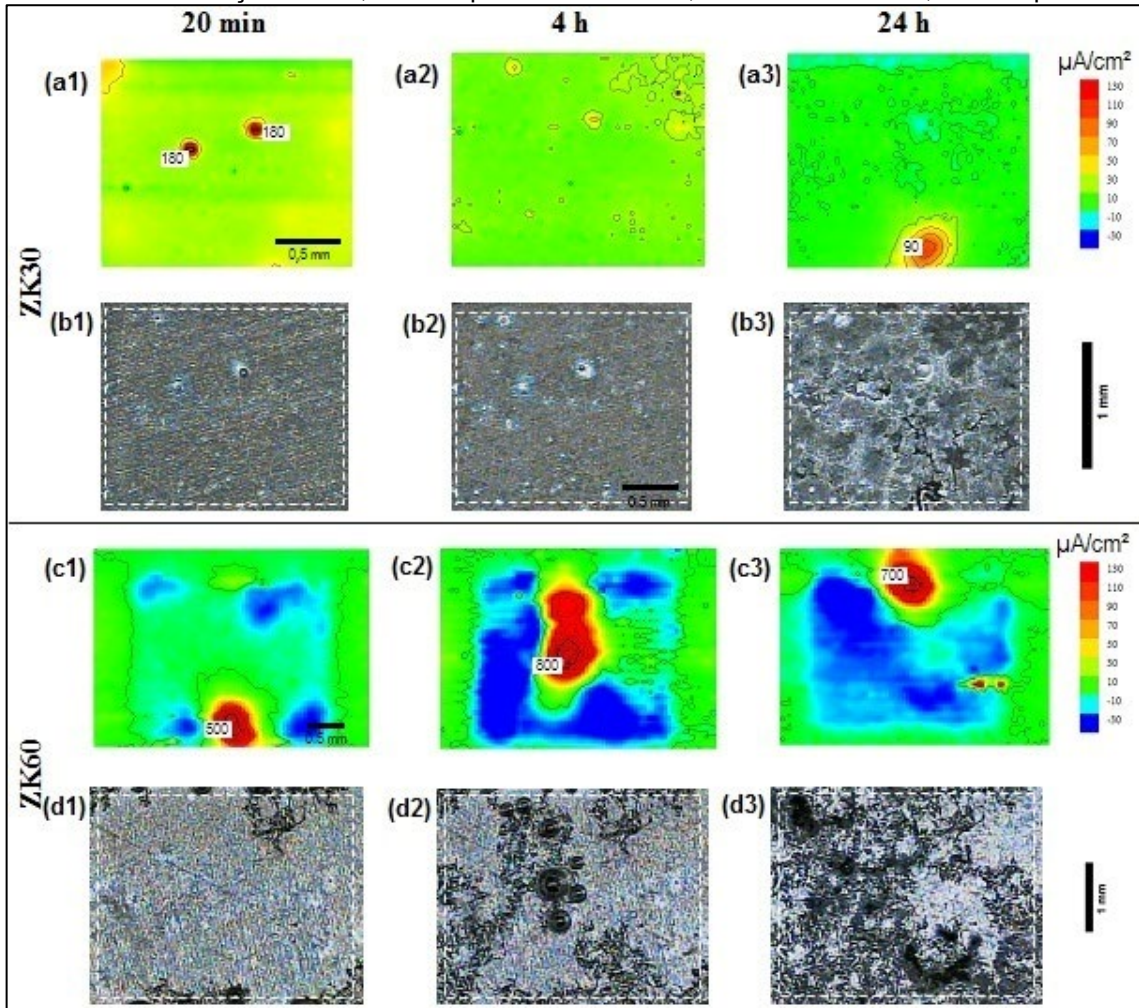
Os mapas de corrente das amostras ZK30 e ZK60, imersas em solução Hanks, e as respectivas imagens de MO das regiões analisadas pela técnica de SVET, estão apresentadas na Figura 32. Nos primeiros minutos de imersão as amostras ZK30 (Figura 32a1) e ZK60 (Figura 32c1) apresentaram picos isolados de corrente. Após 4 horas de imersão a amostra ZK60 apresentou um aumento das áreas anódicas e catódicas (Figura 32c2) e este comportamento não foi observado na amostra ZK30 (Figura 32 a2).

Após a imersão de 24 horas, a amostra ZK30 apresentou um pico de corrente, indicando corrosão localizada (Figura 32a3). A amostra ZK60 apresentou regiões anódicas localizadas e intensas e região anódica dispersa pela superfície da amostra (Figura 32c3).

As imagens por MO feitas durante o experimento (Figura 32b e Figura 32d), indicam uma corrosão localizada em ambas as amostras, porém, a amostra ZK60, após 24 horas de imersão, apresentou regiões significativas de corrosão localizada (Figura 32d3), bem como, uma maior região degradada pela corrosão em relação a amostra ZK30 (Figura 32b3).

Os picos intensos de corrente presente nos mapas indicam corrosão localizada e isto pode afetar significativamente a resistência mecânica do material em um curto espaço de tempo, perdendo assim, a função de sustentação de um implante e entrar numa situação de colapso. Analisando os mapas de corrente e seus picos de corrente, juntamente com as imagens de MO, conclui-se que a amostra ZK30 possui uma maior resistência a corrosão localizada em relação a amostra ZK60, na solução analisada.

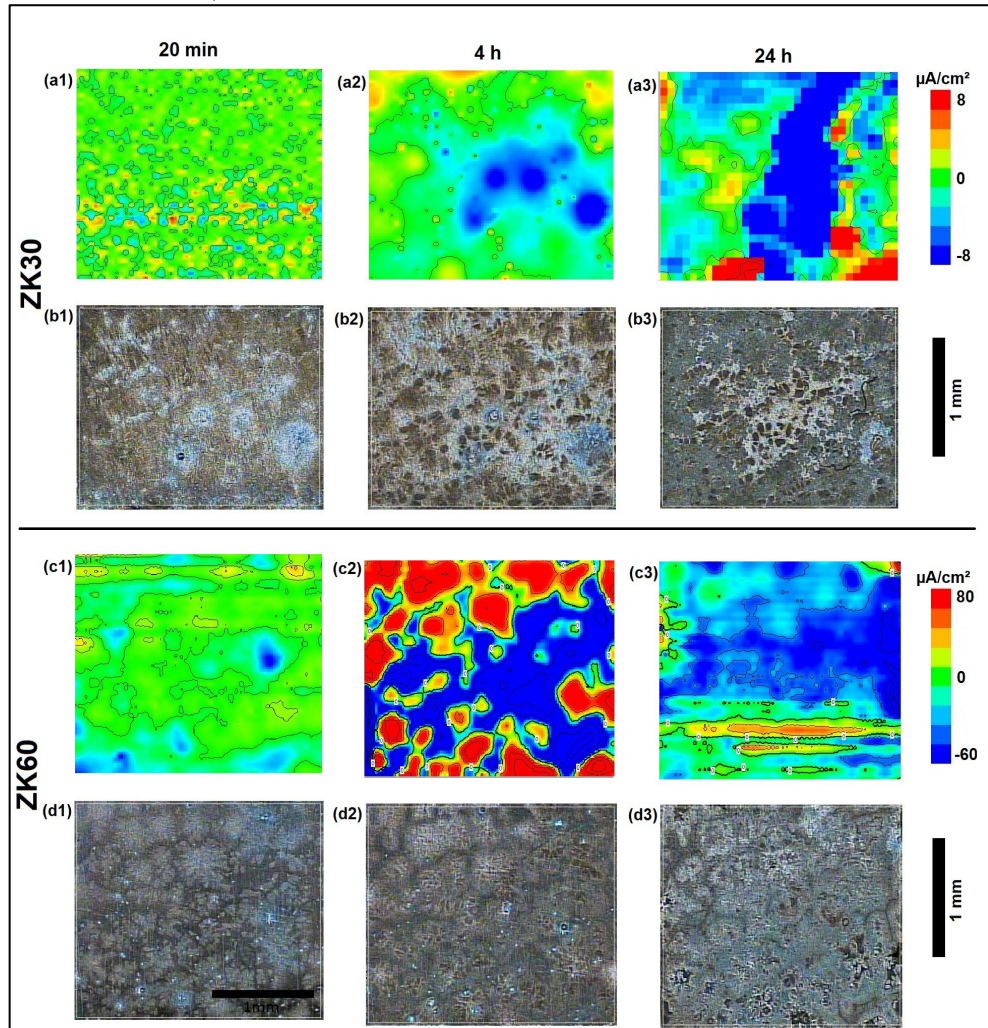
Figura 32: Mapas de corrente (a,c) e imagens por microscopia óptica (b,d) das amostras ZK30 e ZK60 após imersão em Solução Hanks, nos tempos de 20 minutos, 4 horas e 24 horas, obtidos por SVET.



A Figura 33 apresenta os mapas de corrente e imagens obtidas por MO das amostras ZK30 e ZK60 em solução NaCl 0,005M. Analisando os mapas de corrente da amostra ZK30, observa-se uma corrosão homogênea nas primeiras horas de imersão (Figura 33a1 e Figura 33a2). Porém, após 24 horas de imersão, picos de corrente anódica são observados. Na Figura 33b3 é possível observar trincas na superfície da amostra.

A amostra ZK60 nas primeiras 4 horas (Figura 33c2) apresentou picos de corrente anódica, localizadas dentro do grão, evidenciando uma corrosão da matriz metálica de magnésio em detrimento ao intermetálico de Zn-Mg no contorno de grão.

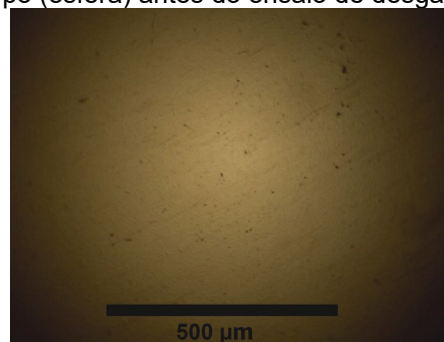
Figura 33: Mapas de corrente e imagens das amostras ZK30 e ZK60 após imersão em NaCl 0,005M, nos tempos de 20 minutos, 4 horas e 24 horas.



4.3.2. Comportamento ao desgaste a seco

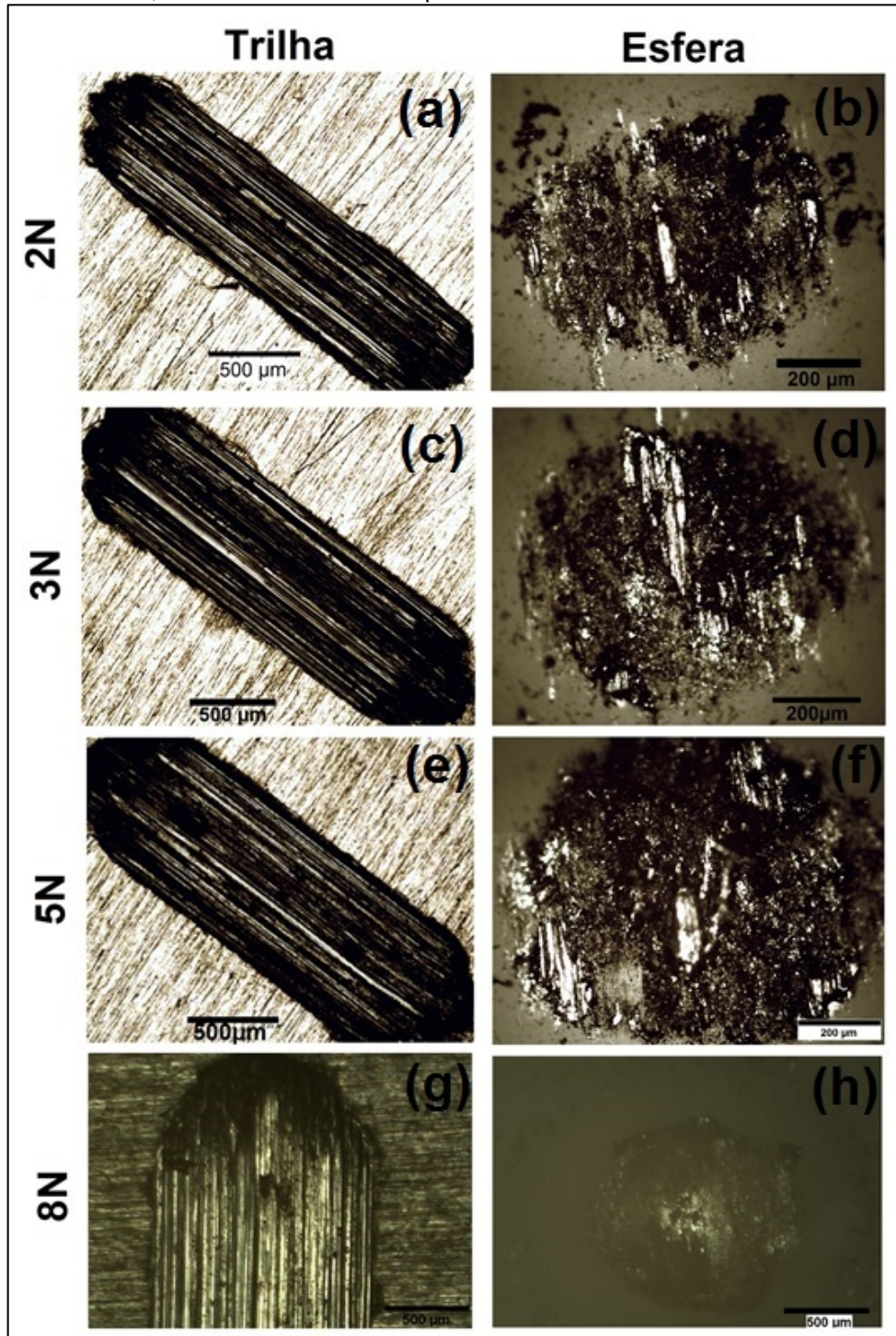
O objetivo nesta etapa do trabalho é comparar a resistência ao desgaste das ligas (volume de material removido) com diferentes forças aplicadas, para o mesmo comprimento de trilha e na mesma frequência e, assim, determinar o mecanismo de desgaste das ligas. A superfície do contra-corpo está apresentada na Figura 34.

Figura 34: Superfície do contra-corpo (esfera) antes do ensaio de desgaste.



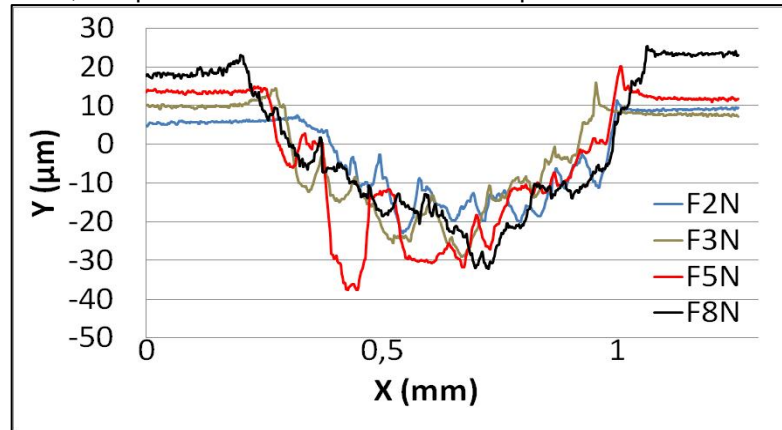
A Figura 35 apresenta as imagens obtidas por MO das trilhas formadas na superfície da amostra ZK30 com diferentes cargas. É possível verificar estrias no interior da trilha e material aderido à superfície das esferas, após ensaio. Este comportamento indica que o mecanismo de desgaste é predominantemente adesivo, independente da carga aplicada.

Figura 35: Imagem por MO da trilha formada após desgaste na amostra ZK30 com força aplicada de 2N , frequência de 1Hz, distância de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



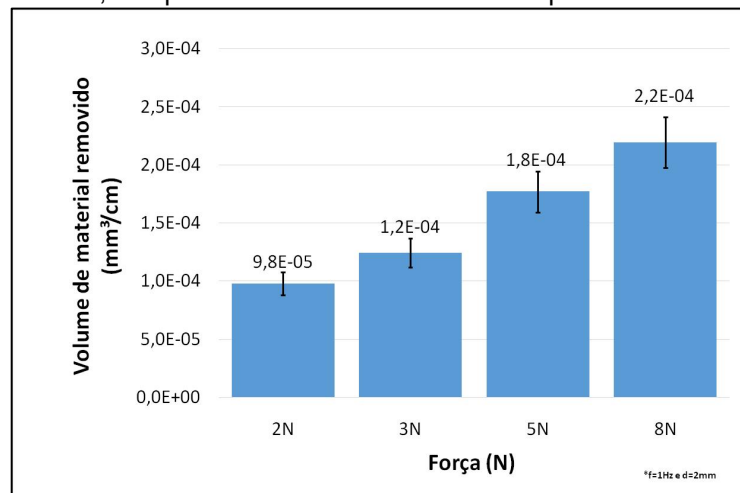
O perfil transversal das trilhas com as diferentes cargas aplicadas é apresentada na Figura 36. É possível observar as ranhuras dentro das trilhas, devido à adesão de material na esfera.

Figura 36: Perfil transversal das trilhas formadas nas diferentes cargas aplicadas na amostra ZK30, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



A Figura 37 apresenta os volumes de material removido por centímetro percorrido do contra-corpo, conforme a carga aplicada. Há um aumento de material removido com a carga aplicada. Kumar *et al.* compararam a taxa de desgaste de uma liga de Mg AZ91 variando a carga aplicada, a distância percorrida pelo contracorpo e a velocidade de deslizamento. Concluíram que a taxa de desgaste teve uma relação direta com a carga aplicada e com a distância percorrida, porém variou inversamente com a velocidade de deslizamento indicando que quanto maior a carga aplicada e a distância percorrida maior será a taxa de desgaste e, quanto maior a velocidade de deslocamento, menor a taxa de desgaste.¹³⁵

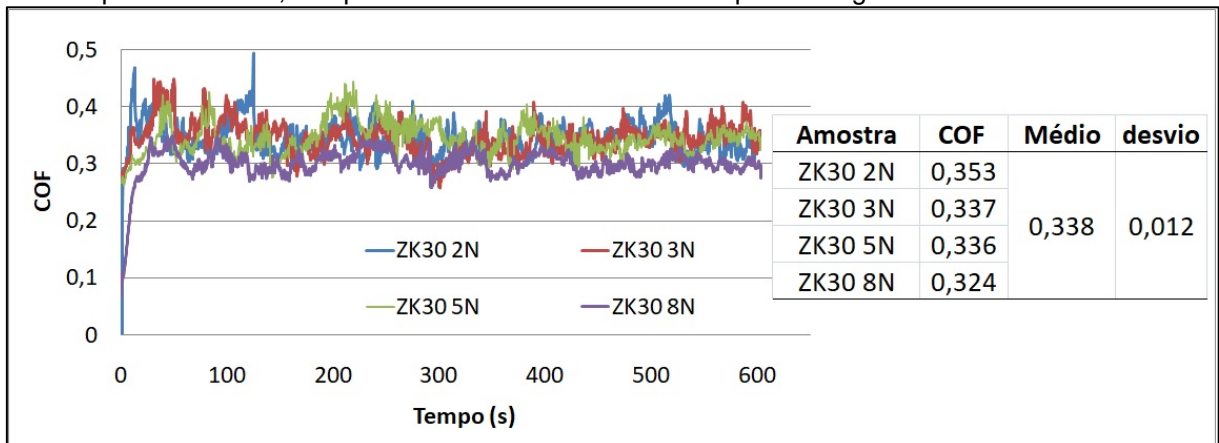
Figura 37: Volume de material removido pela carga aplicada na Amostra ZK30 com forças de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



Os valores do coeficiente de atrito com o tempo, para o par tribológico ZK30-esfera, nas diferentes cargas aplicadas, estão apresentadas na Figura 38. Há uma variação no valor do COF durante o ensaio. Esta instabilidade é característica do desgaste adesivo em movimentos de deslizamento¹³⁶, mesmo com o aumento da carga este mecanismo de desgaste não se modifica e os valores dos coeficientes de atrito permanecem muito próximos, independente da carga aplicada.

No estudo realizado por Rapheal et al.⁸³, ligas de magnésio apresentaram uma variação no perfil do gráfico de COF, semelhante ao que foi encontrado neste estudo, mostrado na Figura 38. Esses perfis estão relacionados com o comportamento de desgaste de amaciamento seguido de um deslizamento irregular, indicando adesão de material no contracorpo.

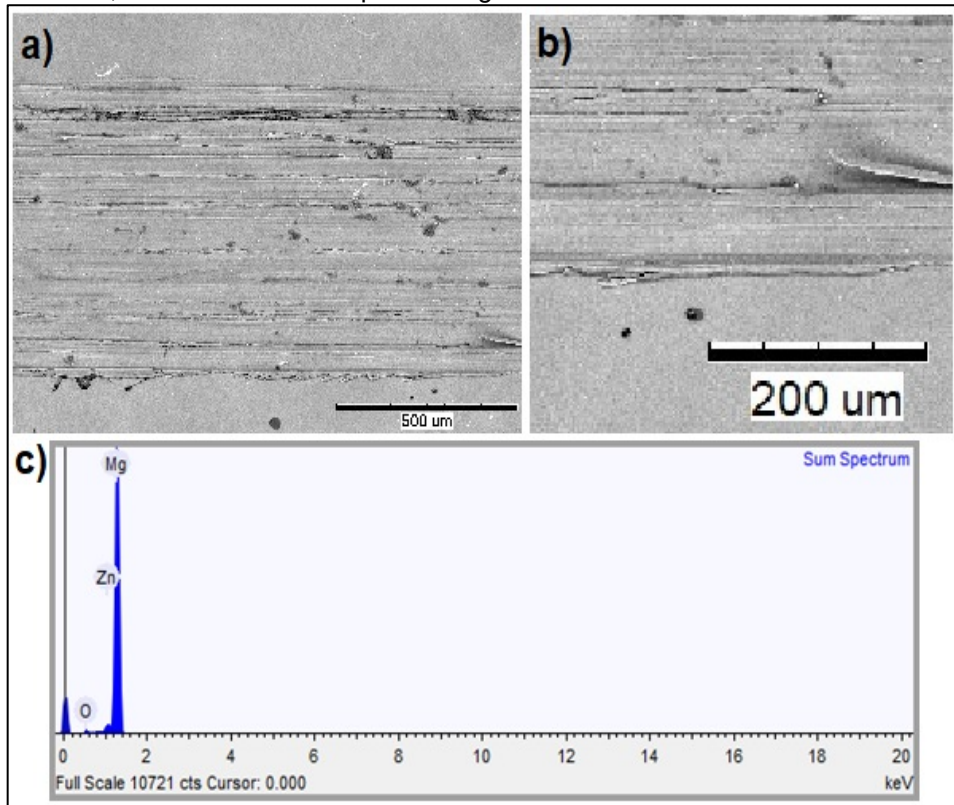
Figura 38: Coeficiente de atrito do par tribológico ZK30-esfera nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2 mm e tempo de desgaste de 10 minutos.



A trilha produzida pelo desgaste na amostra ZK30, obtida por MEV, é apresentada na Figura 39a. É possível verificar uma delaminação no material por fadiga (Figura 39b), onde parte do material se desprende do material base. Também é possível visualizar as ranhuras formadas pelo material aderido à esfera.

A análise dos elementos por EDS da trilha de desgaste é apresentada na Figura 39c. A análise apresenta apenas os elementos majoritários presentes na liga, isto é, Mg e Zn, não evidenciando desgaste do contracorpo pois não há elementos presentes na trilha que compõem a esfera, zircônia estabilizada com ítria.

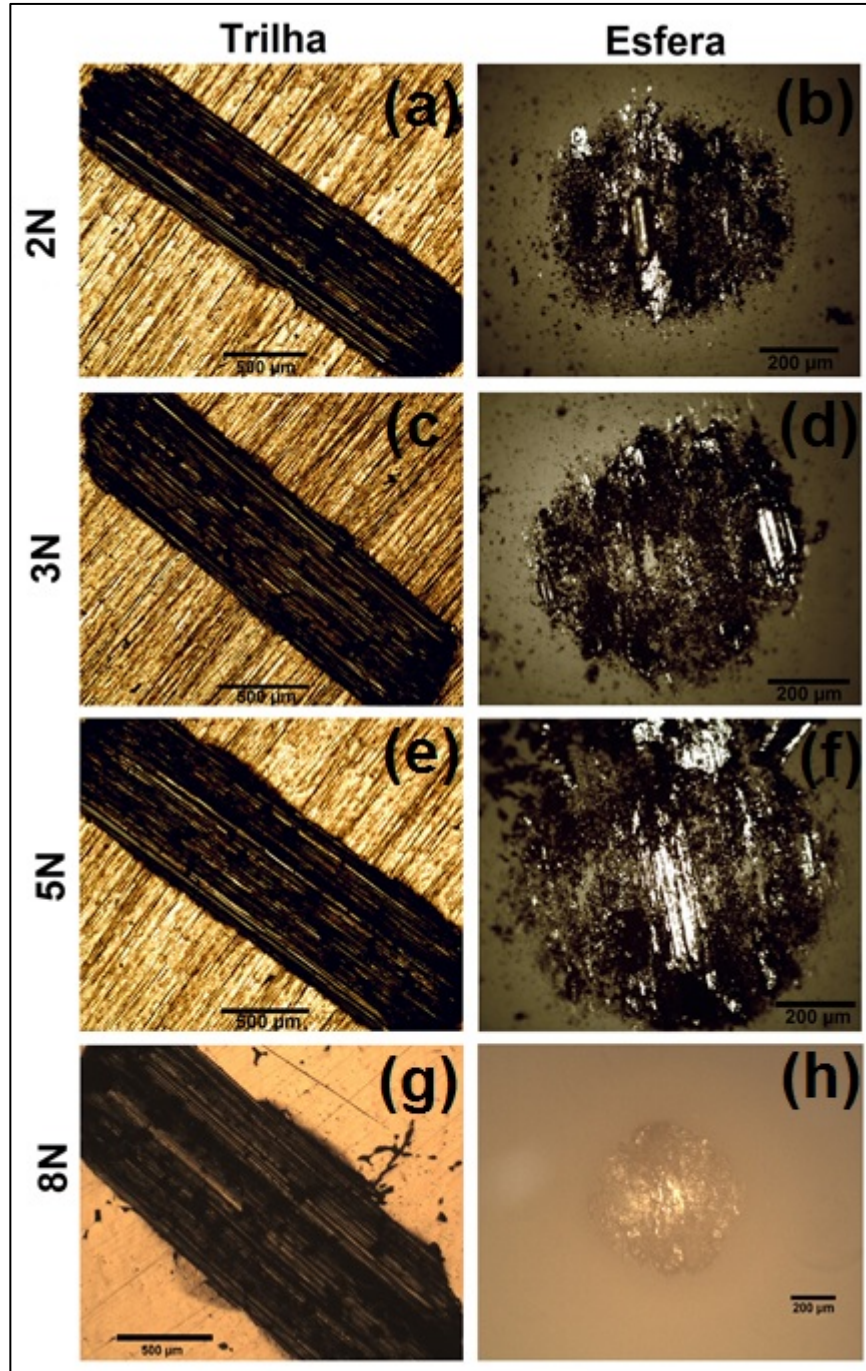
Figura 39: Trilha produzida na amostra ZK30 após ensaio de desgaste com a aplicação de carga de 2N, frequência 1Hz, trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.



A amostra ZK60 também foi submetida ao ensaio de desgaste a seco com o objetivo de comparar sua resistência ao desgaste com a liga ZK30. A Figura 40 apresenta as imagens das trilhas da amostra ZK60 com cargas aplicadas de 2N, 3N, 5N e 8N, com frequência de 1Hz e comprimento de trilha de 2mm. Assim como na amostra ZK30, houve formação de ranhuras no interior da trilha (Figura 40a, Figura 40b e Figura 40c), bem como, a adesão de material da amostra na esfera (Figura 40d, Figura 40e e Figura 40f).

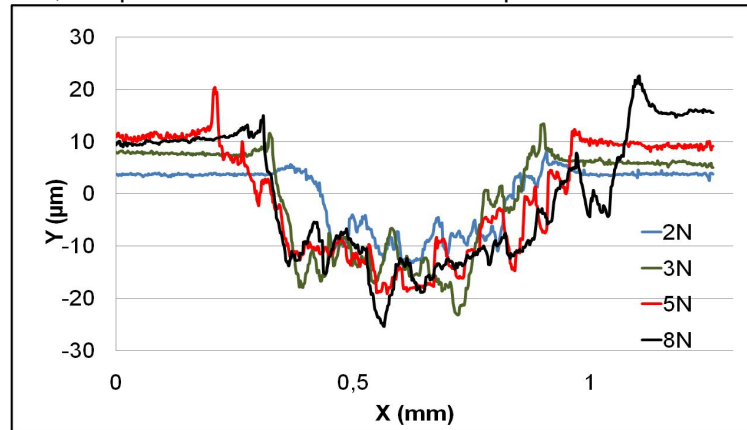
O estudo do efeito de diferentes cargas aplicadas (50, 100 e 200N) em ensaio de desgaste a seco em ligas de Mg-Gd-Zn-Zr, conduzido por Zhang et al., concluiu que a taxa de remoção de material aumentou com o aumento da carga e houve uma redução no valor do coeficiente de atrito. Também concluíram que o mecanismo de abrasão domina o mecanismo de desgaste sob carga baixa, ao passo que a adesão é o principal mecanismo de desgaste sob carga intermediária, e a deformação plástica tem grande efeito na taxa de desgaste sob carga aplicada mais elevada.¹³⁷

Figura 40: Imagem das trilhas e esferas após ensaio de desgaste a seco da amostra ZK60 nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de oscilação de 1 Hz e comprimento de trilha de 2mm.



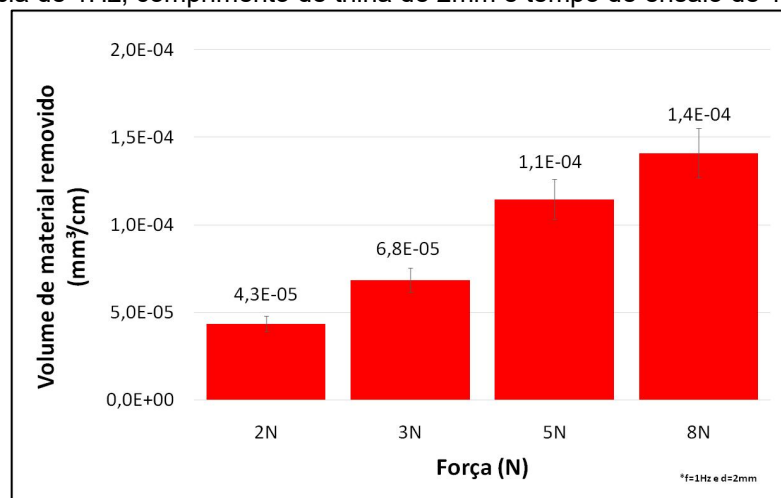
A Figura 41 apresenta o perfil transversal das trilhas formadas após desgaste na amostra ZK60, com cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos. Como visto nas trilhas da ZK30, também é possível verificar o desgaste irregular na superfície devido ao desgaste adesivo.

Figura 41: Perfil transversal das trilhas formadas nas diferentes cargas aplicadas na amostra ZK60, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



A Figura 42 apresenta o valor do material removido da amostra ZK60 nas diferentes cargas aplicadas, com frequência de 1Hz e comprimento de trilha de 2mm. A amostra ZK60 também apresentou um aumento do volume de material removido com o aumento da carga aplicada.

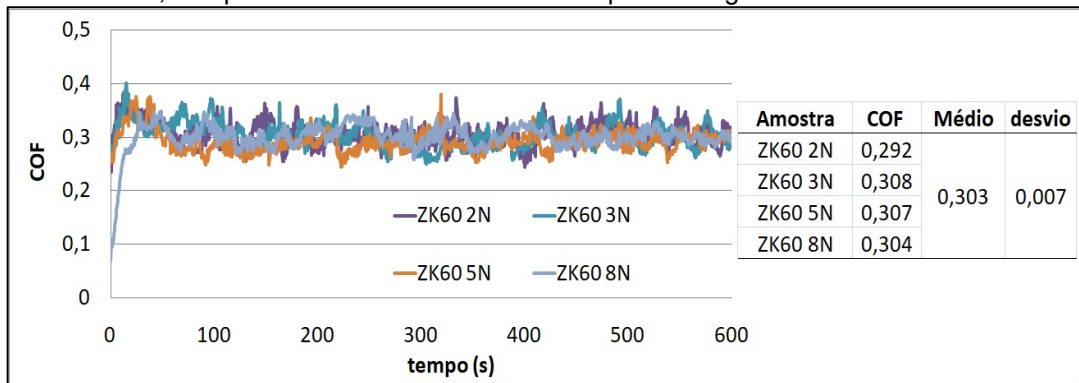
Figura 42: Volume de material removido pela carga aplicada na amostra ZK60 com forças de 2, 3, 5 e 8N, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



A Figura 43 apresenta o comportamento COF com o tempo de ensaio para o par tribológico ZK60-esfera. A variação da força não implica em modificações importantes nos valores do coeficiente de atrito. Isto indica que não houve mudança no mecanismo de desgaste com o aumento da carga.

Comparando os valores dos coeficientes de atrito das amostras ZK30 e ZK60 (Figura 38 e Figura 43), obtidos no ensaio de desgaste, a amostra ZK60 apresentou menor valor de COF em comparação ao valor obtido na amostra ZK30. Isto indica uma menor resistência do material ao deslizamento do contracorpo.

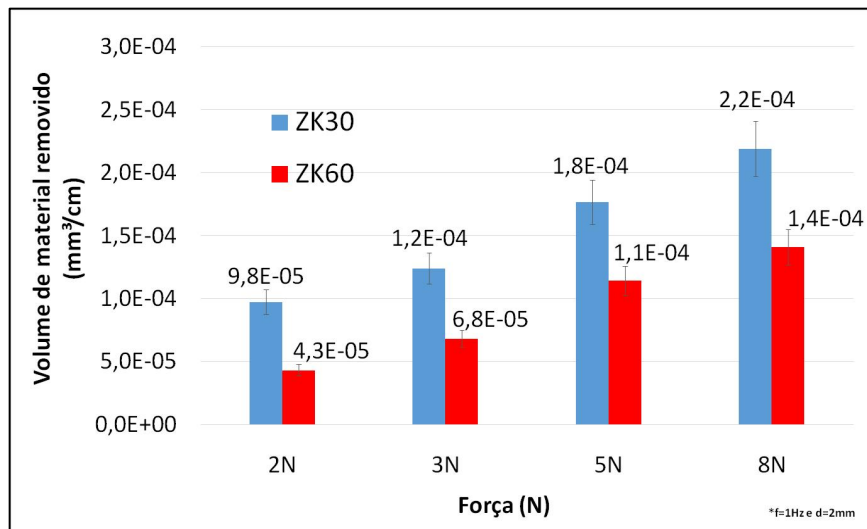
Figura 43: Coeficiente de atrito do sistema ZK60-esfera nas cargas aplicadas de 2, 3, 5 e 8N, frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.



A Figura 44 apresenta um gráfico comparativo do volume de desgaste, por centímetro percorrido, das amostras ZK30 e ZK60 nas forças aplicadas (2, 3, 5 e 8N) com frequência de oscilação de 1Hz e comprimento da trilha de 2mm. A amostra ZK60 apresentou menor volume de desgaste de material em todas as forças analisadas, indicando que possui uma melhor resistência ao desgaste, nos parâmetros realizados. Isto pode estar ligado ao fato da liga ZK60 possui um maior percentual de Zn, formando um maior número de fases intermetálicas no contorno de grão, contribuindo para uma melhor resistência ao desgaste em relação à amostra ZK30.

Ramesh et al. estudaram o comportamento de desgaste de ligas Mg-Zn com diferentes percentuais de Zn. Verificaram que com o aumento do percentual de zinco ocorreu uma redução no COF e também houve uma redução no volume de material removido.¹³⁸

Figura 44: Comparação entre os volumes desgastados das amostras ZK30 e ZK60 para as forças utilizadas, com frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de desgaste de 10 minutos.



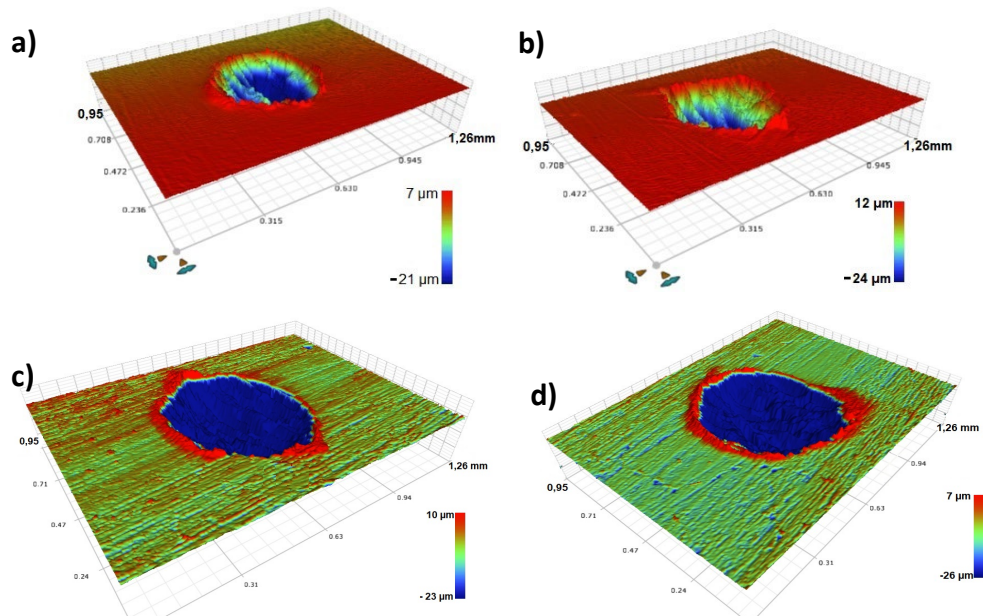
A Tabela 7 apresenta uma comparação da largura das trilhas formadas nas amostras ZK30 e ZK60 após o desgaste a seco, nas diferentes cargas aplicadas. Os valores das larguras das trilhas confirmam a menor resistência ao desgaste da amostra ZK30.

Tabela 7: Tabela comparativa entre as amostras ZK30 e ZK60 da largura das trilhas formadas após o desgaste a seco, nas diferentes cargas aplicadas.

Carga aplicada	Largura das trilhas	
	ZK30	ZK60
2N	650 ± 40 μm	602 ± 12 μm
3N	745 ± 15 μm	675 ± 18 μm
5N	940 ± 45 μm	775 ± 30 μm
8N	1100 ± 80 μm	865 ± 13 μm

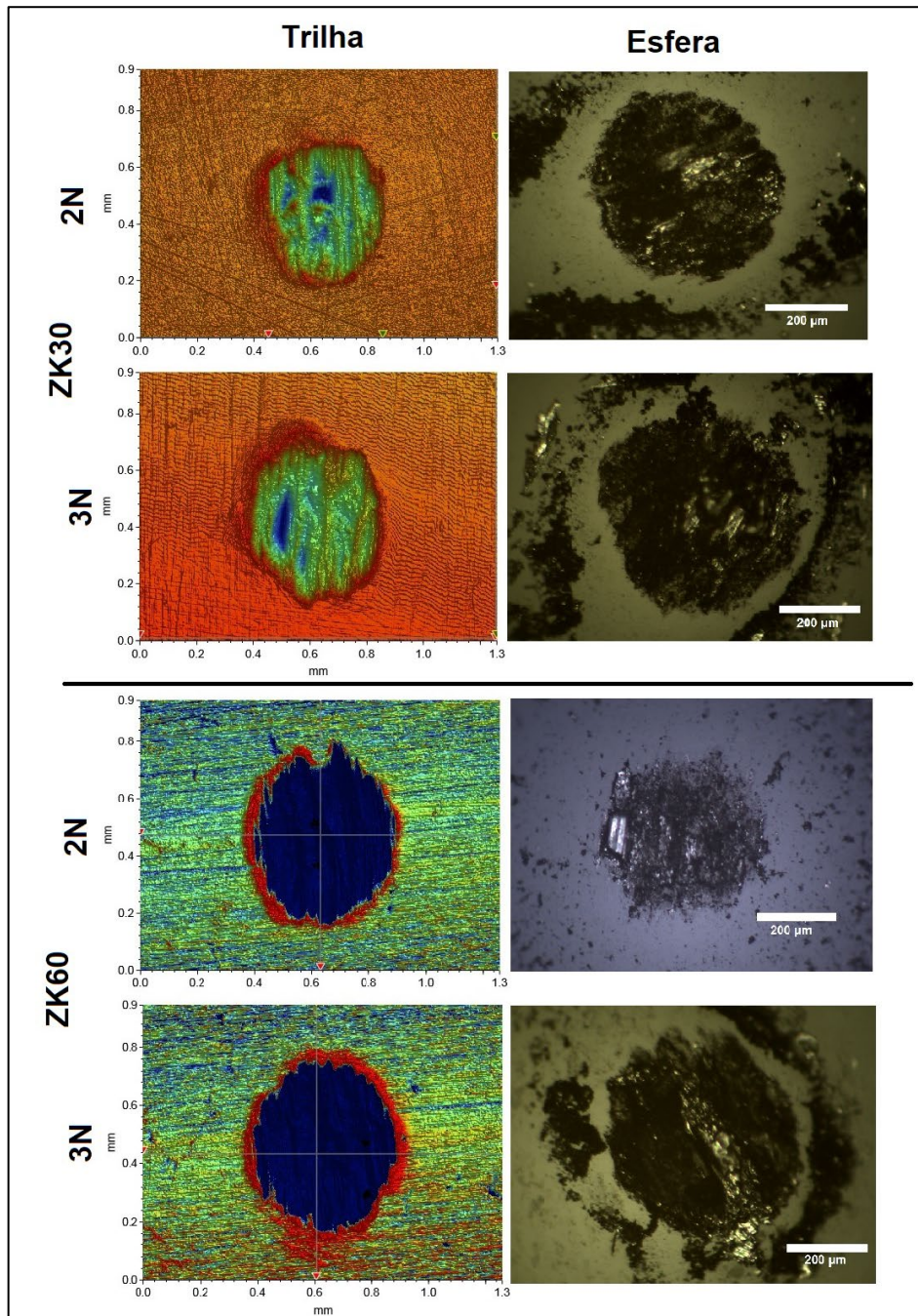
As amostras também foram analisadas por fricção (*fretting*) com tamanho da trilha de 200μm, frequência de 1Hz e cargas de 2N e 3N. A Figura 45 apresenta as imagens das trilhas formadas por fricção na amostra ZK30, com cargas aplicadas de 2N e 3N. É possível verificar ranhuras no interior das trilhas devido à adesão de material na esfera e material nas bordas, provavelmente devido à deformação plástica do material.

Figura 45: Imagens de interferometria ótica das trilhas formadas por fricção nas amostras ZK30 (a e b) e ZK60 (c e d), nas cargas de 2N e 3N, respectivamente, frequência de oscilação de 1Hz e comprimento de trilha de 200μm.



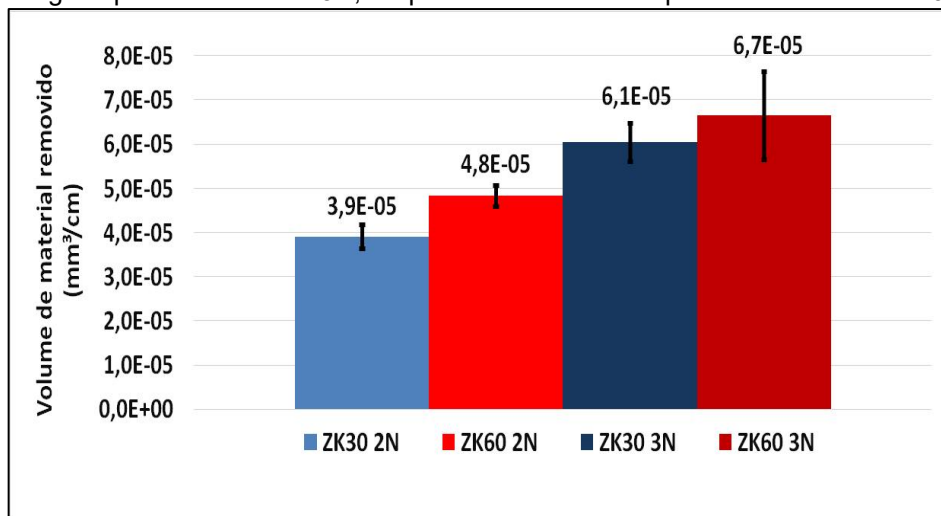
A Figura 46 apresenta a imagem por M.O. da esfera, imagem da trilha formada por análise de interferometria e imagem por M.O. da esfera após o ensaio de desgaste por fricção das amostras ZK30 e ZK60, nas forças aplicadas de 2N e 3N. É possível verificar material aderido às esferas após os ensaios, evidenciando um desgaste predominantemente adesivo.

Figura 46: Imagem por MO das trilhas e superfície do contra-corpo após o ensaio de desgaste por fricção nas amostras ZK30 e ZK60, nas cargas de 2 e 3N, frequência de 1Hz e tempo de ensaio de 10 minutos.



A Figura 47 apresenta a quantidade de material removido por centímetro percorrido no ensaio de desgaste por fricção da amostra ZK30 em comparação com a amostra ZK60. Observa-se uma maior resistência da amostra ZK30 ao desgaste por fricção comparada com a amostra ZK60, em carga aplicada de 2N. Já com carga aplicada de 3N, os volumes de material removido foram semelhantes.

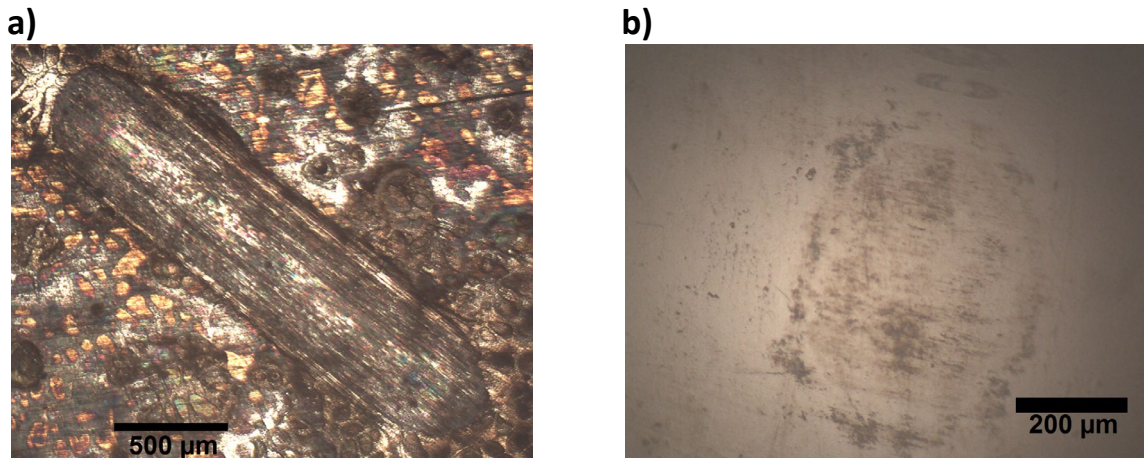
Figura 47: Volume de material removido das amostras ZK30 e ZK60 em ensaio de desgaste por fricção nas cargas aplicadas de 2N e 3N, frequência de 1Hz e comprimento da trilha de 200 μ m.



4.3.3. Tribocorrosão

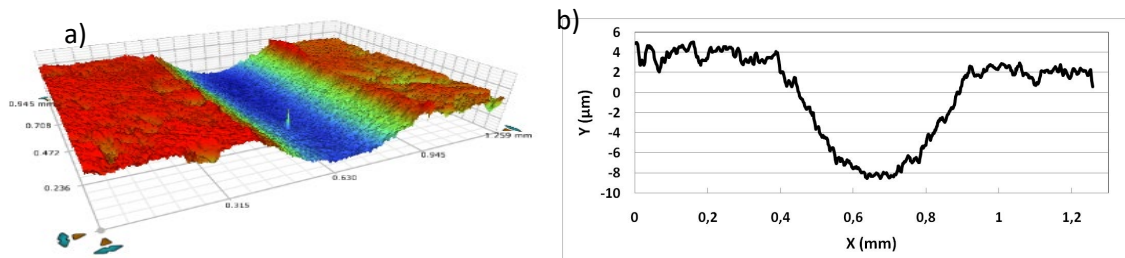
A trilha da amostra ZK30, obtida no ensaio de tribocorrosão, está apresentada na Figura 48a. Após o ensaio, a esfera não apresentou material aderido à sua superfície (Figura 48b). Isto significa uma mudança no comportamento de desgaste e que o eletrólito funciona como um lubrificante, não permitindo que partículas de terceiro corpo penetrem na trilha, evitando que ocorra desgaste por abrasão e adesão de material na esfera, quer seja pela lubrificação ou pelo próprio processo corrosivo do material.

Figura 48: a) Imagem por microscopia ótica da trilha formada após desgaste na amostra ZK30 em solução Kokubo, carga aplicada de 8N, frequência de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos e b) contra corpo após o ensaio de tribocorrosão.



Em imagem por interferometria (Figura 49) é possível verificar que a trilha não apresentou ranhuras na superfície (Figura 49a) e possui uma largura de, aproximadamente, 0,52 mm e uma profundidade de, aproximadamente, 10,5 μm (Figura 49b).

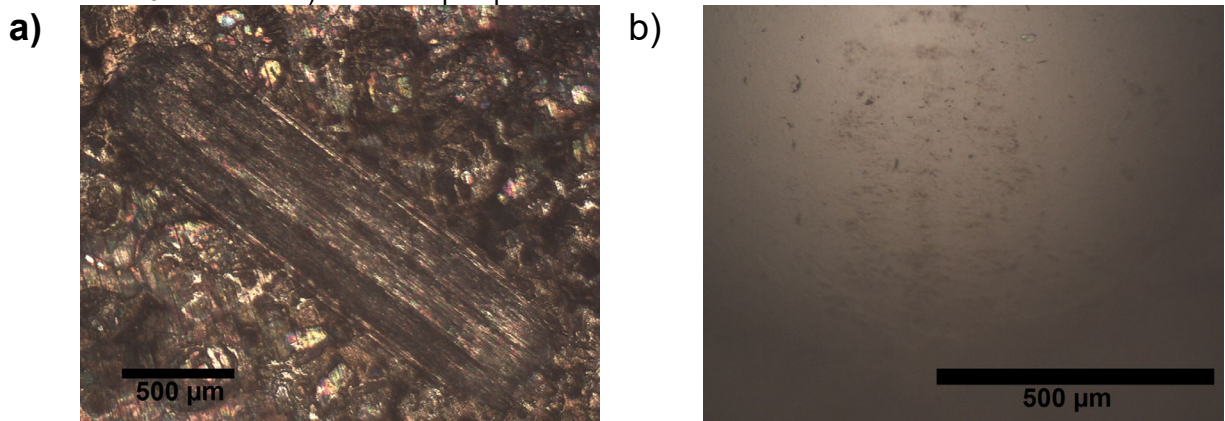
Figura 49: a) Imagem por interferômetria (3D) da trilha desgastada na amostra ZK30 em solução Kokubo e b) o perfil (2D) transversal da trilha.



Hua et al. analisaram o comportamento de desgaste a seco e tribocorrosão do Mg puro, da liga Mg-Ca e AZ31, em solução PBS. Concluíram que, sob condição de deslizamento a seco, o mecanismo de desgaste é controlado pelo desgaste abrasivo, com partículas de terceiro corpo presentes na trilha de desgaste. Já no desgaste em solução PBS, observaram que a presença de fase líquida entre as superfícies de contato pode facilitar a remoção de detritos, levando a uma superfície mais lisa do que sob condição de deslizamento a seco e, a corrosão da liga pode acelerar significativamente o processo de desgaste.⁸⁴

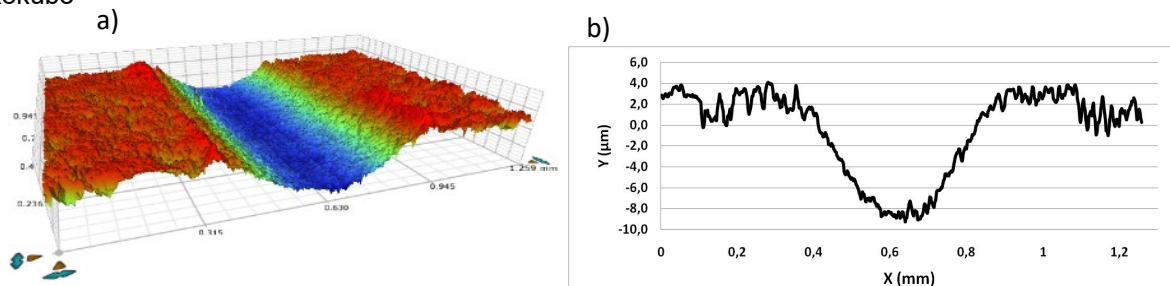
A trilha desgastada na amostra ZK60, em solução Kokubo, é apresentada na Figura 50a. O comportamento da amostra ZK60 foi semelhante à amostra ZK30, não se observou adesão de material na esfera após o ensaio de tribocorrosão e não ocorreu a formação de ranhuras na trilha como observado no desgaste a seco (Figura 50b).

Figura 50: a) Imagem por microscopia ótica da trilha formada após desgaste na amostra ZK60 em solução Kokubo, carga aplicada de 8N, frequência de 1Hz, comprimento da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos e b) contra corpo após o ensaio de tribocorrosão.



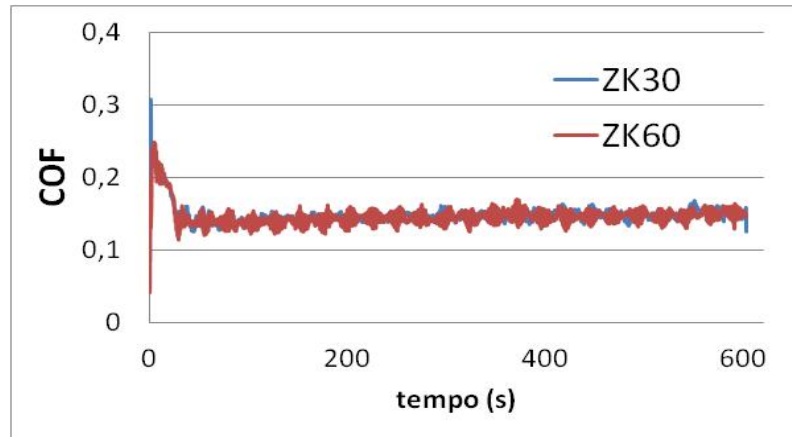
A trilha e o perfil resultante do desgaste da amostra ZK60 são apresentados na Figura 51. Não são perceptíveis as ranhuras na trilha (Figura 51a) como foi observado nas amostras a seco. A largura da trilha da amostra ZK60 ficou em, aproximadamente, 0,53 mm e a profundidade da trilha em, aproximadamente, 10 µm (Figura 51b).

Figura 51: Imagem obtida por interferometria ótica da trilha desgastada na amostra ZK60 em solução Kokubo



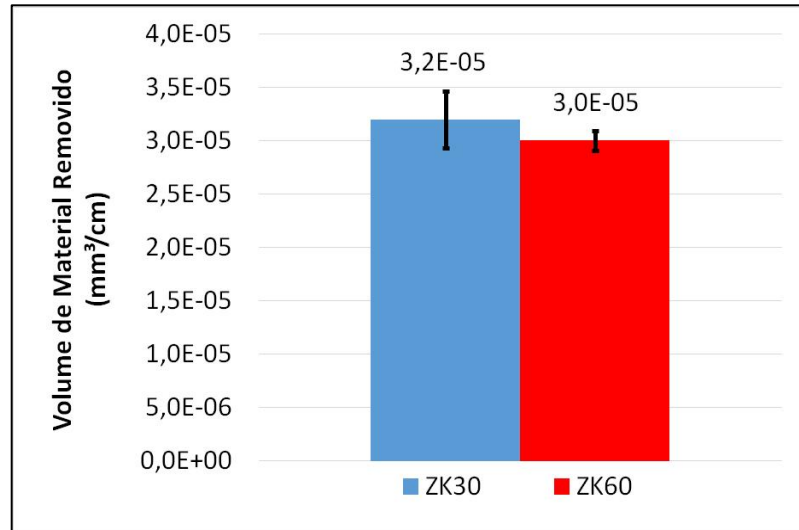
Os valores do Coeficiente de atrito das amostras ZK30 e ZK60, em solução Kokubo, foram muito similares, ficando em torno de 0,15 (Figura 52). Verifica-se uma redução do valor do COF em relação as amostras em ensaio a seco. Isto indica que o eletrólito agiu como um lubrificante do par tribológico esfera-amostra.

Figura 52: Coeficientes de atrito das amostras ZK30 e ZK60 obtidos pelo ensaio de tribocorrosão em solução Kokubo.



A Figura 53 apresenta os volumes de material removido das amostras por unidade de distância percorrida durante o ensaio de desgaste por tribocorrosão. As amostras ZK30 e ZK60 apresentaram um volume de material removido semelhantes, nas condições ensaiadas.

Figura 53: Volume de material removido durante o ensaio de tribocorrosão das amostras ZK30 e ZK60 em solução Kokubo.



Isto permite dizer que as amostras apresentaram um comportamento tribocorrosivo muito próximo uma da outra. A liga ZK60, como visto anteriormente, possui uma maior resistência ao desgaste a seco, por deslizamento, e uma menor resistência à corrosão em comparação à liga ZK30. Este comportamento pode ter colaborado para que o comportamento em tribocorrosão das ligas fossem semelhantes nas condições estudadas.

4.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A partir dos dados obtidos nos ensaios para avaliação da resistência à corrosão, ao desgaste e tribocorrosão é possível concluir:

- Quanto à resistência à corrosão
 - A liga ZK30 apresentou menor taxa de corrosão, tanto por ensaios de polarização como perda de massa, em solução de Hanks e Kokubo, comparativamente à amostra ZK60.
 - Os resultados obtidos por SVET mostraram que a amostra ZK60 apresentou picos intensos de corrente devido a corrosão localizada após alguns minutos de imersão, enquanto a amostra ZK30 apresentou esses picos após 24h. Isso evidencia a tendência ao desenvolvimento de corrosão localizada em ambas as ligas.
- Quanto à taxa de liberação de hidrogênio:
 - A liga ZK30 apresentou a menor taxa de liberação de hidrogênio nos dois eletrólitos analisados.
- Quanto à resistência à resistência ao desgaste e tribocorrosão:
 - No ensaio de desgaste a seco, para as duas ligas (em todos os parâmetros ensaiados) ocorreu a transferência de material do substrato (liga) para a esfera (contra-corpo), indicando a predominância do mecanismo de desgaste por adesão.
 - A liga ZK30 possui menor resistência ao desgaste a seco porém, quando comparada com a liga ZK60 em ensaio de tribocorrosão, o comportamento das duas são muito próximos.

Considerando os resultados obtidos, pode-se concluir, nas condições ensaiadas, que a amostra ZK30, apesar de ter apresentado uma menor resistência ao desgaste por deslizamento e por fricção, demonstrou melhor resistência à corrosão que a amostra ZK60. Isso contribuiu para que a amostra ZK30 atingisse um desempenho semelhante à amostra ZK60, quanto à resistência à tribocorrosão. Além disso, a amostra ZK30, apresentou menor suscetibilidade à corrosão localizada e menor liberação de hidrogênio que a amostra ZK60.

5. FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E AVALIAÇÃO DA CITOTOXICIDADE

Nessa etapa a liga ZK30 será objeto de estudo para aplicação de tratamentos superficiais. A liga ZK30 foi a amostra que apresentou melhor desempenho quanto a resistência à corrosão. Apesar de apresentar uma menor resistência ao desgaste a seco em relação a amostra ZK60, nos ensaios de tribocorrosão ambas as amostras, ZK30 e ZK60, tiveram um comportamento semelhante.

As amostras ZK30 foram submetidas ao processo de funcionalização por anodização assistida por plasma, conhecido também como *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO), com o objetivo de formar uma camada barreira com maior resistência à corrosão e ao desgaste que o substrato base. Posteriormente foi aplicada uma camada de um filme híbrido pelo processo de *dipcoating*. As amostras obtidas por PEO e PEO+FH foram avaliadas quanto ao comportamento de corrosão e citotoxicidade. A amostra ZK30PEO também foi submetida ao ensaio de desgaste a seco com o objetivo de comparação com a amostra sem revestimento PEO.

A aplicação do revestimento obtido por PEO tem por objetivo diminuir a taxa de corrosão, diminuir a liberação de hidrogênio e aumentar a resistência ao desgaste. Havendo redução na degradação da liga tem-se uma menor taxa de liberação de hidrogênio, o pH se torna mais estável e há um aumento na expectativa de vida do implante, fator importante na sobrevivência celular e para a cicatrização do tecido. As amostras ZK30 funcionalizadas pelo processo PEO serão designadas como ZK30PEO.

A aplicação do revestimento híbrido tem como objetivo o aumento da resistência a corrosão através da selagem dos poros produzidos pelo processo PEO. Também se objetiva um aumento da biocompatibilidade da amostra PEO+FH, em relação a amostra somente com PEO, já que a quitosana é um elemento que melhora a adesão e o crescimento celular.¹³⁹.

5.1. MATERIAIS

Para a anodização assistida por plasma foi utilizada a amostra ZK30 com preparação superficial conforme informado anteriormente. O eletrólito utilizado era composto de 17,5 g/l de metassilicato de sódio, 4 g/l de hidróxido de potássio e 3 g/l de borato de sódio¹⁴⁰. Foi utilizada uma fonte de corrente alternada da marca SUPPLIER de 24kW, com regulagem de frequência e ciclo de trabalho.

A célula para anodização era composta de um contra-eletrodo de aço inox e a amostra como eletrodo de trabalho. O volume de eletrólito utilizado foi de 1 litro de solução.

O revestimento funcionalizado por PEO foi analisado de topo e em corte transversal em MEV/EDS da marca Zeiss EVO MA10, microscópio de varredura convencional de filamento de tungstênio.

Para as análises por Difração de Raios X foi utilizado o equipamento da marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. Intervalo de ângulos analisados de 5 a 75°. Passo utilizado de 5°/1s. Radiação Cu K α (1,54184 Å), K α 1 (1,54056 Å), K α 2 (1,54439 Å) e K β (1,39222 Å).

5.2. MÉTODOS

Os parâmetros de anodização aplicados na anodização por PEO foram: tempo de anodização de 60 minutos, frequência de de trabalho de 1000Hz, ciclo de trabalho de 50% e o potencial máximo aplicado foi de 240V^(141,142). O eletrólito foi agitado através de agitador magnético com velocidade moderada.

A preparação do sol-gel foi feita uma solução de 2% de ácido acético. Foram preparados dois sóis com as seguintes composições: a) 100ml de ácido acético 2%, 0,5 g de quitosana e 0,44ml de GPTMS e b) 100ml de ácido acético 2%, 1 g de quitosana e 0,88 ml de GPTMS. Primeiramente a quitosana foi dissolvida na solução de ácido acético e agitada por 24 horas e após o GPTMS foi adicionado e agitado por 24 horas. Após 72 horas (tempo de hidrólise) foram feitas as imersões das amostras por *dip-coating*. A velocidade de imersão das amostras no processo

por *dip-coating* foi de 400mm/min, o tempo de imersão de 30 segundos e a velocidade de retirada de 40mm/min. A secagem do revestimento híbrido foi feita em estufa a 60°C por 6 horas. Foram aplicadas duas camadas de revestimento híbrido, a primeira com a solução a e a segunda camada, após a secagem, com a solução b.

No ensaio de desgaste foram utilizados os seguintes parâmetros: carga aplicada de 2N, frequência de oscilação de 1Hz, tamanho da trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10, 30, 60 e 180 minutos.

Para o ensaio de SVET as varreduras foram feitas nos tempos de 20 minutos, 4h, 24h e 48h após a imersão em solução Hanks. Os parâmetros utilizados foram os mesmos utilizados anteriormente.

O ensaio de citotoxicidade por contato indireto foi feito conforme as instruções da ISO 10993-5. As amostras ficaram em solução por 24 , 48 e 72 h. Após este período foram retiradas alíquotas do meio (extrato), feitas diluições com 10, 20 e 50% do extrato e as alíquotas diluídas, bem como, o extrato sem diluição foram colocados em contato com as células (L929). Como controle positivo de morte celular utilizou-se DMSO 10% e as células L929 em contato com meio de cultura sem biomaterial como controle negativo (100% de sobrevivência celular). Foram utilizadas amostras ZK30PEO e amostras ZK30PEO+FH.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

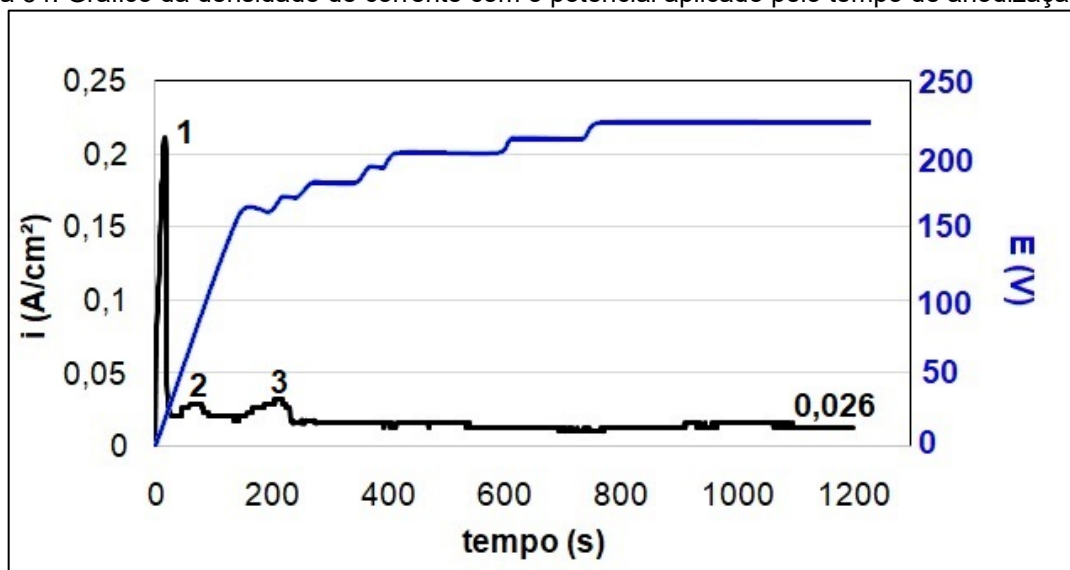
5.3.1. Funcionalização pelo processo de anodização assistida por plasma

A Figura 54 apresenta a densidade de corrente desenvolvida nas amostras conforme o aumento de potencial com o tempo. No início do processo, nos primeiros 30 segundos, há um aumento brusco da corrente ocorrendo um pico próximo a 26V e logo após há uma queda. Este evento pode estar ligado ao crescimento de uma camada barreira que impede a passagem de corrente.

O segundo pico de corrente pode indicar novamente a quebra e reformação da camada anodizada. A visualização das microdescargas se deu em torno de 140V, o que coincide com o início de aumento da corrente no terceiro pico. Após a abertura de microdescargas, a corrente teve um pequeno crescimento e logo diminuiu, devido ao crescimento da camada. Após atingir o terceiro pico de corrente, em aproximadamente 160V, a densidade corrente cai, estabilizando em um patamar de aproximadamente 25mA/cm^2 , independente do aumento do potencial.

Depois de atingir o potencial de 250 V a densidade manteve-se estável, muito próxima aos valores informados anteriormente e o experimento foi mantido pelo tempo total de 3600s.

Figura 54: Gráfico da densidade de corrente com o potencial aplicado pelo tempo de anodização.



Fonte: autor

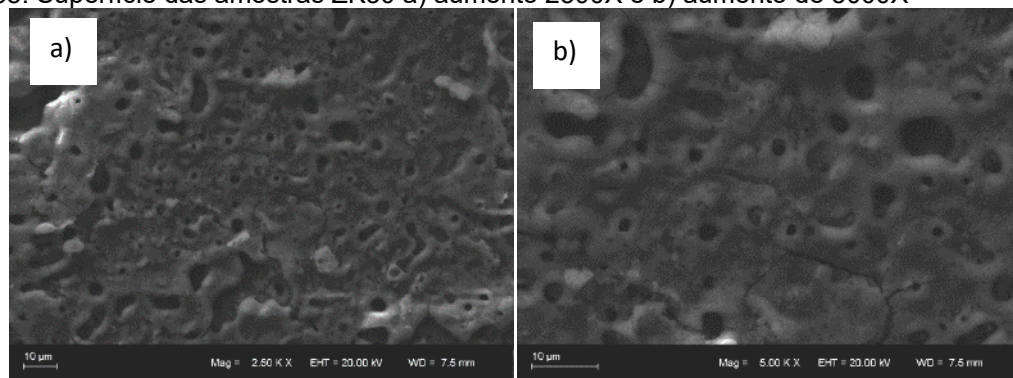
A superfície da amostra ZK30PEO é apresentada na Figura 55. São observados poros irregulares sobre a superfície (Figura 55a) e trincas no revestimento (Figura 55b). Uma morfologia semelhante a essa tem sido já reportada por outros autores ¹⁴³, tal morfologia está associada ao tipo de processo em que esse revestimento é obtido, prevalecendo a formação de poros no revestimento, com pontos de dissolução pontuais, os poros menores são formados pela migração iônica enquanto que os poros maiores se reportam a quebra da camada de óxido.¹⁴⁴

Para Narayana et al. ¹⁴⁵ and Lu et al. ¹⁴⁶ a estrutura cerâmica sobre ligas de magnésio é composto de uma camada externa e uma fina camada interna. Essas estruturas apresentam micro-poros e micro-rachaduras que tornam-se canais de transporte e aumentam a oportunidade de penetração do meio agressivo.

A aplicação de um camada cerâmica pelo processo PEO possui como objetivo aumentar a resistência à corrosão e à abrasão. A obtenção de uma camada densa sobre um implante, predominantemente barreira, poderia acarretar um tempo demasiado grande para que o organismo possa absorver, tornando-o um implante permanente.

De certa forma os poros e trincas facilitam a permeação do fluido corpóreo até o substrato. O revestimento cerâmico diminui a área exposta de substrato e, conseqüentemente, diminui a taxa de corrosão e liberação de hidrogênio. Para Dehnavi et al. 2018¹⁴⁷ no processo de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) ocorre a formação de uma superfície cerâmica com cristalinidade sobre ligas de magnésio, e isso acarreta em uma maior dureza e uma superfície mais estável frente a resistência ao desgaste e a corrosão.

Figura 55: Superfície das amostras ZK30 a) aumento 2500X e b) aumento de 5000X

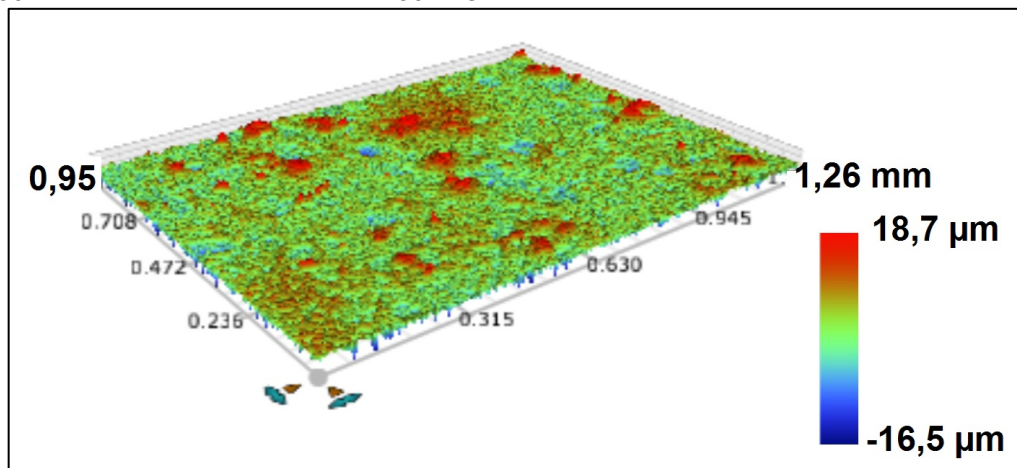


Foram feitas análises por interferometria ótica das superfícies das amostras funcionalizadas por PEO. A Figura 56 apresenta a imagem da superfície por interferometria ótica. A rugosidade média da superfície foi de $4,3 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$. Comparando os resultados de rugosidade da amostra sem revestimento com a amostra com revestimento funcionalizado por PEO, a rugosidade aumentou, aproximadamente, 20 vezes.

Nota-se que a funcionalização na liga ZK30 aumentou os valores de rugosidade micrométrica Ra e Rz, isso indica uma alteração na topografia da superfície, o que está em concordância com os resultados de MEV visto na Figura 55, onde obtém-se uma superfície mais heterogênea, com presença de poros e trincas.

O aumento da rugosidade média (Ra) da amostra ZK30PEO é devido aos eventos de microdescargas sobre a superfície do substrato, típico do processo, ocorrendo a fusão e solidificação de material base, o que aumenta a rugosidade dessa superfície, tal comportamento também foi observado por Savguira et al.¹⁴⁸ Esse aumento dos valores de rugosidade a partir do revestimento obtido pelo processo PEO sobre a liga de magnésio AZ31 também foi reportado por Buling et al.¹⁴⁹

Figura 56: Interferometria da amostra ZK30PEO.

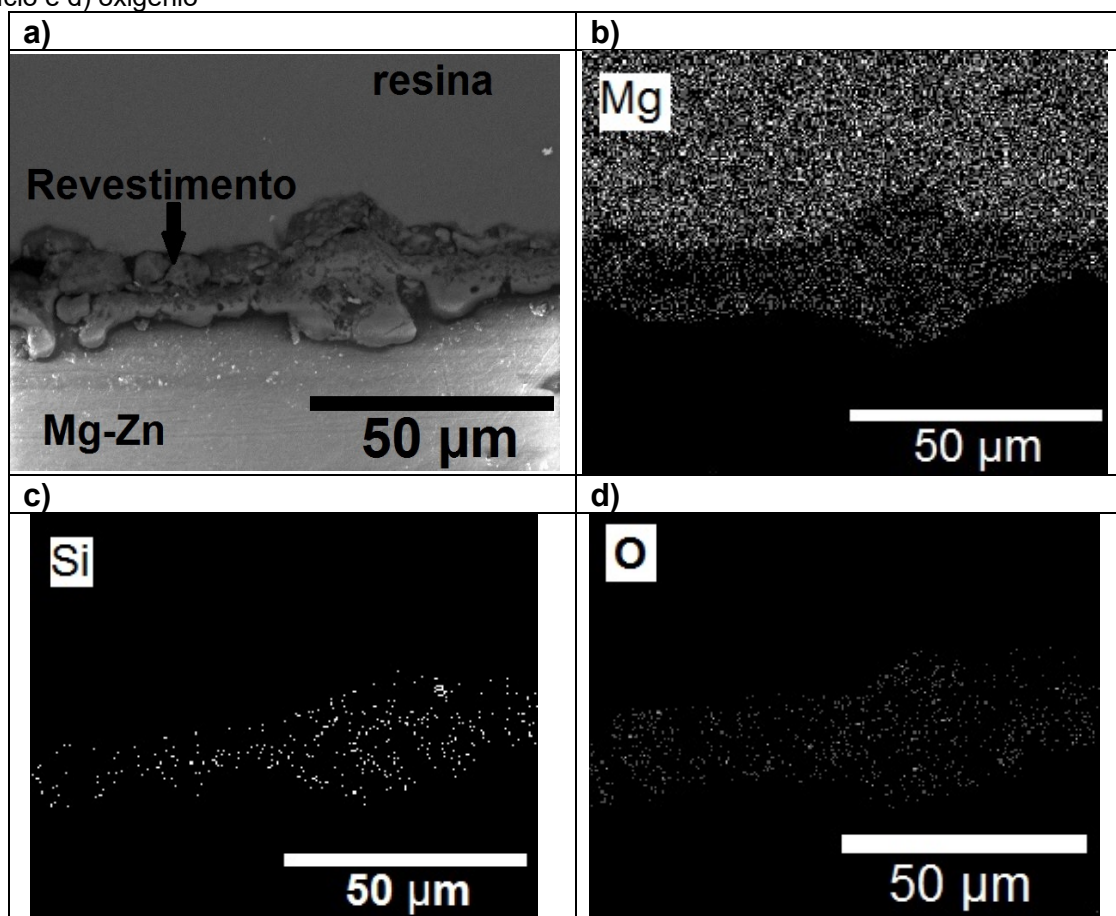


A Figura 57a apresenta imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um corte transversal da camada anodizada obtida pela funcionalização por PEO na amostra ZK30. A espessura da camada para o tempo de 60 minutos ficou em torno de $15 \mu\text{m}$ com variações ao longo da amostra entre 10 e $25 \mu\text{m}$. O revestimento apresenta porosidades em seu interior.

A composição da camada foi analisada por MEV/EDS com a finalidade de verificar os elementos presentes e sua distribuição. A Figura 57b, Figura 57c e Figura 57d apresentam os mapeamentos dos elementos magnésio, silício e oxigênio, indicando, a formação de silicato e óxidos na superfície que são incorporados do eletrólito durante o processo de PEO. O equipamento não detectou presença do elemento Boro, presente na composição do eletrólito.

Gu et al. estudaram os efeitos de eletrólitos contendo NaBO_2 e NaBO_3 na formação do revestimento obtido pelo processo PEO em uma liga de Magnésio AZ91D. Os resultados indicaram que os aditivos de borato aumentam a taxa de crescimento do revestimento e melhoraram a resistência a corrosão. Em suas análises não observaram a presença de boro incorporado no revestimento obtido por PEO.¹⁵⁰

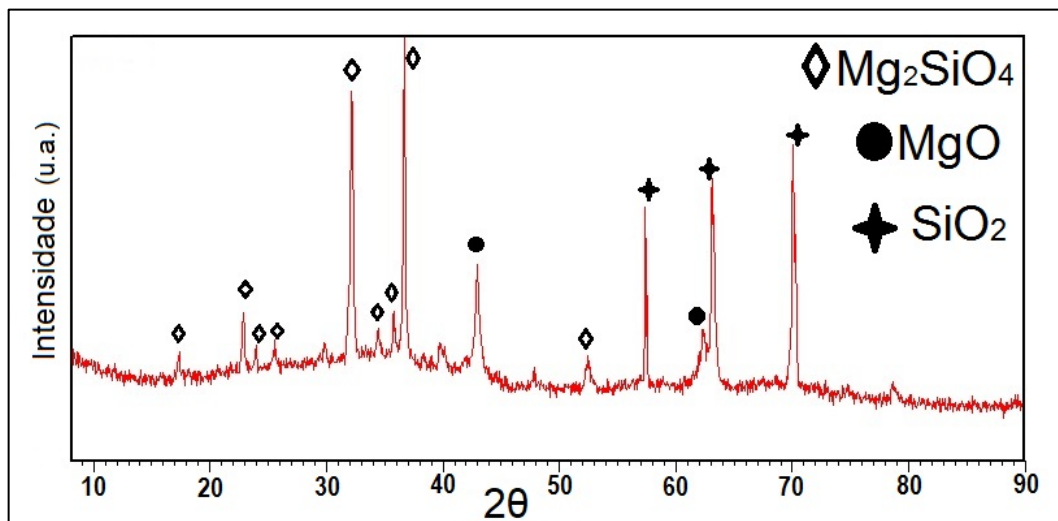
Figura 57: Mapeamento por MEV/EDS da presença dos elementos: a) ZK30PEO, b) magnésio, c) silício e d) oxigênio



A análise de difração de raios X (DRX) (Figura 58) foi feita com o objetivo de verificar os elementos presentes no revestimento, os quais foram: silicato de magnésio, óxido de magnésio e óxido de silício. A origem do elemento silício no filme funcionalizado por PEO está relacionada ao banho utilizado no processo por PEO.

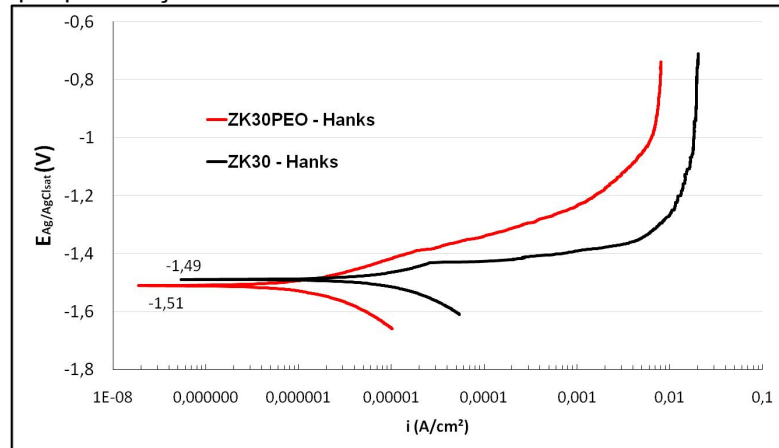
Gunduz et al. estudaram o efeito da adição de Zn no comportamento da oxidação eletrolítica por plasma no magnésio em eletrólito a base de silicato de sódio. Os resultados indicaram que a adição de Zn ao Mg puro retardou a taxa de crescimento do revestimento. As análises por DRX identificaram MgO e Mg_2SiO_4 como as únicas fases presentes no revestimento.¹⁵¹

Figura 58: Análise por difração de raios x do revestimento formado na amostra ZK30, pelo processo PEO.



As amostras funcionalizadas por PEO foram submetidas ao ensaio de polarização (Figura 59) com o objetivo de correlacionar a corrente de corrosão da amostra com e sem filme funcionalizado por PEO. Os potenciais de corrosão das amostras ficaram muito próximos um ao outro, porém, a amostra funcionalizada por PEO possui uma menor corrente de corrosão (Tabela 8). Isto pode estar ligado à diminuição da área do substrato exposta ao eletrólito.

Figura 59: Análise por polarização das amostras ZK30 e amostras ZK30PEO.



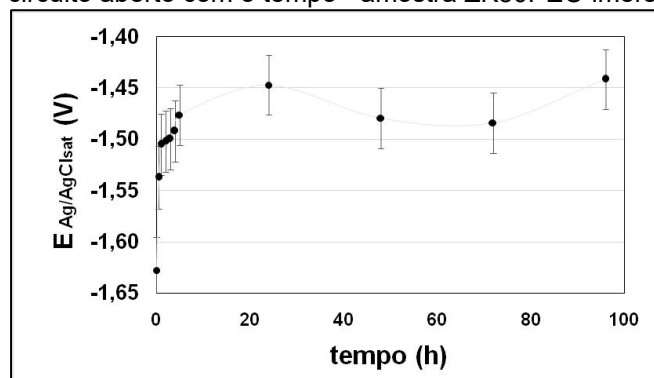
A taxa de corrosão foi calculada com o auxílio do software Nova 1.1 da Autolab, como feito para as amostras sem revestimento (Tabela 8). Os resultados apontam uma diminuição significativa da taxa de corrosão das amostras funcionalizadas por PEO.

Tabela 8: Dados comparativos das amostras obtidos pelas curvas de polarização em solução Hanks.

Amostra/ Eletrólito	$E_{corr(Ag/AgCl)}$ (V)	i_{corr} (A/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)
ZK30	-1,49	$4,49 \times 10^{-5}$	$0,26 \pm 0,02$
ZK30PEO	-1,51	$3,30 \times 10^{-6}$	$0,07 \pm 0,02$

O potencial de circuito aberto da amostra ZK30PEO foi monitorado por 96 horas imersas em solução Hanks à $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$ (Figura 60). Nas primeiras 5 horas o potencial varia de, aproximadamente, -1,63 V para -1,50 V. Após 24 horas de imersão o potencial apresenta-se menos negativo e nas seguintes fica oscilando entre -1,45 V e -1,50 V, aproximadamente. Isto indica uma tendência de estabilização nos valores de OCP.

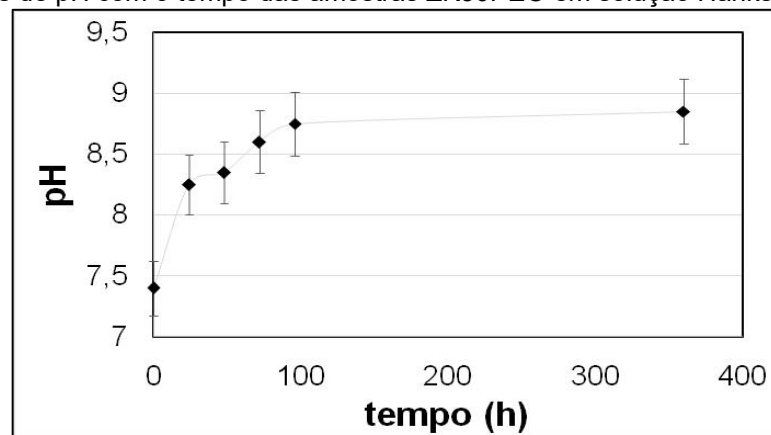
Figura 60: Potencial de circuito aberto com o tempo - amostra ZK30PEO imersa em solução Hanks.



Os valores de pH com o tempo, da amostra ZK30PEO, estão apresentados na Figura 61. Nas primeiras 24h o pH sobe de 7,4 para 8,25 e, nas horas seguintes tende a se estabilizar em torno de 8,7. Isto indica uma menor liberação de hidrogênio e menor alcalinização da solução com o tempo, em comparação com a amostra sem revestimento.

Xu et al. compararam revestimentos produzidos por oxidação a vapor (SO) e oxidação por micro arco (MAO), em amostras de Mg, no controle da degradação e na melhoria da biocompatibilidade *in vivo* e *in vitro*. Verificaram que a aplicação de ambos os revestimentos reduziu a taxa de degradação do magnésio *in vitro* no estágio inicial de imersão. Em testes *in vivo* a amostra revestida por MAO apresentou biocompatibilidade satisfatória em comparação com as outras amostras. Verificaram que a concentração de Mg^{2+} aumentou com o tempo, porém, a amostra Mg-MAO apresentou uma taxa de liberação de H_2 menor com o tempo. Também verificaram um menor valor do pH na amostra Mg-MAO durante os 30 dias de testes.⁵⁴

Figura 61: Valores de pH com o tempo das amostras ZK30PEO em solução Hanks.



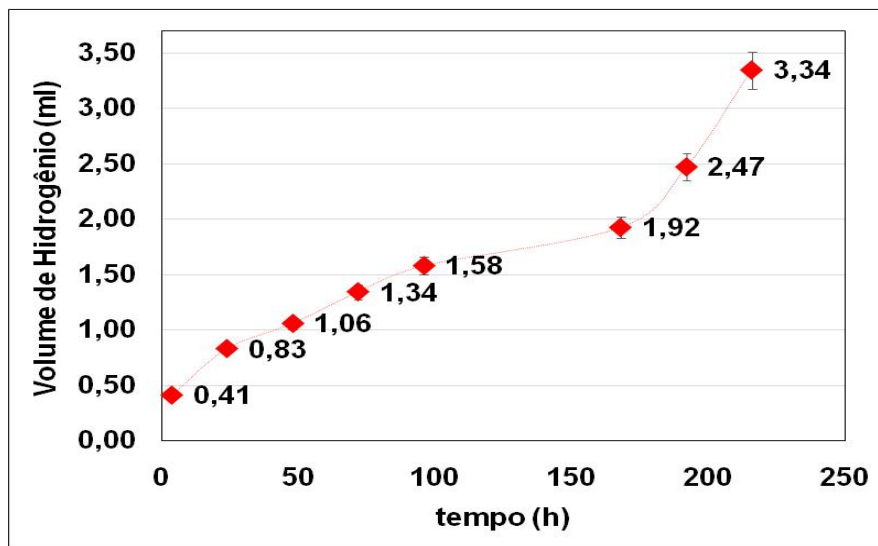
Foram feitas as medidas de perda de massa na amostra ZK30PEO porém a massa final possuía valores maiores do que a massa inicial. Logo, os cálculos de perda de massa foram obtidos a partir da liberação de hidrogênio. Isto pode ser devido à formação de óxidos hidratados dentro das porosidades do revestimento e a deposição de produtos sobre a superfície da amostra a partir da solução Hanks

A amostra funcionalizada por PEO foi imersa no sistema de captação de hidrogênio, como mostrado anteriormente. Este ensaio foi feito com o objetivo de verificar a taxa de liberação de hidrogênio com o tempo e comparar com a taxa de liberação de hidrogênio da amostra sem o revestimento.

A Figura 62 apresenta o gráfico de liberação de hidrogênio com o tempo para a amostra ZK30 com revestimento PEO. Os resultados indicam que após 48 horas ocorre uma queda na taxa de liberação de hidrogênio, porém após 172 horas de imersão ocorre um aumento significativo na taxa de liberação de hidrogênio. Isto pode significar um rompimento da camada e contato direto do eletrólito com o substrato. O valor médio da taxa diária de liberação de hidrogênio para a amostra revestida com PEO ficou em 0,40 ml/cm²/dia.

Gnedenkov et al. avaliaram a resistência à corrosão de uma liga de Mg revestida pelo processo PEO. Verificaram que o revestimento obtido por PEO, apesar de ser poroso, aumentou a resistência à corrosão da amostra. Após 96h houve um aumento na taxa de liberação do revestimento. Concluíram que com o tempo, o revestimento formado fornece o acesso controlável dos componentes do meio ativo ao substrato, isto é, limita parcialmente o contato do meio com o material, garantindo a taxa necessária de sua degradação.¹⁵²

Figura 62: Volume de hidrogênio liberado com o tempo – amostra ZK30PEO.

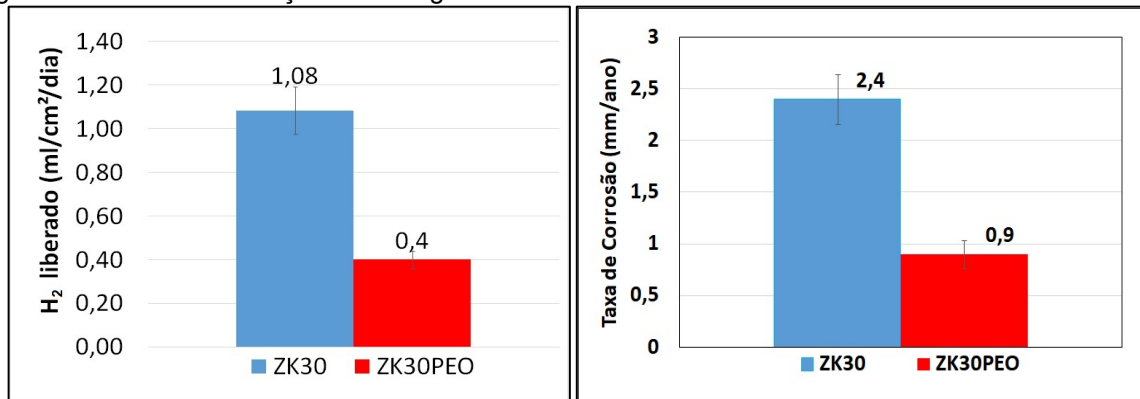


A Figura 63a apresenta as taxas de liberação de hidrogênio das amostras ZK30 e ZK30PEO. Verifica-se que a amostras ZK30 após ser funcionalizada por PEO, teve sua taxa de liberação de hidrogênio reduzida para menos da metade da taxa de liberação de hidrogênio da amostra sem o revestimento.

Conclui-se então, que a funcionalização por PEO contribuiu significativamente para a redução da liberação de hidrogênio e por consequência, a redução da taxa de corrosão do material.

Os valores da taxa de corrosão para as amostras ZK30 e ZK30PEO calculados a partir da liberação de hidrogênio estão apresentados na Figura 63b. Houve uma redução da taxa de corrosão com a aplicação do revestimento obtido por PEO. A redução da taxa de corrosão da amostra ZK30PEO foi de, aproximadamente, 2,5 vezes menor que a taxa de corrosão encontrada para a amostra ZK30.

Figura 63: Taxas de liberação de hidrogênio das amostras ZK30 e ZK30PEO.



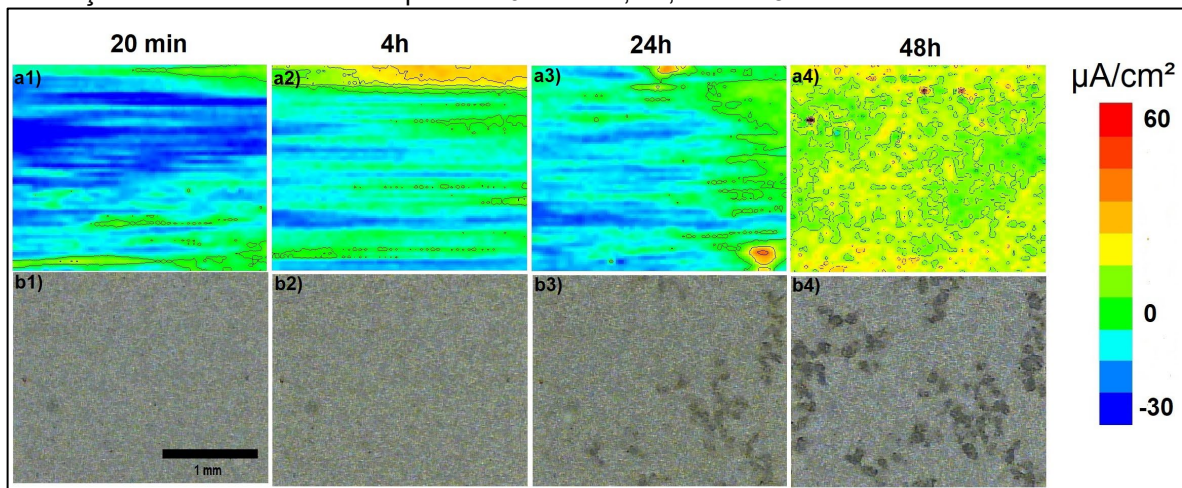
As amostras funcionalizadas por PEO foram submetidas ao ensaio de SVET com o objetivo de mapear pontos de corrosão na amostra com o tempo e verificar possíveis discontinuidades da camada. O ensaio foi realizado em potencial de circuito aberto.

A Figura 64 apresenta a superfície da amostra ZK30PEO em solução Hanks e os respectivos mapeamentos de corrente obtidos por SVET, nos tempos de 20 minutos, 4, 24 e 48 horas. Nos primeiros vinte minutos a superfície não possui nenhum ponto ativo localizado (Figura 64a1). Após 4h ocorreu o surgimento de uma região mais anódica na parte superior do mapa (Figura 64a2), representada pela região amarelada. Após 24 horas, observando a imagem por microscopia ótica (Figura 64b3), foi possível verificar uma região mais escura. No respectivo mapeamento (Figura 64a3) um pequeno ponto de corrosão mais localizada (região amarela). Nas 48 horas após início da imersão há um aumento significativo da região anódica com pequenos pontos localizados de corrosão (Figura 64a4).

Este comportamento deve estar ligado à porosidade do revestimento, bem como, a presença de trincas no mesmo, como visto anteriormente na análise por MEV. A porosidade presente no revestimento poderá contribuir para um possível aumento da área anódica.

A aplicação de um revestimento com menos porosidades ou, então, um filme polimérico que venha a preencher as fissuras e poros existentes no revestimento obtido por PEO é uma boa alternativa. Este filme polimérico deverá ter, necessariamente, os requisitos de um biomaterial absorvível e deverá preencher as porosidades por um determinado período. Também deverá ser biocompatível, ser biofuncional e ser esterilizável.

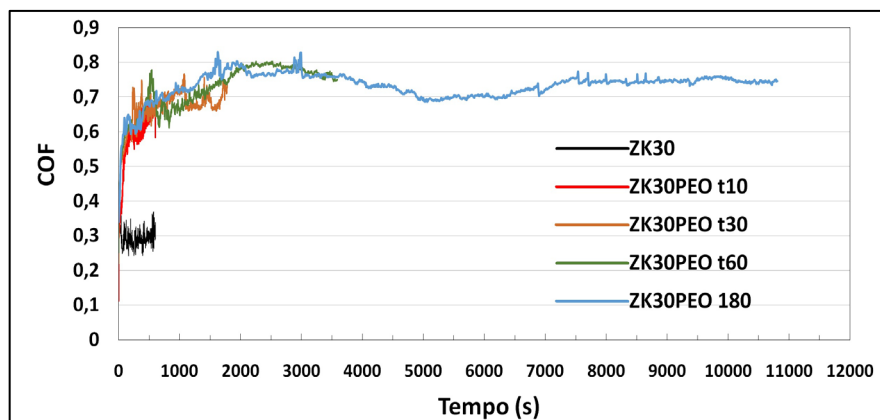
Figura 64: Mapas de corrente da amostra ZK30PEO obtidos por SVET (a) e imagens da superfície (b) em solução Hanks obtidos nos tempos de 20 minutos, 4h, 24h e 48h.



As amostras ZK30PEO também foram analisadas em ensaio de desgaste a seco com o objetivo de comparar com a resistência ao desgaste das amostras sem funcionalização por PEO.

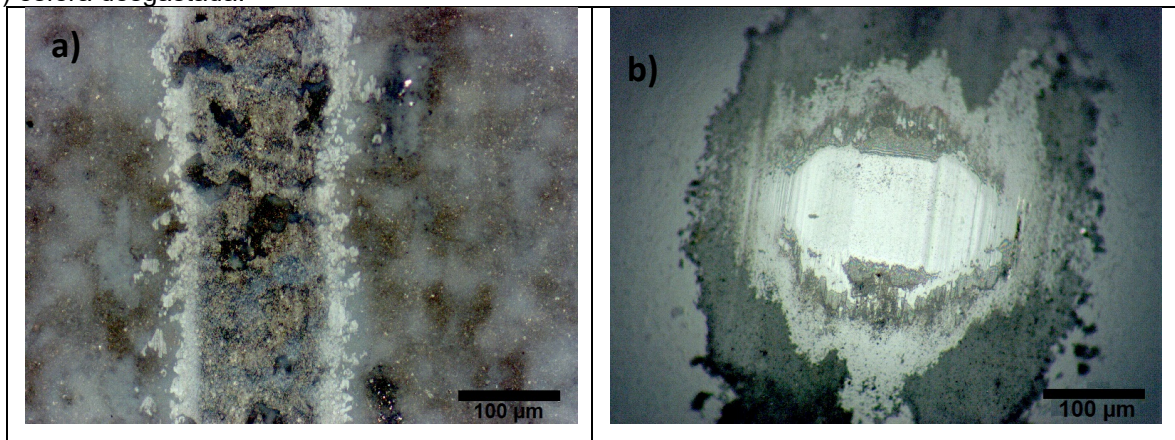
A Figura 65 apresenta o coeficiente de atrito pelo tempo das amostras ZK30 e ZK30PEO. O valor do COF aumentou em relação a amostra ZK30, ficando em torno de 0,75 ao final do experimento. Não ocorreu rompimento total do revestimento obtido pelo processo PEO no tempo de 3 horas de ensaio, nos parâmetros avaliados.

Figura 65: Coeficiente de atrito pelo tempo da amostra ZK30 e ZK30PEO com carga aplicada de 2N.



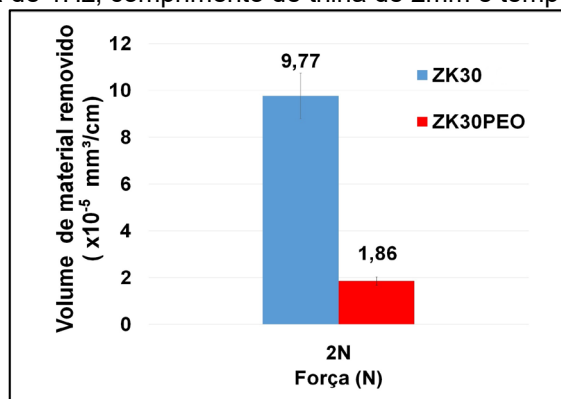
Na imagem por microscopia ótica é possível verificar porosidade dentro da trilha (Figura 66a) e material particulado nas bordas, indicando uma participação de um terceiro corpo no processo de desgaste. É possível verificar que não há aderência de material na esfera e esta possui ranhuras na superfície, indicando que houve desgaste da esfera (Figura 66b). Conclui-se, desta forma, que o mecanismo de desgaste predominante na amostra com revestimento é o mecanismo de abrasão, com presença de terceiro corpo.

Figura 66: Ensaio de desgaste a seco da amostra ZK30PEO com carga aplicada de 2N, frequência de oscilação de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de 180 minutos: a) trilha desgastada e b) esfera desgastada.



A Figura 67 apresenta os valores de desgaste por centímetro percorrido das amostras ZK30 e ZK30PEO na força de 2N para o tempo de 10 minutos. Verifica-se que o revestimento PEO aumentou a resistência ao desgaste significativamente. A aplicação do revestimento resultou em um aumento da resistência ao desgaste de, aproximadamente, 5 vezes em relação a amostra sem revestimento nos parâmetros avaliados. Não foram avaliadas amostras funcionalizadas por PEO em tribocorrosão.

Figura 67: Volume desgaste por centímetro percorrido das amostras ZK30 e ZK30PEO, com carga aplicada de 2N, frequência de 1Hz, comprimento de trilha de 2mm e tempo de ensaio de 10 minutos.



5.3.2. Aplicação de filme híbrido em amostras ZK30PEO

As amostras funcionalizadas por PEO apresentaram trincas e porosidades. Isto pode acarretar em um aumento na taxa de liberação de hidrogênio pelo contato do eletrólito com o substrato metálico. Desta forma, sugere-se aqui, a aplicação de um filme híbrido composto de quitosana + GPTMS para que estas trincas e porosidades não sejam facilitadores da corrosão. Este filme tem por função fechar temporariamente os poros e trincas, enquanto o tecido afetado se regenera.

Com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão e obter uma menor liberação de hidrogênio nos primeiros dias de imersão, as amostras funcionalizadas por PEO foram, novamente, revestidas com um filme híbrido (Sol-gel), composto de quitosana e GPTMS, o qual foi obtido pelo processo de dip-coating. As amostras com filme híbrido foram designadas por ZK30PEO+FH.

O Filme híbrido também foi aplicado em amostras sem revestimento PEO (Figura 68) porém, ocorreu uma grande liberação de hidrogênio por causa do ataque do ácido acético à superfície da amostra. Após a secagem, o filme teve um comportamento quebradiço e sem aderência. Devido a este comportamento, não serão feitas análises, para fins comparativos, em amostras com filme híbrido e sem revestimento PEO.

Figura 68: Amostra ZK30 imersa no Sol-Gel do filme híbrido.

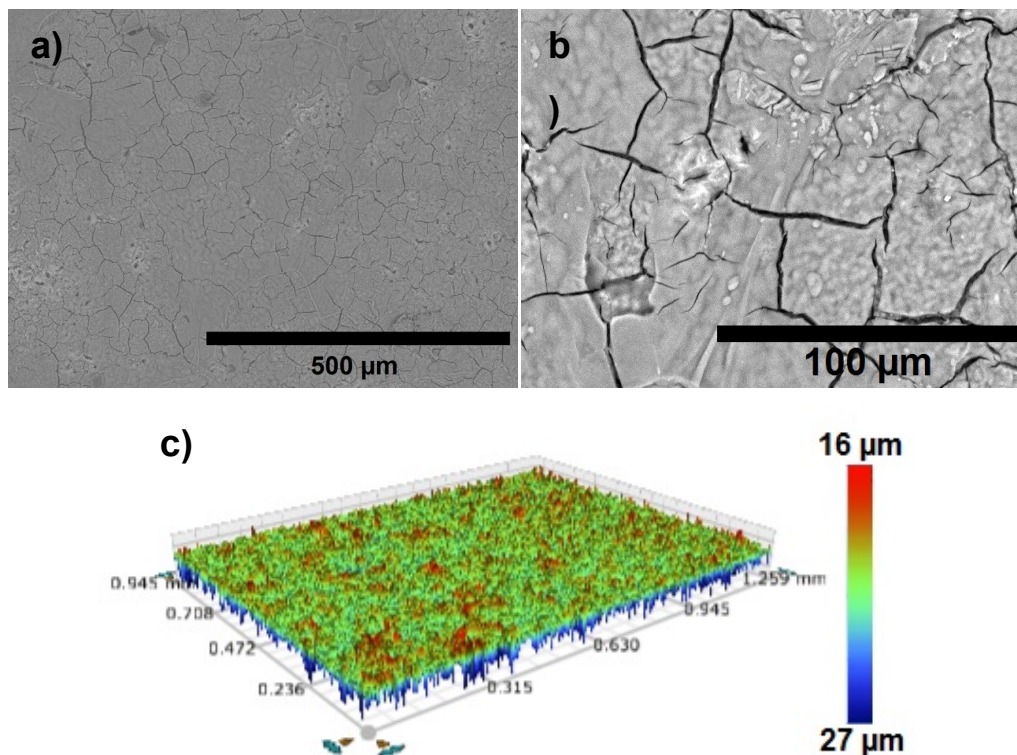


A imagem da superfície da amostra ZK30PEO+FH obtida por MEV está apresentada na Figura 69a e Figura 69b. É possível verificar rachaduras distribuídas pela superfície do tipo “terra rachada”. Logo, o eletrólito poderá penetrar entre as fissuras e entrar em contato direto com o revestimento PEO e com o substrato.

Cabe lembrar que a aplicação de um filme híbrido não possui a intenção de produzir um filme barreira que impeça a degradação do material, mas sim, um filme que retarde sua degradação e, por consequência, a liberação de hidrogênio para o meio.

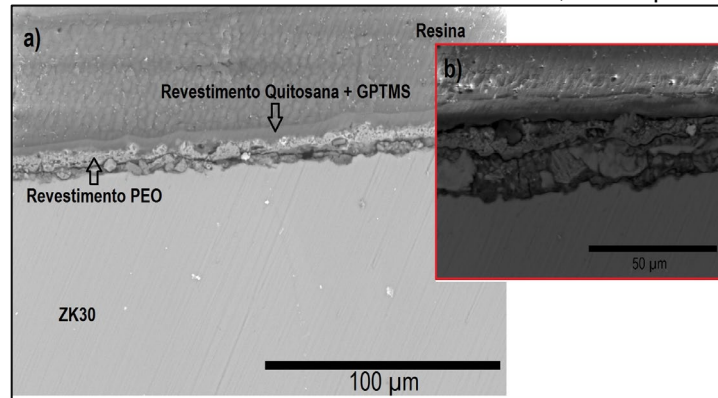
A rugosidade da amostra ZK30PEO+FH apresentou valores ($3,6 \mu\text{m} \pm 0,6$) ligeiramente menores em relação a amostra apenas com o revestimento PEO. Isto deve estar ligado ao fato de o revestimento híbrido agir como um selante dos poros presentes no revestimento obtido por PEO (Figura 69c). A rugosidade da superfície favorece e facilita a adesão e proliferação de células do tecido, potencializando sua cicatrização.¹⁵³

Figura 69: a) Superfície da amostra ZK30PEO+FH b) detalhe das microfissuras no FH e c) análise por interferometria ótica.



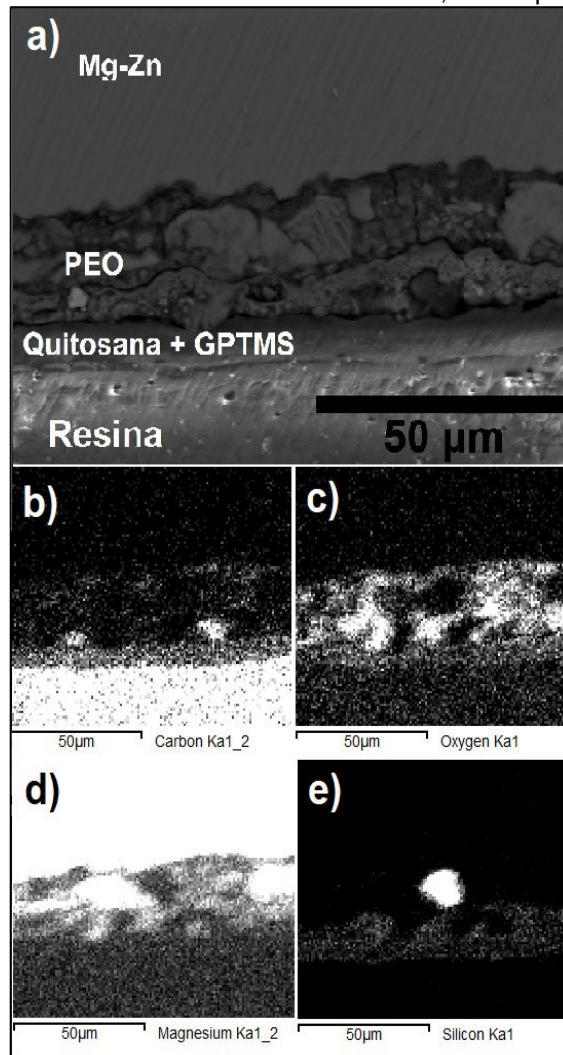
A Figura 70 apresenta o corte transversal da amostra ZK30PEO+FH, obtida por MEV. O revestimento híbrido de quitosana com GPTMS apresentou uma camada com espessura média de $7,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

Figura 70: Imagem em corte transversal da amostra ZK30PEO+FH, obtida por MEV.



A análise por MEV/EDS em corte transversal da amostra ZK30PEO+FH está apresentada na Figura 71a. Na análise por EDS, verifica-se a presença do elemento C (Figura 71b) e Si (Figura 71e) no filme de quitosana + GPTMS. O elemento silício também é encontrado na camada obtida por PEO devido à sua incorporação no revestimento PEO.

Figura 71: Imagem em corte transversal da amostra ZK30 + FH, obtida por MEV.



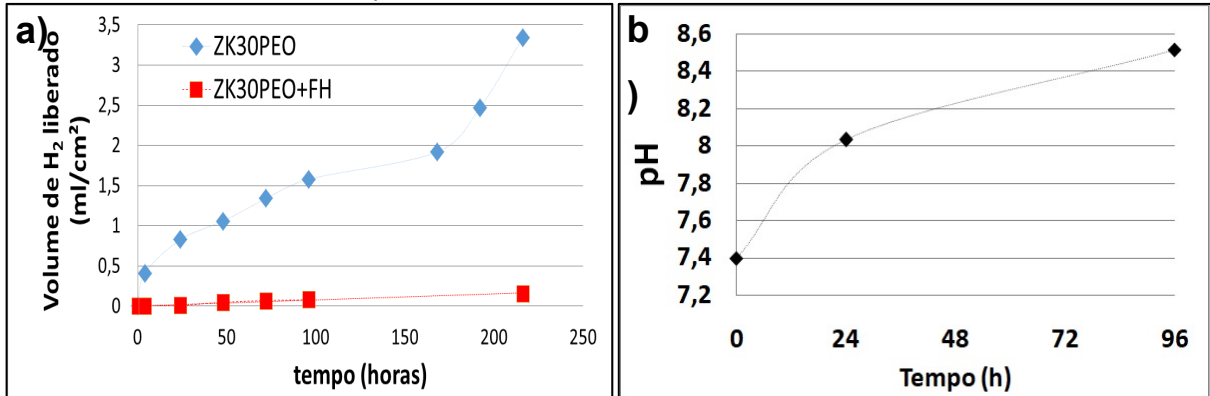
A liberação de H_2 foi avaliada com a imersão das amostras em solução Hanks pelo tempo de 10 dias. A Figura 72a apresenta os resultados e verifica-se que a aplicação de um revestimento híbrido sobre a superfície do PEO diminuiu, significativamente, o volume de hidrogênio liberado no período de tempo analisado.

Desta forma, é possível concluir que o revestimento híbrido melhorou a resistência à corrosão do material penetrando nos poros da camada obtida por PEO, retardando o contato do eletrólito com o substrato. A liberação de hidrogênio prejudica o crescimento celular, não só pela modificação do pH, mas pela ação mecânica, impedindo que a célula possa aderir e crescer sobre a superfície do material.

Yiqiang Yu et al. avaliaram os efeitos sistêmicos da degradação do Mg de alta pureza implantados em cobaias de coelhos por 52 semanas. Verificaram que um dos principais produtos de degradação (OH^-), pode afetar diretamente o valor de pH do microambiente circundante e os resultados mostraram que o pH aumentou significativamente nas primeiras 4 semanas, diminuindo gradualmente ao longo do tempo e voltando ao nível original em 26 semanas. À medida que ocorreu a degradação do Mg, houve a formação de hidrogênio e a cavidade de gás na interface osso-implante pode afetar muito o contato osso-implante (osseointegração) e o reparo ósseo. Os resultados mostraram que a quantidade de hidrogênio aumentou no início do implante do Mg e a velocidade de eliminação do gás gradualmente superou a velocidade de geração. Esse fenômeno indica que o hidrogênio não se acumulou no tecido ósseo e pôde ser eliminado pelo fluido corporal. Verificaram, ainda, que a resposta do tecido ósseo nas interfaces osso-implante exibiu uma tendência de recuperação gradual e estabilidade dentro de 26 semanas após o implante.¹⁵⁴

Os resultados das medidas de pH com o tempo da amostra ZK30PEO+FH (Figura 72b) foram próximos aos apresentados pela amostra ZK30PEO (Figura 61), nas primeiras 96 horas de ensaio. Um menor valor de pH obtido por um determinado tempo indica uma menor taxa de corrosão, e por consequência, uma menor taxa de liberação de hidrogênio.

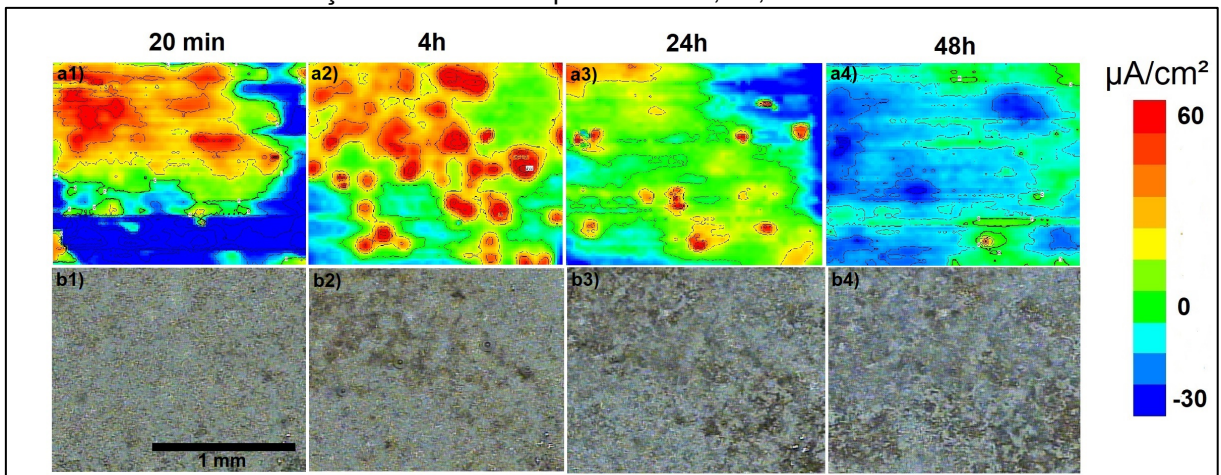
Figura 72: a) Liberação de hidrogênio da amostra ZK30PEO+FH em comparação com a amostra ZK30PEO, imersas em solução Hanks pelo tempo de 10 dias e b) Valores de pH da solução da amostra ZK30PEO+FH imersa por 96 horas.



Analisando os mapas de corrente obtidos por SVET da amostra ZK30PEO+FH (Figura 73a) é possível verificar pontos localizados de corrente anódica representados por cor vermelho-alaranjada e áreas catódicas representadas pela cor azul, em todos os tempos de imersão. Porém, há uma diminuição gradativa da região anódica com o tempo de imersão. Nas primeiras 4 horas é possível verificar pontos localizados de corrente anódica (Figura 73a1 e Figura 73a2). Após 24 horas de imersão em solução Hanks (Figura 73a3) ocorre uma diminuição na intensidade destes picos de corrente anódica indicando que houve uma formação de filme passivo nestas áreas. Em 48 h após a imersão (Figura 73a4) há uma diminuição significativa na região anódica e um crescimento da região catódica.

Na imagem do microscópio óptico do equipamento de SVET (Figura 73b) não é possível verificar pontos localizados de corrosão, em comparação com a amostra sem revestimento (Figura 32).

Figura 73: Análise da amostra ZK30FH por SVET: a) Mapas de corrente SVET e b) imagem de MO da amostra imersa em solução Hanks nos tempos de 20min, 4h, 24h e 48h.



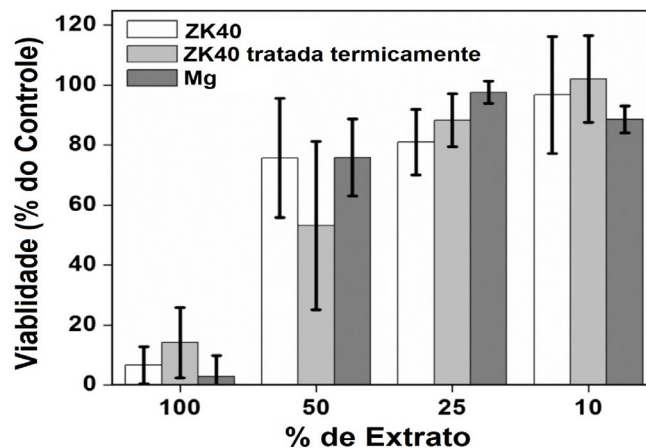
5.3.3. Avaliação da citotoxicidade das amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH

O ensaio biológico de citotoxicidade foi desenvolvido em cooperação com a Universidade Luterana do Brasil, no Programa de Pós-graduação de Biologia Celular e Molecular. O teste de citotoxicidade tem como objetivo avaliar a viabilidade celular de células da linhagem L929 (fibroblastos de rato) em contato indireto com as amostras de biomateriais, a partir da técnica de extração do meio de cultura.

Bobe *et al.* verificaram que a composição do meio de cultura de células influencia significativamente a composição iônica do extrato dissolvendo seletivamente os íons de amostras de magnésio ou seus produtos de corrosão. Relataram, também, que a concentração de L-glutamina nos meios de cultura de células causa uma taxa de corrosão mais alta, pois a L-glutamina pode formar complexos com íons Mg, resultando em maior liberação de íons Mg nos meios. Deve-se ressaltar que a solução DMEM possui mais de 4 vezes da concentração de L-glutamina em comparação com outra solução utilizada neste tipo de ensaio, a solução α MEM.¹⁵⁵

Hong et al. avaliaram a citotoxicidade de amostras de magnésio com diferentes diluições do extrato obtido após 72h de imersão da amostra em meio α MEM (Figura 74). O extrato foi designado como 100%, e foram feitas diluições do extrato de 50%, 25% e 10%. Verificaram que com o aumento da diluição o material apresentou boa viabilidade celular.¹⁵⁶

Figura 74: Citotoxicidade indireta de células MC3T3 cultivadas por 3 dias em meio extrato de Mg puro, liga ZK40 tratada e Z40 tratadas termicamente (T4). A viabilidade é tomada como uma porcentagem do controle negativo.¹⁵⁶



Fonte: adaptado de Daeho Hong et al.¹⁵⁶

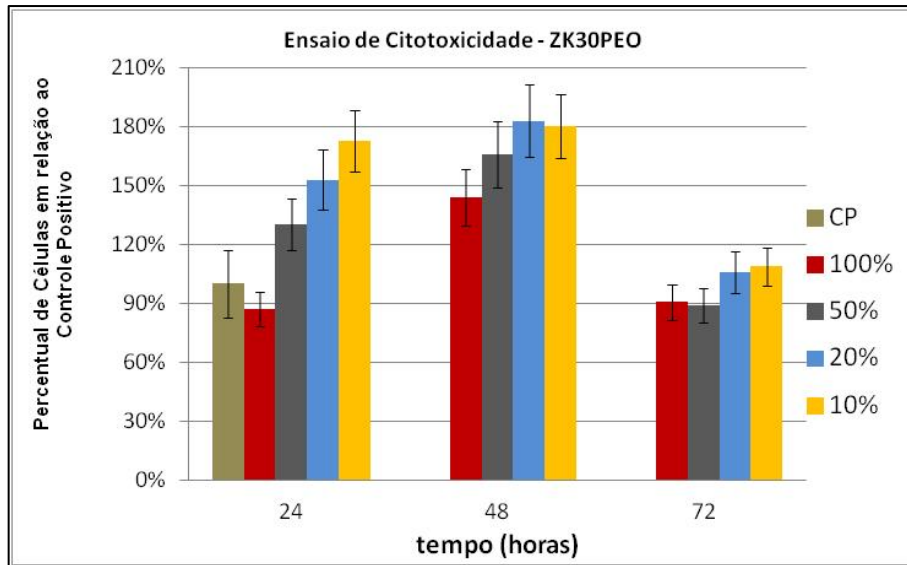
Fischer et al. estudaram uma preparação alternativa do extrato em relação ao padrão ISO e investigaram a influência dos extratos na citotoxicidade do material. O processo de degradação de materiais de magnésio leva a um extrato altamente concentrado, com alta osmolaridade e concentração de íons de magnésio. Além disso, ocorre alterações severas no pH, forte produção de hidrogênio e a formação de produtos de corrosão. *In vivo*, o corpo humano regula essas mudanças no ambiente local por processos de transporte ativo, o que não ocorre nos ensaios *in vitro*. Logo, os autores recomendaram uma diluição do extrato preparado em relação as normas ISO. Com base nos resultados propuseram melhorias nos testes de citotoxicidade do magnésio e suas ligas e modificações nos protocolos que utilizam as diretrizes das atuais normas ISO. Recomendaram que os extratos, obtidos pela imersão de materiais de magnésio em ensaios *in vivo*, sejam diluídos em 10 vezes em relação ao utilizado pelas normas ISO.¹⁵⁷

Desta forma, as amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH foram avaliadas quanto ao comportamento citotóxico em meio QMEM, com diluições do extrato de 50%, 20% e 10%. Respeitou-se a relação 1,25 ml de solução para cada 1 cm² de área exposta da amostra¹⁵⁸.

As alíquotas do extrato QMEM bem como alíquotas das soluções (extrato) foram retiradas após 24, 48 e 72 e colocadas em contato com as células. Também foram feitas diluições do extrato com meio QMEM na proporção de 50%, 20% e 10% de extrato.

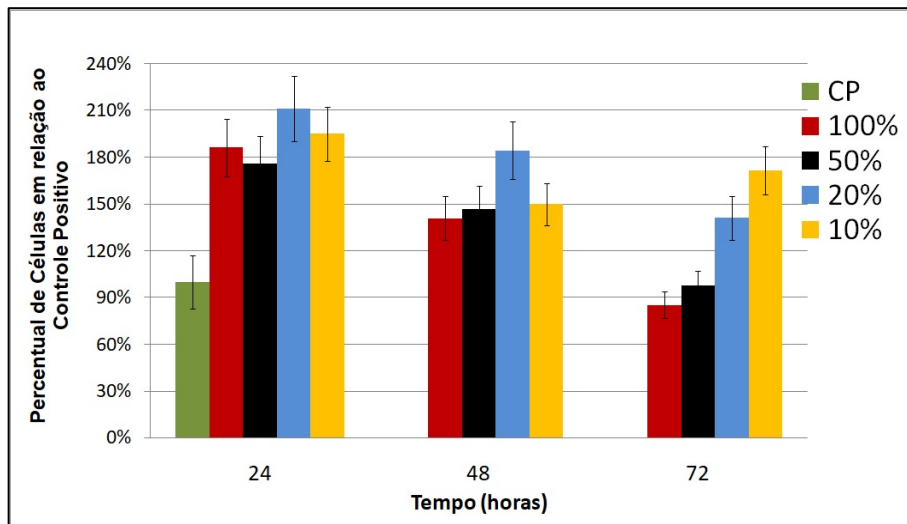
O percentual de atividade celular em relação ao controle positivo após 24, 48 e 72h da amostra ZK30PEO imersas em solução QMEM e suas diluições está apresentado na Figura 75. O controle positivo corresponde ao número inicial de células. Em até 48 horas ocorre o crescimento celular em relação ao controle positivo. Após 72 horas de imersão, o percentual de células permanece acima do mínimo permitido pela Norma ISO 10993-5, isto é, encontram-se acima de 70% em relação aos valores do controle positivo. Isto pode estar ligado ao fato de ocorrer um crescimento inicial das células e, após 48 horas as células, como não há mais espaço físico para continuarem crescendo, as células começam a fagocitar, resultando numa diminuição na atividade celular.

Figura 75: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 24, 48 e 72h de imersão da amostra ZK30PEO em solução α MEM com as diluições de 50%, 20% e 10% de extrato.



Da mesma forma, foram analisados os extratos da amostra ZK30PEO+FH e foi possível verificar que após 72 h (Figura 76) ocorreu um crescimento celular em relação ao controle positivo com concentrações de extrato de 20% e 10%. Isto indica que a presença do revestimento híbrido de quitosana e GPTMS, aplicado sobre o revestimento obtido por PEO, pode ter estimulado o crescimento celular. Nas concentrações de 100% e 50% de extrato Houve um crescimento celular nas primeiras 48 horas e após, ocorreu um decaimento na atividade celular, permanecendo os valores próximos ao do controle positivo e acima de 75% de atividade celular.

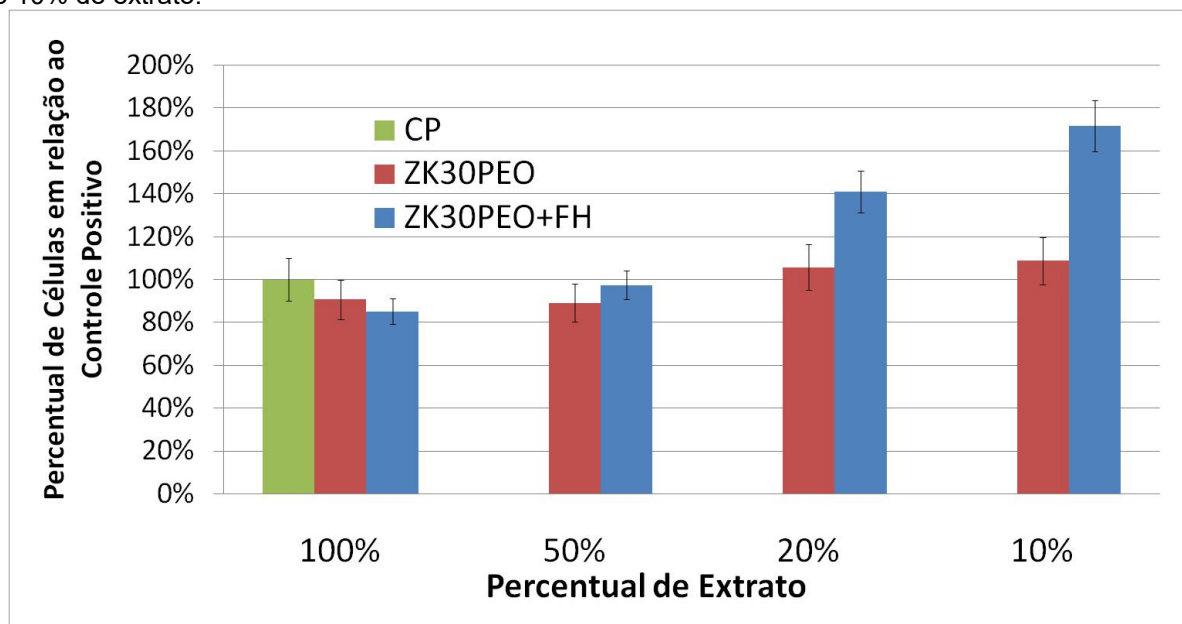
Figura 76: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 24, 48 e 72h de imersão da amostra ZK30PEO+FH em solução α MEM com as concentrações de 100%, 50%, 20% e 10% de extrato.



A Figura 77 apresenta os dados comparativos entre as amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH após 72h, em relação ao controle positivo, e a porcentagem de extrato presente no meio de cultura das células. Verifica-se que, sem a diluição do extrato e com diluição de 50% não houveram alterações significativas ($p < 0,05$) nos comportamentos das amostras. Já nos meios com concentrações de extrato de 20% e 10% ocorreram os maiores valores de crescimento celular em relação ao controle positivo.

A amostra ZK30PEO+FH apresentou um maior crescimento celular em relação a amostra ZK30PEO nas diluições de 20% e 10%. Isto pode estar ligado ao fato do revestimento tornar mais estável o pH da solução e a quitosana presente no revestimento estimular o crescimento celular.

Figura 77: Percentual de células vivas em relação ao controle positivo, após 72h de imersão das amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH em solução α MEM com as concentrações de 100%, 50%, 20% e 10% de extrato.



5.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A partir dos dados obtidos nos ensaios para avaliação da resistência à corrosão, ao desgaste e citotoxicidade das amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH é possível concluir:

- Foi possível obter um revestimento através de anodização assistida por plasma na liga de magnésio ZK30. Este revestimento obtido é poroso, possui trincas e é composto, basicamente, de silicato de magnésio e óxido de magnésio.

- A corrente de corrosão da amostra ZK30PEO obtida por polarização é, significativamente, menor que a da amostra ZK30 (sem revestimento).

- A taxa de liberação média de hidrogênio da amostra ZK30PEO reduziu, aproximadamente, 2,5 vezes em relação à amostra ZK30, nos parâmetros analisados.

- A amostra ZK30PEO, em ensaio de SVET, apresentou um aumento da região anódica, após 48h de imersão, com pequenos pontos localizados de corrosão.

- No ensaio de desgaste a seco, a amostras ZK30PEO apresentou valores de COF maiores que a amostra sem revestimento, indicando uma maior resistência ao deslizamento. Isto deve estar ligado ao aumento de rugosidade superficial pela aplicação do revestimento obtido por PEO.

- A aplicação do revestimento PEO aumentou significativamente a resistência ao desgaste, em relação à amostra sem revestimento. Isto é devido a formação de um revestimento cerâmico.

- Houve desgaste e formação de estrias na superfície do contra corpo, indicando um desgaste predominantemente abrasivo.

- O volume de material removido no ensaio de desgaste a seco diminuiu significativamente, na amostra com revestimento PEO, em comparação com a amostra sem revestimento, nos parâmetros analisados.

- O filme híbrido obtido por *dip coating* sobre o revestimento apresentou rachaduras pela superfície.

- O valor da rugosidade superficial foi ligeiramente menor na amostra ZK30PEO+FH em comparação com a amostra ZK30PEO indicando que o filme híbrido agiu como um selante dos poros presentes no revestimento obtido por PEO.

- Os valores de H₂ liberado foram significativamente menores na amostra ZK30PEO+FH quando comparada com a amostra ZK30PEO.
- Na análise por SVET a amostra ZK30PEO+FH apresentou, nas primeiras 24h, regiões localizadas com significativa intensidade de corrente, porém, após 48h houve um decaimento das regiões anódicas indicando uma queda na densidade de corrente.
- A amostra ZK30PEO apresentou um aumento na atividade metabólica celular nas primeiras 48 horas em comparação com o controle positivo.
- Após 72h as amostras ZK30PEO apresentaram valores superiores à 75% de viabilidade celular, em todas as diluições, quando comparadas com o controle positivo.
- Após 72h a viabilidade celular nos extratos da amostra ZK30PEO+FH apresenta valores acima de 75% quando comparadas com o controle positivo.
- Quando comparadas entre si, após 72h, as amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH apresentaram viabilidade celular muito próximas com 100% e 50% de extrato.
- Com diluições de 20% e 10% do extrato, a amostra ZK30PEO+FH apresentou valores de viabilidade celular maiores que a amostra ZK30PEO, indicando que o filme de quitosana+GPTMS induziu o crescimento celular.

6. CONCLUSÕES

- A liga ZK30 apresentou melhores resultados nos ensaios de corrosão por perda de massa e liberação de H_2 , nas soluções analisadas.
- No ensaio de desgaste a seco, ocorreu a adesão de material sobre a esfera em todas as amostras ensaiadas, o que indica a predominância deste mecanismo de adesivo.
- No ensaio de desgaste a amostra ZK30 apresentou um maior volume de material removido, nas condições avaliadas, indicando uma menor resistência ao desgaste a seco desta amostra em relação à amostra ZK60.
- No ensaio de tribocorrosão as amostras ZK30 e ZK60 apresentaram uma perda de material muito próximos. Isto deve estar relacionado ao fato da amostra ZK30 possuir uma melhor resistência à corrosão, contrabalançando a sua menor resistência ao desgaste.
- Foi possível obter um revestimento através da funcionalização por anodização assistida por plasma na liga de magnésio ZK30 sendo que o revestimento obtido possui poros não-homogêneos e trincas por toda a superfície.
- Houve uma melhora significativa na taxa de corrosão da liga funcionalizada por PEO em relação a liga sem revestimento e a taxa de liberação média de hidrogênio da amostra ZK30PEO reduziu significativamente em relação à amostra ZK30, nos parâmetros analisados. O revestimento PEO agiu como uma barreira, diminuindo o contato do eletrólito com o substrato.
- A funcionalização por PEO aumentou significativamente a resistência ao desgaste, em relação à amostra sem funcionalização sendo que o volume de material removido, diminuiu em aproximadamente 5 vezes em relação à amostra sem funcionalização, nos parâmetros analisados.
- O filme híbrido obtido sobre o revestimento funcionalizado por PEO apresentou trincas pela superfície. Apesar disso, apresentou uma menor rugosidade em relação a amostra sem filme híbrido indicando uma ação selante dos poros presentes no revestimento obtido por PEO.
- Os valores de H_2 liberado foram significativamente menores na amostra ZK30PEO+FH quando comparada com a amostra ZK30PEO. Isto deve, novamente, estar ligado ao fato do filme híbrido selar os poros do revestimento obtido por PEO, reduzindo o contato do eletrólito com o substrato.

- Quanto à citotoxicidade, as amostras ZK30PEO e ZK30PEO+FH apresentaram, após 72h, valores de atividade celular acima de 75%, indicando que o material não é citotóxico.
- A amostra ZK30PEO+FH apresentou uma maior atividade metabólica celular nas diluições de 20% e 10%.

Dessa forma, considerando os dados analisados, conclui-se que a liga ZK30 reúne promissoras propriedades para ser utilizada como material para implantes biomédicos, a partir da funcionalização de sua superfície.

7. TRABALHOS FUTUROS

Entre as recomendações para trabalhos futuros podemos citar:

- Avaliar o comportamento tribocorrosivo de amostras funcionalizadas pelo processo PEO e com filme híbrido.
- Avaliar o comportamento de degradação da liga funcionalizada pelo processo PEO e com filme híbrido, *in vivo*.
- Avaliar o comportamento mecânico após funcionalização da superfície.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

- Joel da Silva Rodrigues, Leonardo Marasca Antonini, António Alexandre da Cunha Bastos, Jie Zhou, Célia de Fraga Malfatti. Corrosion resistance and tribological behavior of ZK30 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology* 410 (2021) 126983.
- Léo Mussulini, Joel da Silva Rodrigues, Célia Malfatti. Comportamento de desgaste da liga de magnésio ZK30 revestida pelo processo de anodização assistida por plasma (PEO). *Anais INOVTEC 2019*. p. 418-427.
- Agostini, Tobias Bertoldi; Rodrigues, Joel da Silva; Malfatti, Célia de Fraga. COMPORTAMENTO CORROSIVO DE LIGAS DE MAGNÉSIO ZK30 E ZK60 EM SBF KOKUBO , p. 2610-2615. In: *72nd ABM Annual Congress*, São Paulo, 2017. ISSN: 2594-5327 , DOI 10.5151/1516-392X-30740.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Ana Paula V. Pereira, Wander L. Vasconcelos e Rodrigo L. Oréfice. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 9 (1999) 104-109.
- ² Kirsten Y. Renkema, R. Todd Alexander, René J. Bindels & Joost G. Hoenderop. Calcium and phosphate homeostasis: Concerted interplay of new regulators, *Annals of Medicine* 40 (2008) 82-91.
- ³ Harry Rubin. Magnesium: the missing element in molecular views of cell proliferation control. *BioEssays* 2005 27(3):311-320.
- ⁴ Andrea Hartwig, Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research* 475 (2001) 113-121.
- ⁵ T. Okuma. Magnesium and bone strength. *Nutrition* 17 (2001) 679–680.
- ⁶ CHENG Ying-liang, QIN Ting-wei, WANG Hui-min, ZHANG Zhao. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 517-524.
- ⁷ Sarah Höhna , Sannakaisa Virtanena, Aldo R. Boccaccinib. Protein adsorption on magnesium and its alloys: A review. *Applied Surface Science* 464 (2019) 212–219.
- ⁸ Sujata K. Bhatia. *Engineering Biomaterials for Regenerative Medicine: Novel Technologies for Clinical Applications*. Springer. New York. 2012.
- ⁹ S. Virtanen. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1600– 1608.
- ¹⁰ De-Bao Liu, Bo Wu, Xiao Wang, Min-Fang Chen. Corrosion and wear behavior of an Mg–2Zn–0.2Mn alloy in simulated body fluid. *Rare Metals* 34 (2015) 553-559.
- ¹¹ Popov, V. L. *Contact Mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*. Springer. New York. 2010.
- ¹² Xiaoxu Zhang, Qing Li, Longqin Li, Peng Zhang, Zhongwei Wang, Funan Chen. Fabrication of hydroxyapatite/stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy. *Materials Letters* 88 (2012) 76–78.
- ¹³ Jinshu Xie, Jinghuai Zhang, Shujuan Liu, Zehua Li, Li Zhang, Ruizhi Wu, Legan Hou, Milin Zhang. Hydrothermal Synthesis of Protective Coating on Mg Alloy for Degradable Implant Applications. *Coatings* 9 (2019) 1:10. DOI:10.3390/coatings9030160.
- ¹⁴ Xinyan Wang, Xiaopeng Lu, Pengfei Ju, Yan Chen, Tao Zhang, Fuhui Wang. Thermal control property and corrosion resistance of PEO coatings on AZ91 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology* 393 (2020) 125709.
- ¹⁵ Hang Li, Songtao Lu, Wei Qin, Lu Han, Xiaohong Wu. Improving the wear properties of AZ31 magnesium alloy under vacuum low-temperature condition by plasma electrolytic oxidation coating. *Acta Astronautica* 116 (2015) 126–131.
- ¹⁶ Sang-Chul Jung, Kang Lee, Byung-Hoon Kim. Biocompatibility of plasma polymerized sandblasted large grit and acid titanium surface. *Thin Solid Films* 521 (2012) 150–154.
- ¹⁷ A. Batan, F. Brusciotti, I. De Graeve, J. Vereecken, M. Wenkin, M. Piens. J.J. Pireaux, F. Reniers, H. Terry. Comparison between wet deposition and plasma deposition of silane coatings on aluminium. *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 126-132.

-
- ¹⁸ Cullian Wen, Shaokang Guan, Li Peng, Chenxing Ren, Xiang Wang, Zhonghua Hu. Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications. *Applied Surface Science* 255 (2009) 6433–6438.
- ¹⁹ Benjamin M. Wilke, Lei Zhang, Weiping Li, Chengyun Ning, Cheng-fu Chen, Yanhong Gu. Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. Earle's Balance Salt Solution. *Applied Surface Science* 363 (2016) 328–337.
- ²⁰ Rodrigo Lambert Oréface, Marivalda de Magalhães Pereira, Herman Sander Mansur. *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, Guanabara, Koogan, 2012.
- ²¹ Ebtisam Wilkins, Wade Radford. Biomaterials for Implanted Closed Loop Insulin Delivery System: A Review. *Biosensors and Bioelectronics* 5 (1990) 167-213.
- ²² Roger Narayan. *Biomedical Materials*. Editora: Springer. North Carolina. USA. 2009.
- ²³ Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press. California. USA. 2004.
- ²⁴ Sankalp Agarwal, James Curtin, Brendan Duffy, Swarna Jaiswal. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering C* 68 (2016) 948–963.
- ²⁵ N.E. Putra, M.J. Mirzaali, I. Apachitei, J. Zhou, A.A. Zadpoor. Multi-material additive manufacturing technologies for Ti-, Mg-, and Fe-based biomaterials for bone substitution. *Acta Biomaterialia* 109 (2020) 1-20.
- ²⁶ Samson Afewerki, Nicole Bassous, Samarah Harb, Carlos Palo-Nieto, Guillermo U. Ruiz-Esparza, Fernanda R. Marciano, Thomas J. Webster, André Sales Aguiar Furtado, Anderson O. Lobo. Advances in dual functional antimicrobial and osteoinductive biomaterials for orthopaedic applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 24 (2020) 102-143.
- ²⁷ Mark P. Staigera, Alexis M. Pietaka, Jerawala Huadmaia, George Dias. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* 27 (2006) 1728–1734
- ²⁸ Huafang Li, Yufeng Zheng, Ling Qin. Progress of biodegradable metals. *Progress in Natural Science: Materials International* 24 (2014) 414–422.
- ²⁹ Sannakaisa Virtanen. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1600–1608.
- ³⁰ Hamdy Ibrahim, Sajedeh Nasr Esfahani, Behrang Poorganji, David Dean, Mohammad Elahinia. Resorbable bone fixation alloys, forming, and post-fabrication treatments. *Materials Science and Engineering C* 70 (2017) 870–888.
- ³¹ Chang-peng WANG, Ying-ying ZHANG, Di-fan LI, Hua-sheng MEI, Wei ZHANG, Jie LIU. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 3621-3628
- ³² Yongjun Chen, Zhigang Xu, Christopher Smith, Jag Sankar. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 4561–4573.
- ³³ Higgins, Raymond Aurelius. *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*. DIFEL. São Paulo. 1982.
- ³⁴ Patrick J. Denard, Patric Raiss, Reuben Gobezie, T. Bradley Edwards, Evan Lederman. Stress shielding of the humerus in press-fit anatomic shoulder arthroplasty: review and recommendations for evaluation. *J Shoulder Elbow Surgery* 27 (2018) 1139–1147.

-
- ³⁵ Alejandra Rodriguez-Contreras, Miquel Punset, José A. Calero, Francisco Javier Gil, Elisa Ruperez, José María Manero. Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review. *Journal of Materials Science & Technology* 76 (2021) 129–149.
- ³⁶ Nicholas Travis Kirkland, Nick Birbilis. *Magnesium Biomaterials: Design, Testing, and Best Practice*. Springer. New York. 132 p.
- ³⁷ Hamouda M. Mousa, Kamal H. Hussein, Heung M. Woo, Chan Hee Park, Cheol Sang Kim. One-step anodization deposition of anticorrosive bioceramic compounds on AZ31B magnesium alloy for biomedical application. *Ceramics International* 41 (2015) 10861–10870.
- ³⁸ Sankalp Agarwal, James Curtin, Brendan Duffy, Swarna Jaiswal. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering C* 68 (2016) 948–963.
- ³⁹ ASTM B93/B93M-15. *Standard Specification for Magnesium Alloys in Ingot Form for Sand Castings, Permanent Mold Castings, and Die Castings*. Pensylvânia. USA.
- ⁴⁰ Ioannis A. Kartsonakis, Stefan G. Stanciub, Alecs A. Matei, Evangelia K. Karaxi, Radu Hristub, Antonis Karantonis, Costas A. Charitidis. Evaluation of the protective ability of typical corrosion inhibitors for magnesium alloys towards the Mg ZK30 variant. *Corrosion Science* 100 (2015) 194–208.
- ⁴¹ H.Y.Choi,W.J.Kim. Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 51 (2015) 291-301.
- ⁴² Junxiu Chen, Lili Tan, Xiaoming Yu, Iniobong P. Etim, Muhammad Ibrahim, Ke Yang. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 87 (2018) 68–79.
- ⁴³ Yongjun Chen, Zhigang Xu, Christopher Smith, Jag Sankar. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 4561–4573.
- ⁴⁴ Zheng-Zheng Yin, Wei-Chen Qi , Rong-Chang Zeng , Xiao-Bo Chen, Chang-Dong Gu , Shao-Kang Guan , Yu-Fen Zheng. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* 8 (2020) 42-65.
- ⁴⁵ Lucija Tomljenovic. Aluminum and Alzheimer's Disease: After a Century of Controversy, Is there a Plausible Link? *Journal of Alzheimer's Disease* 23 (2011) 567–598.
- ⁴⁶ ASTM Handbook. *Alloy Phase Diagrams*. Volume 3. ASM International. EUA. 1992.
- ⁴⁷ Jiangfeng Song, Zhi Wang, Yuanding Huang, Amirthalingam Srinivasan, Felix Beckmann, Karl Ulrich Kainer, Norbert Hort. Effect of Zn addition on hot tearing behaviour of Mg–0.5Ca–xZn alloys. *Materials and Design* 87 (2015) 157–170.
- ⁴⁸ Shuhua Cai, Ting Lei, Nianfeng Li, Fangfang Feng. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys. *Materials Science and Engineering C* 32 (2012) 2570–2577.
- ⁴⁹ CHEN Xian-hua, HUANG Xiao-wang, PAN Fu-sheng, TANG Ai-tao, WANG Jing-feng, ZHANG Ding-fei. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZK60 Mg alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 754-760.
- ⁵⁰ S.C. Wang, C.P. Chou. Effect of adding Sc and Zr on grain refinement and ductility of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 197 (2008) 116–121.
- ⁵¹ Hendra Hermawan. *Biodegradable Metals: from concept to applications*. Springer. 2012.

-
- ⁵² Andej Atrens, Ming Liu, Nor Ishida Zainal Abidin. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1609–1636.
- ⁵³ S. Virtanen. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1600–1608.
- ⁵⁴ Haitao Xu, Tu Hu, Manle Wang, Yuxin Zheng, Hui Qin, Huiliang Cao, Zhiquan An, Degradability and Biocompatibility of Magnesium-MAO: the Consistency and Contradiction Between *in-vitro* and *in-vivo* Outcomes. *Arabian Journal of Chemistry* 13 (2020) 2795–2805.
- ⁵⁵ Mojtaba Barzegari, Di Mei, Sviatlana V. Lamaka, Liesbet Geris. Computational modeling of degradation process of biodegradable magnesium biomaterials. *Corrosion Science* 190 (2021) 109674.
- ⁵⁶ Pan Xiong, Jiang Long Yan, Pei Wang, ZhaoJun Jia, Wenhao Zhou, Wei Yuan, Yangyang Li, Yang Liu, Yan Cheng, Dafu Chen, Yufeng Zheng. A pH-sensitive self-healing coating for biodegradable magnesium implants. *Acta Biomaterialia* 98 (2019) 160–173.
- ⁵⁷ POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston : NACE, 2. ed., 1974.
- ⁵⁸ Zhang Chun-Yan, Zeng Rong-Chang, Liu Cheng-Long, Gao Jia-Cheng. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3636–3640.
- ⁵⁹ Daoli Zhao, Tingting Wang, Keaton Nahan, Xuefei Guo, Zhanping Zhang, Zhongyun Dong, Shuna Chen, Da-Tren Chou, Daeho Hong, Prashant N. Kumta, William R. Heineman. In vivo characterization of magnesium alloy biodegradation using electrochemical H₂ monitoring, ICP-MS, and XPS. *Acta Biomaterialia* 50 (2017) 556–565.
- ⁶⁰ M. Esmailya, J.E. Svenssona, S. Fajardob,c, N. Birbilisd, G.S. Frankelb, S. Virtanenf, R. Arrabale, S. Thomasd, L.G. Johanssona. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science* 89 (2017) 92–193.
- ⁶¹ Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte. Biodegradable Metals. *Materials Science and Engineering R* 77 (2014) 1–34.
- ⁶² Guangling Song. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science* 49 (2007) 1696–1701.
- ⁶³ Alana Witt Hansen, Luciane Taís Führ, Leonardo Marasca Antonini, Denis Jardim Villarinho, Cláudia Eliana Bruno Marino, Célia de Fraga Malfatti. The Electrochemical Behavior of the NiTi Alloy in Different Simulated Body Fluids. *Materials Research* 18 (2015) 184-190.
- ⁶⁴ Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1452–1459.
- ⁶⁵ Sankalp Agarwal, James Curtin, Brendan Duffy, Swarna Jaismal. Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications: A Review on Corrosion, Biocompatibility and Surface Modifications. *Materials Science and Engineering C* 68 (2016) 948-963.
- ⁶⁶ Frank Witte, Norbert Hort, Carla Vogt, Smadar Cohen, Karl Ulrich Kainer, Regine Willumeit, Frank Feyerabend. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 63–72.
- ⁶⁷ Yongsheng Wang, Chu Sing Lim, Chao Voon Lim, Ming Shyan Yong, Eng Kiong Teo, Law Ngai Moh. In vitro degradation behavior of M1A magnesium alloy in protein-containing simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 579–587.

-
- ⁶⁸ M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science* 89 (2017) 92–193.
- ⁶⁹ ASTM G31. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. NACE TM0169/G31-12a.
- ⁷⁰ F. Wite, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberbg, C.J. Wirth, W. Windhagen. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* 26 (2005) 3557-3563.
- ⁷¹ X.N. Gu, N. Li, Y.F. Zheng, Liquan Ruan. In vitro degradation performance and biological response of a Mg–Zn–Zr alloy. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1778– 1784.
- ⁷² Stefan Wolyneec. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editora da Cidade de São Paulo. São Paulo. 2003.
- ⁷³ R. Priya, C. Mallika, U. Kamachi Mudali. Wear and tribocorrosion behavior of 304L, SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2. *Wear* 310 (2014) 90-100.
- ⁷⁴ A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. V. Karavai, and M. G. S. Ferreira. Review - On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (14) C973-C990 (2017).
- ⁷⁵ Philippe Marcus, Florian Mansfeld. *Analytical methods in corrosion science and technology*. Taylor & Francis Group. Nova York. 2006.
- ⁷⁶ Bastos, A.C.; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.; Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0,1M NaCl studied by SVET. *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003). Pág. 371-387.
- ⁷⁷ A. Pritzel dos Santos, S.M. Manhabosco, J.S. Rodrigues, L.F.P. Dick. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. *Surface & Coatings Technology* 279 (2015) 150–160.
- ⁷⁸ Valentin L. Popov. *Contact mechanics and Friction: Physical Principles and Applications*. Springer. Berlin. 2009.
- ⁷⁹ American Society for Testing and Materials. ASTM G204-15. Pensilvânia. United States of America. 2015.
- ⁸⁰ Shackelford, James F. *Introdução à Ciência dos Materiais para Engenheiros*. Pearson Prentice Hall. São Paulo. 2008.
- ⁸¹ Faruk Mert. Wear behaviour of hot rolled AZ31B magnesium alloy as candidate for biodegradable implant material. *Transactions of Nonferrous Metals Society. China* 27(2017) 2598–2606.
- ⁸² Tao Zhu, Yi Yu, Yongshui Shen, Ying Xiong. Wear behavior of extruded ZK60 magnesium alloy in simulated body fluid with different pH values. *Materials Chemistry and Physics* 262 (2021) 124292.
- ⁸³ G. Rapheal, S. Kumar, C. Blawert, Narendra B. Dahotre. Wear behavior of plasma electrolytic oxidation (PEO) and hybrid coatings of PEO and laser on MRI 230D magnesium alloy. *Wear* 271 (2011) 1987–1997.
- ⁸⁴ Nengbin Hua, Wenzhe Chen, Qianting Wang, Qiaohang Guo, Youting Huang, Tao Zhang. Tribocorrosion behaviors of a biodegradable Mg65Zn30Ca5 bulk metallic glass for potential biomedical implant applications. *Journal of Alloys and Compounds* 745 (2018) 111-120.

-
- ⁸⁵ Shoufan Cao , Stefano Mischler. Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 22 (2018) 127–141.
- ⁸⁶ Jianwei Dai, Xiaobo Zhang, Qiao Yin, Shengnan Ni, Zhixin Ba, Zhangzhong Wang. Friction and wear behaviors of biodegradable Mg-6Gd-0.5Zn-0.4Zr alloy under simulated body fluid condition. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (2017) 448–453.
- ⁸⁷ Siqin Liua, Guihua Li, Yuming Qi, Zhenjun Peng, Yinping Ye, Jun Liang. Corrosion and tribocorrosion resistance of MAO-based composite coating on AZ31 magnesium alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.004>.
- ⁸⁸ Luca Pezzato, Michele Rigona, Alessandro Martuccia , Katya Brunellia, Manuele Dabalà. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology* 366 (2019) 114-123.
- ⁸⁹ Jiali Wang, Jian Tang, Peng Zhang, Yangde Li, Jue Wang, Yuxiao Lai, Ling Qin. Surface Modification Of Magnesium Alloys Developed For Bioabsorbable Orthopedic Implants: A General Review. *Journal Of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials* 100 (2012) 1691-1701.
- ⁹⁰ H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini. Biomedical coatings on magnesium alloys: a review. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442–2455.
- ⁹¹ Peng Wan, Lili Tan, Ke Yang. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bio-adaptability: A Review. *Journal of Materials Science & Technology* 32 (2016) 827–834
- ⁹² Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (2017) 74–132.
- ⁹³ Qingbiao Li, Jun Liang and Qing Wang. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals. *Modern Surface Engineering Treatments*. May 22nd 2013.
- ⁹⁴ Alexey Kossenko, Michael Zinigrad. A universal electrolyte for the plasma electrolytic oxidation of aluminum and magnesium alloys. *Materials and Design* 88 (2015) 302–309.
- ⁹⁵ Yuming Tang, Xuhui Zhao, Kuisheng Jiang, Jun Chen, Yu Zuo. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1789–1792.
- ⁹⁶ Huan-jun XIE, Ying-liang CHENG, Shao-xian LI, Jin-hui CAO, Li CAO. Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 27 (2017) 336-351.
- ⁹⁷ Xiao Lin, Lili Tan, Qiang Wang, Guangdao Zhang, Bingchun Zhang, Ke Yang. In vivo degradation and tissue compatibility of ZK60 magnesium alloy with micro-arc oxidation coating in a transcortical model. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 3881–3888.
- ⁹⁸ Junjie Yanga, Carsten Blawert, Sviatlana V. Lamaka, Darya Snihirova , Xiaopeng Lub, Shichun Dia , Mikhail L. Zheludkevich. Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium. *Corrosion Science* 140 (2018) 99–110.
- ⁹⁹ Yufen Zhang, Frank Feyerabend, Shawei Tang, Jin Hu, Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Tiegui Lin. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium. *Materials Science and Engineering C* 78 (2017) 405–412
- ¹⁰⁰ Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327–338.

-
- ¹⁰¹ N.V. Murillo-Gutiérrez, F. Ansart, J-P. Bonino, S.R. Kunst, C.F. Malfatti. Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol–gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron21 magnesium alloy. *Applied Surface Science* 309 (2014) 62–73.
- ¹⁰² S. Nezamdoust, D. Seifzadeh, Z. Rajabalizadeh. Application of novel sol–gel composites on magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. May 2019.
- ¹⁰³ J. D. Bumgardner, R. Wiser, S. H. Elder, R. Jouett, Y. Yang, J. L. Ong. Contact angle, protein adsorption and osteoblast precursor cell attachment to chitosan coatings bonded to titanium. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 14 (2003) 1401– 1409.
- ¹⁰⁴ Byung-Dong Hahn, Dong-Soo Park, Jong-Jin Choi, Jungho Ryu, Woon-Ha Yoon, Joon-Hwan Choi, Hyoun-E Kim, Seong-Gon Kim. Aerosol deposition of hydroxyapatite–chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3112–3118.
- ¹⁰⁵ T. Chandy, C.P. Sharma. Chitosan-as a Biomaterial. *Biomaterials Artificial Cells and Artificial Organs* 18 (1990) 1-24.
- ¹⁰⁶ I. D. Xynos, M. V. J. Hukkanen, J. J. Batten, I. D. Buttery, L. L. Hench and J. M. Polak. Bioglass® 45S5 Stimulates Osteoblast Turnover and Enhances Bone Formation in Vitro: Implications and Applications for Bone Tissue Engineering. *Calcified Tissue International* 67 (2000) 321-329.
- ¹⁰⁷ Xynos, I.D., Edgar, A.J., Buttery, L.D.K., Hench, L.L. and Polak, J.M. (2001) Gene-expression profiling of human osteoblasts following treatment with the ionic products of Bioglass 45S5 dissolution. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 55, 151-157.
- ¹⁰⁸ Y. Shirotsaki, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, M.A. Lopes, J.D. Santos, M.A. Costa, M.H. Fernandes. Physical, chemical and in vitro biological profile of chitosan hybrid membrane as a function of organosiloxane concentration. *Acta Biomater*, 5 (2009), pp. 346–355
- ¹⁰⁹ Djurdja Vukajlovic, Julie Parker, Oana Bretcanu, Katarina Novakovic. Chitosan based polymer/bioglass composites for tissue engineering applications. *Materials Science & Engineering C* 96 (2019) 955–967.
- ¹¹⁰ Yufen Zhang, Frank Feyerabend, Shawei Tang, Jin Hu, Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Tiegui Lin. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium. *Materials Science and Engineering C* 78 (2017) 405–412.
- ¹¹¹ Y. Xin, T. Hu, P. K. Chu. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1452-1459.
- ¹¹² N. T. Kirkland, N. Birbilis, M. P. Staiger. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 925-936.
- ¹¹³ J. Kubásek, D. Vojtech, E. Jablonská, J. Lipov, T. Ruml. Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg Alloys. *Materials Science and Engineering C* 58 (2016) 24-35.
- ¹¹⁴ Jiali Wang, Frank Witte, Tingfei Xi, Yufeng Zheng, Ke Yang, Yuansheng Yang, Dewei Zhao, Jian Meng, Yangde Li, Weirong Li, Kaiming Chan, Ling Qin. Recommendation for modifying current cytotoxicity testing standards form biodegradable magnesium-based materials. *Acta Biomaterialia* 21 (2015) 237-249.
- ¹¹⁵ L. Scheideler, C Föger, C. Schille, F Rupp, H. P. Wendel, N. Hort, H. P. Reichel, J. Geis-Gerstorfer. Comparison of different in vitro tests for biocompatibility screening of Mg alloys. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 8740-8745.

-
- ¹¹⁶ Janine Fischer, Daniel Proffrock, Norbert Hort, Regine Willumeit, Frank Feyerabend. Improved Cytotoxicity testing of magnesium materials. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 830-834.
- ¹¹⁷ Ling-Yu LI, Bin LIU, Rong-Chang ZENG, Shuo-Qi LI, Fen ZHANG, Yu-Hong ZOU, Hongwei (George) JIANG, Xiao-Bo CHEN, Shao-Kang GUAN, Qing-Yun LIU. In vitro corrosion of magnesium alloy AZ31 — a synergetic influence of glucose and Tris. *Front. Mater. Sci.* 2018, 12(2): 184–197.
- ¹¹⁸ Dong Bian, Jiuxu Deng, Nan Li, Xiao Chu, Yang Liu, Wenting Li, Hong Cai, Peng Xiu, Yu Zhang, Zhenpeng Guan, Yufeng Zheng, Yuhui Kou, Baoguo Jiang, Rongshi Chen. In Vitro and in Vivo Studies on Biomedical Magnesium Low-Alloying with Elements Gadolinium and Zinc for Orthopedic Implant Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 4394-4408.
- ¹¹⁹ Kokubo T., Takadama H.; How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915.
- ¹²⁰ ASTM F2129-15 (2015). ASTM International 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States;
- ¹²¹ Yunchang Xina, Paul K. Chu. Influence of Tris in simulated body fluid on degradation behavior of pure magnesium. *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 33–35.
- ¹²² Junxiu Chen, Lili Tan, Ke Yang. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy. *Bioactive Materials* 2 (2017) 19-26.
- ¹²³ D. Ahmadkhaniha, A. Jarvenpaa, M. Jaskari, M. Heydarzadeh Sohi, A. Zarei-Hanzaki, M. Fedel, F. Deflorian, L.P. Karjalainen. Microstructural modification of pure Mg for improving mechanical and biocorrosion properties. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 61 (2016) 360-370.
- ¹²⁴ Martin Němeca, Aleš Jäger, Karel Tesař, Viera Gärtnerová. Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation. *Materials Characterization* 134 (2017) 69–75.
- ¹²⁵ Erkan Koç, M.Bobby Kannan, Mehmet Ünal, Ercan Candan. Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium-zinc binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015) 291 e 296.
- ¹²⁶ R. Walter, M. Bobby Kannan. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. *Materials and Design* 32 (2011) 2350–2354.
- ¹²⁷ Yu-Kyoung Kim, Kwang-Bok Lee, Seo-Young Kim, Ken Bode, Yong-Seok Jang, Tae-Young Kwon, Moo Heon Jeon, Min-Ho Lee. Gas formation and biological effects of biodegradable magnesium in a preclinical and clinical observation. *Science and Technology Advances. Materials* 19 (2018) 324-335.
- ¹²⁸ E.Ghazizadeh, A.H.Jabbari, M.Sedighi. In vitro corrosion-fatigue behavior of biodegradable Mg/HA composite in simulated body fluid. *Journal Magnesium of Aloys* (2021) 16-25.
- ¹²⁹ Shuyue Liu, Bing Wang. Electrochemical corrosion behavior of a magnesium calcium alloy in simulated body fluids with different glucose concentrations. *Journal Materials Research and Technology* 9 (2020) 6612-6619.
- ¹³⁰ Emmanuel Mena-Morcillo, Lucien Veleva. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour. *Journal of Magnesium and Alloys* 8 (2020) 667-675.

-
- ¹³¹ N.G. Gün, P. Holweg, S. Tangl, J. Eichler, L. Berger, J.J.J.P van den Beucken, J.F.Löffler, T. Klestil, A.M. Wieberg. Comparison of a resorbable magnesium implant in small and large growing-animal models. *Acta Biomaterialia* 78 (2018) 378-386.
- ¹³² Christina Rössig, Nina Angrisani, Patrick Helmecke, Silke Besdo, Jan-Marten Seitz, Bastian Welke, Nickolay Fedchenko, Heiko Kock, Janin Reifenrath. In vivo evaluation of a magnesium-based degradable intramedullary nailing system in a sheep model. *Acta Biomaterialia* 25 (2015) 369-383.
- ¹³³ Lili Tan, Qiang Wang, Xiao Lin, Peng Wan, Guangdao Zhang, Qiang Zhang, Ke Yang. Loss of mechanical properties in vivo and bone-implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating. *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 2333-2340.
- ¹³⁴ Dingchuan Xue, Yeoheung Yun², Zongqing Tan, Zhongyun Dong, Mark J. Schulz. In Vivo and In Vitro Degradation Behavior of Magnesium Alloys as Biomaterials. *Journal Materials Science and Technology* 28(3), 261–267(2012).
- ¹³⁵ A. Kumar, P. Kumar, B. Singh, Optimizing the effect of wear test parameters on the specific wear rate of AZ91D magnesium alloy. *Materials Today: Proceedings* 44 (2021) 4885-4890.
- ¹³⁶ STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. *Engineering tribology: Tribologia*. 2^aEd. Butterworth Heinemann, Boston, p. 504-570; 872, 2014.
- ¹³⁷ Jie Zhang, Xiaobo Zhang, Qinghua Liu, Shujie Yang, Zhangzhong Wang. Effects of Load on Dry Sliding Wear Behavior of Mg–Gd–Zn–Zr Alloys. *Journal of Materials Science and Technology* 33 (2017) 645-651.
- ¹³⁸ S. Ramesh, Gajanan Anne, H. Shivananda Nayaka, Sandeep Sahu, M.R. Ramesh. Investigation of dry sliding wear properties of multi-directional forged Mg–Zn alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* 7 (2019) 444–455.
- ¹³⁹ Jun ZHAO, Liang-jian CHEN, Kun YU, Chang CHEN, Yi-long DAI, Xue-yan QIAO, Yang YAN, Zhi-ming YU. Effects of chitosan coating on biocompatibility of Mg-6%Zn-10%Ca₃(PO₄)₂ implant. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 824-831.
- ¹⁴⁰ M.J. Shen, X.J. Wang, M.F. Zhang. High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate–borax. *Applied Surface Science* 259 (2012) 362 – 366.
- ¹⁴¹ Alexey Kossenko, Michael Zinigrad. A universal electrolyte for the plasma electrolytic oxidation of aluminum and magnesium alloys. *Materials and Design* 88 (2015) 302–309.
- ¹⁴² Lu Yu, Jinhui Cao, Yingliang Cheng. An improvement of the wear and corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in a silicate–hexametaphosphate electrolyte with the suspension of SiC nanoparticles. *Surface & Coatings Technology* 276 (2015) 266–278.
- ¹⁴³ P. Samanta, R. Srivastava, B. Nandan. Block copolymer compatibilization driven frustrated crystallization in electrospun nanofibers of polystyrene/poly(ethylene oxide) blends. *RSC Advances* 8 (2018) 17989-18007.
- ¹⁴⁴ Lujun Zhu, Xiaoxing Ke, Bin Zhang, Yuefei Zhang, Marling Sui. Self-repairing capability of magnesium alloy during the plasma electrolytic oxidation process. *Journal of Alloys and Compounds* 766 (2018) 88-94.
- ¹⁴⁵ T.S.N.S. Narayanan, Il Song Park, Min Ho Lee. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: prospects and challenges. *Progress in Materials Science* 60 (2014) 1–71.

-
- ¹⁴⁶ Xiangyu Lu, Xingguo Feng, Yu Zuo, Chuanbo Zheng, Sheng Lu, Lei Xu. Evaluation of the micro-arc oxidation treatment effect on the protective performance of a Mg-rich epoxycoating on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* 270 (2015) 227–235.
- ¹⁴⁷ V. Dehnavi, W.J. Binns, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, B.L. Luan. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys* 6 (2018) 229–237.
- ¹⁴⁸ Y. Savguira, T.H. North, S.J. Thorpe. Plasma electrolytic oxidation coating of dissimilar AZ31/AZ80 friction stir welds. *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) C11–C18.
- ¹⁴⁹ Anna Buling, Joerg Zerrer. Increasing the application fields of magnesium by ultraceraamic®: Corrosion and wear protection by plasma electrolytical oxidation (PEO) of Mg alloys. *Surface and Coatings Technology* 369 (2019) 142-155.
- ¹⁵⁰ Chaofeng Gu, Linlin Wang, Xin Hu, Weiping Dong & Herbert DaCosta. Borate's effects on coatings by PEO on AZ91D allo. *Surface Engineering* 33 (2017) 773-778.
- ¹⁵¹ K.O. Gunduz, Z.C. Oter, M. Tarakci, Y. Gencer. Plasma electrolytic oxidation of binary Mg-Al and Mg-Zn alloys. *Surface and Coatings Technology* 323 (2017) 72–81.
- ¹⁵² A.S. Gnedenkov, S.V. Lamaka, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar, V.S. Egorin, I. M. Imshinetskiy, M.L. Zheludkevich, S.V. Gnedenkov. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings. *Corrosion Science* 182 (2021) 109254.
- ¹⁵³ C. Ashok raja, S. Balakumar, B. Anandkumar, R.P. George, U. Kamachi Mudali. Formation of bioactive nano hybrid thin films on anodized titanium *via* electrophoretic deposition intended for biomedical applications. *Materials Today Communications* 25 (2020) 101666.
- ¹⁵⁴ Yiqiang Yu, Hua Lu, Jiao Sun. Long-term in vivo evolution of high-purity Mg screw degradation – Local and systemic effects of Mg degradation products. *Acta Biomaterialia* 71 (2018) 215-224.
- ¹⁵⁵ K. Bobe, E. Willbold, I. Morgenthal, O. Andersen, T. Studnitzky, J. Nellesen, W. Tillmann, C. Vogt, K. Vano, F. Witte. In vitro and in vivo evaluation of biodegradable, open-porous scaffolds made of sintered magnesium W4 short fibres. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 8611-8623.
- ¹⁵⁶ Daeho Hong, Partha Saha, Da-Tren Chou, Boeun Lee, Boyce E. Collins, Zongqing Tan, Zhongyun Dong, Prashant N. Kumta. In vitro degradation and cytotoxicity response of Mg–4% Zn–0.5% Zr (ZK40) alloy as a potential biodegradable material. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 8534–8547.
- ¹⁵⁷ Janine Fischer, Daniel Pröfrock, Norbert Hort, Regine Willumeit, Frank Feyerabend. Improved cytotoxicity testing of magnesium materials. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 830–834.
- ¹⁵⁸ Zhen Zhen, Tingfei Xi, Yufeng Zheng, Li Li, Lugee Li. In Vitro Study on MgeSneMn Alloy as Biodegradable Metals. *Journal Material Science and Technology* 30 (2014) 675-685.