



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

ANDREY GOMES SINDEAUX

**ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÃO DE MAGNÉSIO PURO E LIGA
DE MAGNÉSIO COM TERRAS RARAS COMO BIOMATERIAL PARA
REGENERAÇÃO ÓSSEA**

FORTALEZA

2019

ANDREY GOMES SINDEAUX

**ANÁLISE COMPARATIVA DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÃO
DE MAGNÉSIO PURO E LIGA DE MAGNÉSIO COM TERRAS RARAS COMO
BIOMATERIAL**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S622e Sindeaux, Andrey.

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÃO DE MAGNÉSIO PURO E LIGA DE
MAGNÉSIO COM TERRAS RARAS COMO BIOMATERIAL PARA REGENERAÇÃO
ÓSSEA / Andrey Sindeaux. – 2019.
40 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro
de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira.

1. BIOMATERIAL. 2. MAGNÉSIO PURO. 3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS. 4. LIGA DE
MAGNÉSIO COM TERRAS RARAS. I. Título.

CDD 669

ANDREY GOMES SINDEAUX

**ANÁLISE COMPARATIVA DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÃO
DE MAGNÉSIO PURO E LIGA DE MAGNÉSIO COM TERRAS RARAS COMO
BIOMATERIAL**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em 12 / 12 / 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Emílio de Castro Miguel
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as bênçãos e maturidade para entender as lições da vida.

Aos meus pais e familiares, em especial avós, por todo apoio, suporte e amor incondicionais em toda minha trajetória.

Ao Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, a quem tenho grande admiração e respeito, pelos seus ensinamentos, paciência, oportunidade e confiança por esse trabalho.

Ao Antônio, secretário da coordenação, pelos conselhos, incentivos, paciência, momentos de descontração e amizade.

À Prof. Dra. Sônia Maria Araújo Castelo Branco pelos tantos momentos de aconselhamento e amizade, sempre acreditando e incentivando meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Emílio de Castro Miguel e Francisco Nélio Costa Freitas, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos meus grandes amigos da vida, que essa graduação me trouxe, e compartilharam momentos de amadurecimento, estudos e de descontração, em especial: Aldenor Pinheiro, Patrick Luan, Maria Filomena, Isaque Brito, Caio Ítalo, Magno Brito, Pedro Chaves, Beatriz Fonteles, João Lucas, Davi Marques, Henrique Queiroz, Roberto Alencar, Pedro Guilherme, Ana Larissa, Giovanni Gonçalves, Dário Arrais, Gilvânia Kátia, Regina Coeli, Dinamon, Ronaldo Souza, Wesley Nascimento, Rinaldo Aleluia, Dyego Almeida, Ruy Feijó, Stephany Santos, Marcelo Angelotto, Marcos Daniel, Santino Loruan, Milene Eloy, Maykel Sampaio, Emmanuel Sousa, Breno Bessa, Jackson Ariel, Arthur Araújo, Vinícius Sales, Édrio Gouveia, Juliana Albuquerque, Mateus Nunes, Iuri Araújo, Joshua Alyson, Marcellus, Mário Leitão, Renardir Maciel, Yanka Torres, Hédipo Pereira, Fabrício Braga, Hector Picarte, Rhayan Ramalho, Raquel Almeida, Carlos Alberto, Airton Bezerra, Mariah Borges, Liana Bittencourt, Gabriele Melo, Lucas Soares, Giullian Reis, Sália Albuquerque, Renan Crisóstomo, Jailton Nogueira, Ádamo Pinheiro, Fernando Paulo, Leonardo Milito, Lucas Araújo e Wilton Pinto.

Aos meus mais que amigos, irmãos, que desde sempre e principalmente nessa reta final me incentivaram muito para que eu permanecesse focado e buscando meus objetivos, Carlos Viana e Daniel Melo.

Ao Prof. Dr. Walney Silva Araújo por ceder espaço, Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LPC, equipamentos e conhecimento para que realizasse os procedimentos da

pesquisa. Úrsula Cid, Matheus Souza, Milena Moura, Roberta Vasques e Msc Darley Lima pelos auxílios e acompanhamentos nos procedimentos, compartilhamento de conhecimento e toda ajuda no processo do presente trabalho.

Aos meus amigos do InterPET - CE, Helion Lima, Flora Dimitra, Andrea Parente, Larissa Batalha, Carlos Augusto, Tulio Naamã, Jeová farias, Carlos Alberto, Jucelino Matos, Levy Pinheiro e Lilian Xavier. Aprendi e cresci muito com vocês. Participar deste grupo foi uma ótima experiência dentro da universidade e para minha vida.

A minha noiva, Daysiane Brandão, por todo apoio incondicional em toda minha trajetória acadêmica e vida pessoal. És porto seguro na tempestade da vida.

“Demore o tempo que for para decidir o que você quer da vida, e depois que decidir não recue ante nenhum pretexto, porque o mundo tentará te dissuadir”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

O presente trabalho investigou o comportamento eletroquímico do metal magnésio sob duas condições de composição, puro e em liga com terras raras. De forma a simular as condições de trabalho destes materiais utilizou-se solução tampão fosfato-salino (PBS), solução que simula fluido corporal. As amostras foram produzidas utilizando o processo de embutimento a frio, e ensaiadas imersas na solução PBS, as propriedades eletroquímicas puderam ser avaliadas a partir dos testes eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica Anódica. Após as análises de polarização e imersão, foi realizada a caracterização microestrutural por microscopia óptica. Os ensaios eletroquímicos são de vital importância para análise do potencial de aplicação de um material como biomaterial, uma vez que é a partir deles que é possível indicar o comportamento do material estudo simulando situação real, sem colocar em risco vidas humanas. Um dos esforços atuais no estudo de magnésio como biomaterial tem como objetivo controlar a degradação com a taxa de reposição óssea. Ou seja, o intuito é indicar se ocorre a compatibilidade da taxa de degradação do magnésio com a taxa de reposição óssea natural. Resumidamente, conseguir indicar se com uma possível aplicação do magnésio como biometal, esse irá se degradar com uma taxa que não prejudique o hospedeiro e que fique bem próxima a taxa de regeneração óssea. Com base nisso, o estudo de corrosão de biomateriais se faz relevante para compreender as consequências de seu uso no corpo humano. Com os testes realizados, obtivemos que o magnésio puro é mais susceptível ao processo corrosivo que a liga de magnésio com terras raras, e isso é excelente. Saber que o magnésio sofre corrosão em estado puro e ligado com terras raras possibilita aplicação como biometal.

Palavras-chave: BIOMATERIAL. MAGNÉSIO PURO. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.

ABSTRACT

The present work investigated the electrochemical behavior of magnesium metal under two composition conditions, pure and alloyed with earth alloy. To simulate the working conditions of these materials a phosphate buffered saline (PBS) solution that simulates body fluid, was used. The samples were produced using the cold embedding process and the tests were carried out with samples immersed in the PBS solution. The electrochemical properties could be evaluated from the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization electrochemical tests. After polarization and immersion analysis, a microstructural characterization was performed by optical microscopy. Electrochemical testing is of vital importance to analyze the potential application of a material as biomaterial, since it is from them that it is possible to indicate the behavior of the studied material simulating the real conditions without endangering human lives. One of the current aims in the magnesium study as a biomaterial, is to control degradation with bone replacement rate. That is, the intention is to indicate whether there is compatibility of magnesium degradation rate with the natural replacement rate. Briefly, you can indicate if it is possible to apply magnesium as a biometal, which will be degraded at a rate that does not harm the host and results in corrosion rate close to the rate of bone regeneration. Based on this, the study of corrosion of biomaterials proves relevant to understand the consequences of their use in the human body. Testing results showed that pure magnesium samples were more susceptible to corrosion than rare earth magnesium alloys. Know that magnesium is corroded in pure state and bound with rare earths, making possible the application as biometal.

Keywords: BIOMATERIAL. PURE MAGNESIUM. ELECTROCHEMICAL TESTS.

Sumário

1. **INTRODUÇÃO**1
2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**3
 - 2.1. **Magnésio**3
 - 2.2. **Ambiente biológico e simuladores de fluido corporal**4
 - 2.3. **Biomateriais e Biocompatibilidade**5
 - 2.4. **Tipos de Biomateriais**6
 - 2.5. **Biomateriais Metálicos**7
 - 2.6. **Corrosão em metais biocompatíveis**8
 - 2.7. **Terceira geração de biomateriais**10
 - 2.8. **Potencial de circuito aberto (OCP)**10
3. **OBJETIVOS**12
 - 3.1. **Objetivo Geral**12
 - 3.2. **Objetivos Específicos**12
4. **MATERIAIS E MÉTODOS**13
 - 4.1. **Materiais**13
 - 4.2. **Métodos**13
 - 4.2.1. **Preparação das amostras e eletrólito**14
 - 4.2.2. **Ensaio Eletroquímico**17
 - 4.2.2.1. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**17
 - 4.2.2.2. **Polarização Potenciodinâmica Anódica**17
 - 4.2.3. **Caracterização Microestrutural por Microscopia Ótica**18
 - 4.2.3.1. **Microscopia Ótica**18
5. **RESULTADOS E DISCUSSÕES**19
 - 5.1. **Polarização Potenciodinâmica Linear**19
 - 5.2. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**22
 - 5.3. **Análise de OCP**23
 - 5.4. **Caracterização óptica**24
 - 5.4.1. **Magnésio Puro – Impedância e Polarização**24
 - 5.4.1.1. **Impedância**25
 - 5.4.1.2. **Polarização**26
 - 5.4.2. **Magnésio com Terras Raras – Impedância e Polarização**28
 - 5.4.2.1. **Impedância**28

5.4.2.2. Polarização31

6. CONCLUSÃO34

REFERÊNCIAS35

1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos continuam sendo utilizados na fabricação de dispositivos médicos pela mesma razão que os levaram à seleção inicial para tais fins há décadas atrás. A alta resistência mecânica e a fratura desta classe de materiais os tornam eficazes no desempenho de seu serviço em situações de grandes solicitações. Combinado com a relativa facilidade de processamento, em formas simples ou complexas, usando técnicas de fabricação disponíveis como fundição, forjamento, usinagem, entre outras, esses materiais têm sido selecionados principalmente nos campos da ortopedia e odontologia, porém são amplamente utilizados, também, em dispositivos para implantes cardiovasculares, neurovasculares e neuromusculares. (LANDUCI, 2016)

Em termos de mercado de biomateriais, nota-se uma expressiva expansão ao longo dos últimos anos. Em 2008, este mercado movimentou US\$ 25.6 bilhões mundialmente, tendo a seguinte distribuição: 43% nos USA, 33% na Europa, 3% na Ásia (Pacífico), 2% no Brasil e 19% no restante do mundo (ALCIMED, 2011). Em 2012, este mercado atingiu a cifra de US\$ 44 bilhões, tendo-se previsões de que atinja, em 2017, o total de 88,4 bilhões de dólares, com uma taxa de crescimento de 22,1% ao ano.

Os metais mais utilizados como biomateriais são aços inoxidáveis, titânio e suas ligas e as ligas a base de cobalto, por serem considerados resistentes e compatíveis quando em contato com um organismo de forma satisfatória. Contudo, alguns estudos têm apontado, recentemente, alguns riscos à saúde causados pelo uso de alguns destes materiais, devido à toxicidade de alguns elementos em relação ao organismo. Desta forma, alguns materiais têm sido desenvolvidos para contornar o problema da toxicidade ocasionado pela presença de alguns elementos na formação da liga, como é o caso do alumínio na liga de titânio e do níquel nos aços inoxidáveis austeníticos, alternativas vêm sendo analisadas e testadas buscando uma substituição sem perda da qualidade da recuperação do paciente.

Nos últimos anos houve uma maior procura por metais mais leves e que sejam biodegradáveis para serem utilizados em aplicações médicas, como por

exemplo os implantes, que apresentem menor índice de rejeição e corrosão, dessa forma, não se fazem necessários novos procedimentos cirúrgicos para alterar ou retirar o implante anteriormente aplicado.

As propriedades mecânicas do magnésio são conhecidas e suas aplicações são as que mais se assimilam à forma como se comporta o osso humano, pelo módulo de elasticidade, principalmente a fim de evitar o *stress shielding*, que refere-se à redução na densidade óssea (osteopenia) resultando na remoção do estresse típico do osso por um implante, conhecido tecnicamente como remodelação óssea proximal adaptativa. Ele leva à redução da densidade do osso, reabsorção óssea, devido à retirada da carga normal que incide sobre esse osso. Essa carga, geralmente, é retirada por um implante, a maior rigidez do implante resulta em perda óssea, como resultado em resposta às cargas a que é submetido. Portanto, se a carga sobre um osso diminuir, ele se tornará menos denso e mais fraco, porque não há estímulo para a remodelação contínua, necessária para manter a massa óssea.

O magnésio é um metal leve, pouco denso e com baixo módulo de Young, o que torna uma opção favorável a ser utilizada como biometal, além disso, se faz necessário baixo custo de produção (LANDUCI, 2016).

Fundamentado no exposto, o presente trabalho investigou o comportamento eletroquímico do metal magnésio sob duas condições de composição, puro e em liga com terras raras. De forma a simular as condições de trabalho destes materiais em a solução tampão fosfato-salino (PBS), a qual simula fluido corporal.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Magnésio

O magnésio (Mg) é o mais leve metal usado e produzido em escala comercial (lítio e sódio são extremamente reativos para terem usos na forma reduzida, e o berílio é extremamente tóxico) (DENNIS, 1961). Apesar de não ser tão abundante na crosta terrestre como alguns elementos, como o alumínio, o Mg ocupa a posição de oitavo elemento mais abundante, correspondendo a 2% em massa da composição da crosta. No ambiente natural, o Mg nunca é encontrado na forma metálica, apenas na forma de compostos, como carbonatos, silicatos, sulfatos, cloretos, etc. Podendo ser encontrado em diversas variações, sendo que como Magnesita, Dolomita, Carnalita, Brucita, Olivina, Talco e Serpentina, são importantes formas comerciais. Outra importante fonte de magnésio é a água do mar, na qual é o terceiro elemento mais abundante.

O Mg é um metal que possui diversas propriedades relevantes, sendo a de maior destaque a sua baixa densidade, a qual é menor que a do alumínio. Possui pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos, alto coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade relativamente baixo, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas e físico-químicas do Magnésio.

Propriedade	
Densidade (próximo à temperatura ambiente)	1,738 g/cm ³
Densidade do metal líquido (no ponto de fusão)	1,584 g/cm ³
Temperatura de Fusão	651°C
Temperatura de Ebulição	1107°C
Entalpia de Fusão	8,48 kJ/mol
Entalpia de Vaporização	128 kJ/mol
Capacidade Térmica Média	24,869 J/mol.K
Estrutura Cristalina	Hexagonal Compacto
Ordem Magnética	Paramagnético
Resistividade Elétrica (a 20°C)	43,9 nΩ.m
Condutividade Térmica	156 W/m.K
Coefficiente de Expansão Térmica (a 25°C)	24,8 μm/m.K
Módulo de Elasticidade (Young)	45 GPa
Módulo de Cisalhamento	17 GPa
Coefficiente de Poisson	0,29
Dureza Mohs	2,5
Dureza Brinell	260

Fonte: Elaborada pelo Autor (2019).

2.2. Ambiente biológico e simuladores de fluido corporal

O interior do corpo humano é considerado um ambiente agressivo para os metais e ligas metálicas, isso por que a solução fisiológica que percorre o interior do corpo trata-se de uma solução salina, oxigenada com teor de sal de cerca de 0,9%, pH de 7,4 e temperatura de 37°C. Por exemplo, quando um implante ortopédico é instalado cirurgicamente no corpo humano, ele é constantemente banhado por este fluido tecidual extracelular. Todos materiais metálicos, cirurgicamente implantáveis sofrem dissolução química ou eletroquímica em alguma taxa devido ao ambiente complexo e corrosivo do corpo humano (KAMACHI, 2003).

As soluções simuladoras de fluido corporal se configuram como uma alternativa amplamente utilizada para avaliar, *in vitro*, a bioatividade de implantes

artificiais no corpo humano. Proporcionando, assim, um ambiente com concentração de íons próxima à de fluidos corporais e mantendo estável o valor do pH de determinadas regiões do corpo humano (MUTLU, 2013). Deste modo, a utilização desses fluidos faz possível a simulação do comportamento dos implantes in vitro. A principal vantagem da aplicação dos simuladores de fluidos nos estudos de biomateriais é a de apresentar um caminho mais barato e ético para a realização de pesquisas, uma vez que dispensam a prática de testes em animais (PIETRZYNSKA; VOELKEL, 2017). Dentre esses simuladores, destacam-se o Simulador de Plasma Sanguíneo (SBF), Saliva Artificial e Tampão Fosfato Salino (PBS). Este último simula as propriedades osmóticas, assim como as concentrações de sais e pH do corpo humano e foi utilizado no presente trabalho.

2.3. Biomateriais e Biocompatibilidade

O termo biomaterial vem sendo definido de diferentes formas por diferentes autores ao longo dos últimos anos. Segundo Williams (2009), biomaterial é definido como o material destinado a interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Em outras palavras, um biomaterial é de alguma forma um material biocompatível, artificial ou natural, aplicado para substituir ou apoiar alguns dos tecidos ou órgãos, enquanto em conexão próxima com eles (MANAM *et al.*, 2017).

Segundo Grainger (1999), a ciência dos biomateriais é “o estudo da estrutura e propriedades dos biomateriais; os mecanismos pelos quais eles interagem com os sistemas biológicos e seu desempenho no uso clínico”. Biomaterial é definido como o "material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo”. Em outras palavras, um biomaterial é de alguma forma um material biocompatível, artificial ou natural, aplicado para substituir ou sustentar alguns dos tecidos ou órgãos, enquanto estiver em conexão próxima com eles (Dorozhkin, 2010). Deve-se notar que o “bio” inicial para biomateriais significa biocompatível, antes de 'biológico' ou 'biomédico', com o qual é regularmente confundido. No entanto, a palavra biomaterial é aplicada com vários significados nas populações autorizadas e científicas.

A biocompatibilidade é a principal característica que um biomaterial deve apresentar. Por ter uma interação direta com os tecidos e órgãos é importante ter certeza de que o material, uma vez implantado, não ofereça nenhum tipo de risco ao paciente. A biocompatibilidade dos biomateriais é ainda classificada de acordo com a sua capacidade de induzir morte celular ou tecidual (citotoxicidade), formação de cancro (carcinogenicidade), danos genéticos (mutagenicidade), respostas imunitárias (pirogenicidade e alergenicidade) ou coagulação sanguínea (trombogenicidade) (KUHN, 2015; CHEN, 2005).

Os requisitos de biocompatibilidade são rigorosos e complexos. A escolha do material mais indicado para ser implantado é essencial, pois a alteração nas aplicações médicas podem resultar na liberação dos íons metálicos tóxicos. Por exemplo, devido às suas propriedades trombogênicas (formação de coágulos), um material usado com segurança em cirurgias ortopédicas pode ser inadequado para aplicações cardiovasculares (MANAM, 2017).

2.4. Tipos de Biomateriais

A maioria dos biomateriais sintéticos utilizados para implantes pertencem às classes dos materiais comuns, familiares à média de uso de materiais pela engenharia e ciência dos materiais. Em geral, estes materiais podem ser divididos nas seguintes categorias: metais, polímeros, cerâmicas e compósitos.

2.4.1. Metais

Os metais são os materiais mais utilizados para aplicações médicas, sua aplicação varia desde simples fios e parafusos até placas de fixação de fratura e próteses para substituição total de articulações para o quadril, joelhos, ombros, tornozelos, entre outros. Ainda, implantes metálicos são utilizados em cirurgias maxilofaciais, cardiovasculares e aplicações odontológicas. Apesar de muitos metais e ligas serem utilizados para aplicações médicas, os mais comumente empregados são: aços inoxidáveis, titânio comercialmente puro, ligas de titânio e ligas a base de cobalto.

2.4.2. Polímeros

Uma grande variedade de polímeros é utilizada na medicina como biomateriais. Suas aplicações vão desde próteses faciais a tubos traqueais, de partes para os rins e fígado, componentes para o coração, odontologia a articulações do quadril e joelhos. Materiais poliméricos são também utilizados para adesivos médicos e selantes para revestimentos que servem para uma grande variedade de funções.

2.4.3. Cerâmicas

Tradicionalmente, as cerâmicas são amplamente utilizadas como materiais de restauração odontológica, incluindo materiais para coroas, massas e dentaduras. Entretanto, seu uso em outros campos da medicina não é tão extenso quando comparados com os metais e polímeros devido à sua fragilidade, o que limita severamente seu uso em aplicações que estão sujeitas às solicitações de cargas por flexão e impactos.

2.4.4. Compósitos

Assim como as cerâmicas, os biomateriais compósitos mais bem-sucedidos são utilizados no campo da odontologia como materiais restaurativos ou massas dentais. Apesar de os compósitos carbono-carbono e polímero reforçado com carbono serem de grande interesse em reparações ósseas e substituição artificial de articulações, estes materiais não têm demonstrado uma combinação apropriada de propriedades mecânicas e biológicas para estas aplicações. Materiais compósitos são, contudo, utilizados extensivamente para membros protéticos, em que a combinação de baixa densidade e alta resistência mecânica os fazem materiais ideais para tais aplicações.

2.5. Biomateriais Metálicos

O uso de materiais metálicos para implantes médicos pode ser observado desde meados do século XIX. Foi durante este período que a indústria metalúrgica começou a se expandir durante a Revolução Industrial. O desenvolvimento destes dispositivos foi impulsionado, principalmente, pelas demandas para sua utilização no reparo e na fixação interna de fraturas ósseas, principalmente em ossos longos como o fêmur (PARK, 2007).

Apesar dos numerosos tipos de materiais metálicos disponíveis nas indústrias, apenas alguns foram identificados como biologicamente compatíveis ao corpo humano para aplicações biomédicas de longo prazo. Uma das principais preocupações diz respeito às características de biocompatibilidade desses materiais metálicos (CHEN, 2015).

2.6. Corrosão em metais biocompatíveis

A seleção de metais biocompatíveis tem uma importância significativa na resistência à corrosão desses materiais, uma vez que a degradação dos implantes metálicos, devido ao seu contato com fluidos corporais corrosivos, não pode ser evitada. O processo corrosivo em implantes pode provocar a liberação de íons metálicos indesejáveis e que são tóxicos para o organismo. Esse processo diminui a vida útil dos implantes e torna necessária a realização de uma segunda cirurgia para retirar o dispositivo danificado e reimplantar um novo. O interior do corpo humano apresenta condições físicas e químicas distintas do ambiente externo. Desta forma, um metal ou liga metálica que possui uma boa resistência à corrosão ao ar, pode apresentar uma corrosão severa quando em contato com fluidos corporais. E mesmo no próprio organismo, há regiões com diferentes concentrações de oxigênio e valores de pH em regiões distintas do corpo. Logo, um material que resiste bem à corrosão em um local do corpo, pode sofrer corrosão severa em outro (ASRI, 2017; MANAM, 2017).

Os metais e ligas utilizados como implantes cirúrgicos sofrem um processo de passivação, onde ocorre a formação de um filme passivo protetor na superfície desses materiais. Este filme inibe a corrosão e mantém o fluxo de corrente e a liberação de produtos de corrosão em um nível muito baixo, ou seja, todos os materiais

implantáveis sofrem corrosão em alguma taxa finita devido ao complexo ambiente corrosivo do corpo, enquanto em uso. Os tipos de corrosão mais frequentes às ligas atualmente utilizadas são a corrosão por pite, corrosão sob fadiga, corrosão sob tensão, intergranular e galvânica (KAMACHI, 2003).

I. Corrosão por pite: é uma forma severa de corrosão localizada que resulta em extensivos danos e provoca a liberação de quantidades significativas de íons metálicos. Pite refere-se à formação de pequenas cavidades na superfície do material. Ocorre geralmente em metais e ligas metálicas que possuem a capacidade de sofrer passivação. Quando, por algum motivo, há uma falha no filme passivo (impactos, distribuição não homogênea do filme etc.), essa falha age como um sítio ativo para a formação do pite. Os pites podem ser visíveis a olho nu em alguns casos, mas em geral são invisíveis e perigosos na medida em que permitem a formação de trincas por corrosão sob tensão ou fissuras por fadiga;

II. Corrosão sob fadiga: ocorre devido à combinação de esforços mecânicos de repetição. A resistência a este tipo de corrosão é um fator importante a ser considerado em implantes cirúrgicos principalmente quando estes precisam suportar uma determinada carga ou ainda executar um movimento cíclico;

III. Corrosão sob tensão: é uma forma de corrosão localizada causada quando o metal é continuamente submetido a um esforço mecânico em um ambiente corrosivo. Neste caso, as solicitações mecânicas são de natureza estática. É caracterizada pelo surgimento de fraturas ramificadas, com o aparecimento das fraturas, o eletrólito penetra no material dando continuidade ao processo corrosivo;

IV. Corrosão intergranular: acontece quando a corrosão acompanha o contorno dos grãos do material. O contorno de grão é uma região de maior energia, o que faz com que sua corrosão seja preferível à corrosão do interior do grão. Essa maior energia pode ser causada por uma diferença de composição química entre o contorno e o interior do grão causada por um acúmulo de discordâncias e átomos de impureza.

V. Corrosão galvânica: ocorre quando dois metais, de composições distintas, se encontram em contato físico em um condutor iônico, como uma solução fisiológica por exemplo. A diferença na composição dos materiais cria uma pilha galvânica e conseqüentemente a corrosão de um destes.

2.7. Geração de biomateriais

O desenvolvimento de biomateriais tem experimentado três gerações distintas, agrupando três níveis de requerimentos clínicos. Nos estágios iniciais, as aplicações de biomateriais eram realizadas de tal forma que o tecido em reparação não sofresse prejuízo de qualquer forma na presença do material hospedeiro. Para atender a esse critério, biomateriais virtualmente inertes foram projetados e selecionados como materiais para implantes, os exemplos incluem ligas a base de cobalto, Al_2O_3 e poliuretano estável, que são, tipicamente, a primeira geração de biomateriais. A perda de implantes feitos destes materiais levou os cientistas a procurar materiais mais complexos com superfícies bioativas que poderiam se ligar com o tecido adjacente, estes materiais com superfície bioativa formam a chamada segunda geração de biomateriais, representados por ligas de titânio, hidroxiapatita e fosfatos de cálcio. Entretanto, a longevidade limitada da primeira e segunda geração de biomateriais, bem como a baixa probabilidade de resolver este problema usando estes mesmos materiais, levaram os cientistas a adotarem uma nova estratégia de engenharia tecidual e regeneração. Os biomateriais estão agora, buscando uma estrutura temporária, que os permite degradação e integração do tecido nativo com o implante e eventualmente, substituí-lo pós-degradação. Os biomateriais degradáveis compreendem, portanto, a terceira geração de biomateriais, como as ligas de magnésio, biovidro degradável e polímeros degradáveis (ZBERG *et al*, 2009).

2.8. Potencial de circuito aberto (OCP)

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo

de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Analisar a possibilidade de aplicação do magnésio puro e liga de magnésio com terras raras como biomaterial.

3.2. Objetivos Específicos

Demonstrar as relações de compromisso dos materiais por meio de simulação de fluido corporal, utilizando ensaios eletroquímicos de Impedância e Polarização;

Avaliar o comportamento do magnésio puro e ligado com terras raras sob simulação de fluidos corporais;

Identificar como os materiais estudados se comportam em relação a corrosão;

Determinar o Potencial de Circuito Aberto dos materiais de estudo;

Avaliar comportamento dos materiais so

Analisar visualmente por microscopia óptica os efeitos dos ensaios eletroquímicos nos materiais;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo, Magnésio puro e liga de Magnésio com Terras Raras, foram fornecidas por empresa alemã. Ambos foram produzidos por fundição e não sofreram nenhum tipo de processo de conformação ou tratamento térmico, foram fundidos e solidificados naturalmente. Segue nas Tabelas 2 e 3 a composição química.

Tabela 2. Composição química do magnésio comercialmente puro.

Elemento	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
(%p)	0,01	0,0049	0,0095	0,125	0,0013	0,0012	0,018	99,84

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Tabela 3. Composição química da liga de magnésio com terras raras.

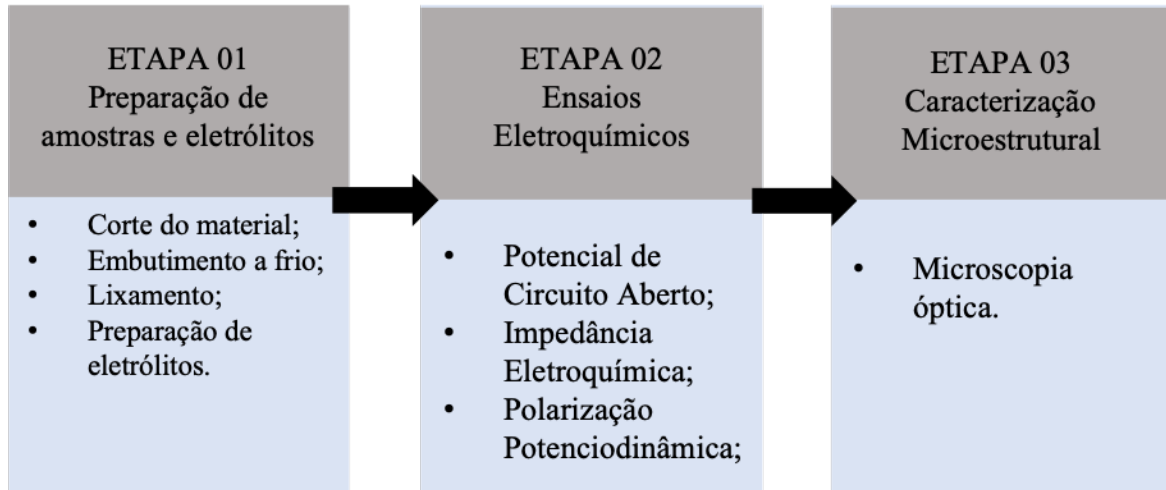
Elemento	Zn	La	Ce	Pr	Nd	Mg
(%p)	3,753	0,884	1,478	0,418	1,077	92,391

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

4.2. Métodos

Na Figura 1 podemos ver o fluxograma das etapas para realização desse trabalho, os pontos principais de cada etapa estão especificados nos tópicos a seguir.

Figura 1. Fluxograma das etapas realizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

4.2.1. Preparação das amostras e eletrólito

A partir dos materiais recebidos, foram preparados seis eletrodos de trabalho, sendo três eletrodos para cada material a ser estudado (três de magnésio puro e três da liga magnésio com terras raras). Para a preparação desses eletrodos, foram realizadas a fixação de um fio de cobre ao corpo de prova e em seguida realizado o embutimento a frio nos mesmos. Os eletrodos de trabalho foram embutidos com resina epóxi de cura a frio, deixando uma das áreas superficiais para

exposição ao meio de ensaio. A Figura 2 mostra o resultado após o embutimento dos eletrodos.

Figura 2. Eletrodos de trabalho, à esquerda amostra de magnésio puro e à direita amostra de liga de magnésio com terras raras.



Fonte: Autor (2019).

Antes da realização da caracterização microestrutura e da realização dos testes eletroquímicos, foi realizado o lixamento da amostra, com papel de carbetto de silício, até granulometria #1200. Após a etapa de lixamento, os eletrodos de trabalho foram enxaguados com álcool e secos com soprador térmico.

A fim de simular as condições de trabalho desses materiais, foi preparado o eletrólito simulador de fluidos corporais, sendo utilizado 180 ml para cada ensaio. A solução PBS teve seu pH ajustado para 7,4. Esse ajuste foi realizado ao acrescentar pequenas quantidades de solução 1M de Hidróxido de Sódio (NaOH). A temperatura da solução foi mantida constante durante todo o ensaio, à 37 °C, utilizando uma placa aquecedora. Na Tabela 4, temos representada a composição química da solução utilizada na preparação do eletrólito.

Tabela 4. Composição química da solução Tampão Fosfato-Salino (PBS).

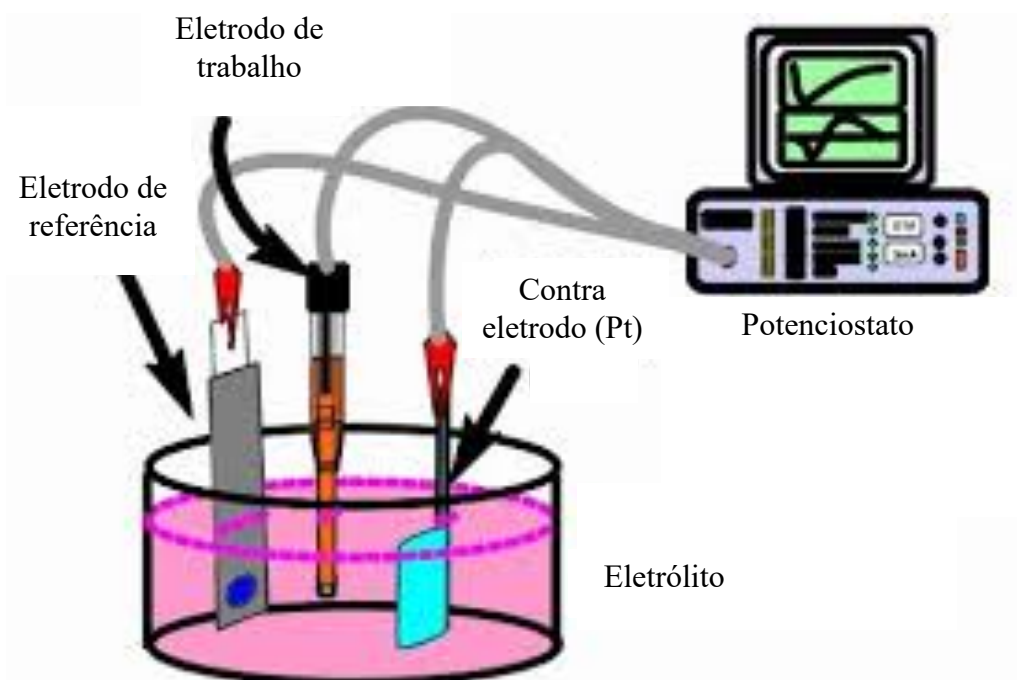
Reagente	NaCl	KH ₂ PO ₄	KCl	Na ₂ HPO ₄
----------	------	---------------------------------	-----	----------------------------------

(g/L)	0,08	0,24	0,2	1,44
-------	------	------	-----	------

Fonte: Cold Spring Harbor Laboratory Press (2006).

Foi utilizado um arranjo experimental de três eletrodos, com um eletrodo de prata - cloreto de prata como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo. Nos ensaios, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade para 180 mL de solução. Essa célula permitia posicionar os eletrodos de trabalho na posição vertical, conforme mostrado no desenho esquemático da Figura 3, evitando dessa forma a deposição de componentes dos meios de ensaio na superfície do eletrodo de trabalho. O meio eletrólito foi mantido naturalmente aerado durante os ensaios. Adotou-se o valor de 37 °C para a realização de ensaios eletroquímicos, padrão para esse tipo de ensaio com solução PBS. Essa temperatura foi obtida e controlada através de placa aquecedora e mensurada através de termômetro. Cada ensaio dura em média 1h, com acréscimo de 10 a 20 minutos para processamento de dados.

Figura 3. Desenho esquemático da célula de ensaio.



Fonte: Araújo (2008).

4.2.2. Ensaio Eletroquímico

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato, da marca Autolab, modelo PGSTAT302N, conectado juntamente a um computador para obtenção de dados por meio do software NOVA 1.11.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em regime de triplicata.

4.2.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após a medição do Potencial de Circuito Aberto - OCP, foi realizado o ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE). As medidas de EIE foram realizadas cobrindo a frequência de 100 kHz a 5 mHz com uma amplitude de ± 2 mV. A partir desse ensaio foi possível determinar os parâmetros de resistência e capacitância do sistema.

4.2.2.2. Polarização Potenciodinâmica Anódica

A polarização potenciodinâmica anódica foi iniciada após o monitoramento de potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 1mV/s de forma contínua e ascendente do potencial. O ensaio foi realizado iniciando a um valor de potencial de -0,200 do potencial do OCP utilizado a partir do potencial de corrosão, movendo-se na direção anódica até 1500 mVAg/AgCl. (sat. KCl 3M). O teste foi encerrado automaticamente quando o valor de corrente excedeu 1 mA ou atingiu o valor de potencial de 1500 mV.

4.2.3. Caracterização Microesturural por Microscopia Ótica

4.2.3.1. Microscopia Ótica

A observação da superfície das amostras, por microscopia ótica, foi realizada após cada ensaio de imersão no eletrólito. Primeiro, após o lixamento, foi delimitada uma área de em média 0,15 cm² para análise. As amostras foram então fotografadas até uma magnitude de 500x e assim observada sua superfície antes e depois das análises eletroquímicas (Polarização Potenciodinâmica Anódica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica,). Para a realização dessas análises foi utilizado o microscópio ótico LeicaDMI 3000M.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

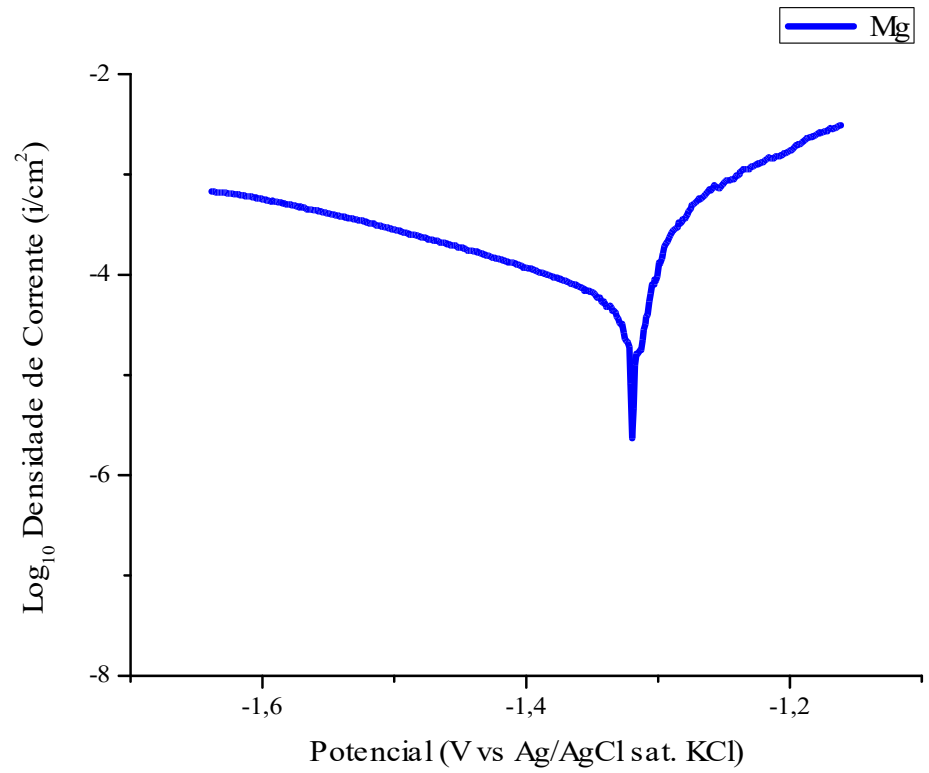
Todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições de trabalho, variando apenas entre material comercialmente puro e em liga com terra raras. Dessa forma, tendo como única variável a composição química, os resultados, em termos comparativos, são mais confiáveis e auxiliam a ter direcionamento de pesquisas futuras sobre os mesmos. A partir dos ensaios e gráficos resultantes desses ensaios ficou notável que houve comportamento indutivo do magnésio puro e ligado com terras raras. Esse comportamento é identificado pelos valores negativos do ensaio de impedância, (Shri *et al*, 2017).

Sugere-se para trabalhos futuros analisar os materiais do presente estudo sob outras formas de solução que simulam fluídos corporais, uma vez que o corpo humano possui diversos pH e concentrações iônicas diferentes, a aplicação dos materiais do presente estudo estarão sob divergentes formas de trabalho e poder de corrosão.

5.1. Polarização Potenciodinâmica Linear

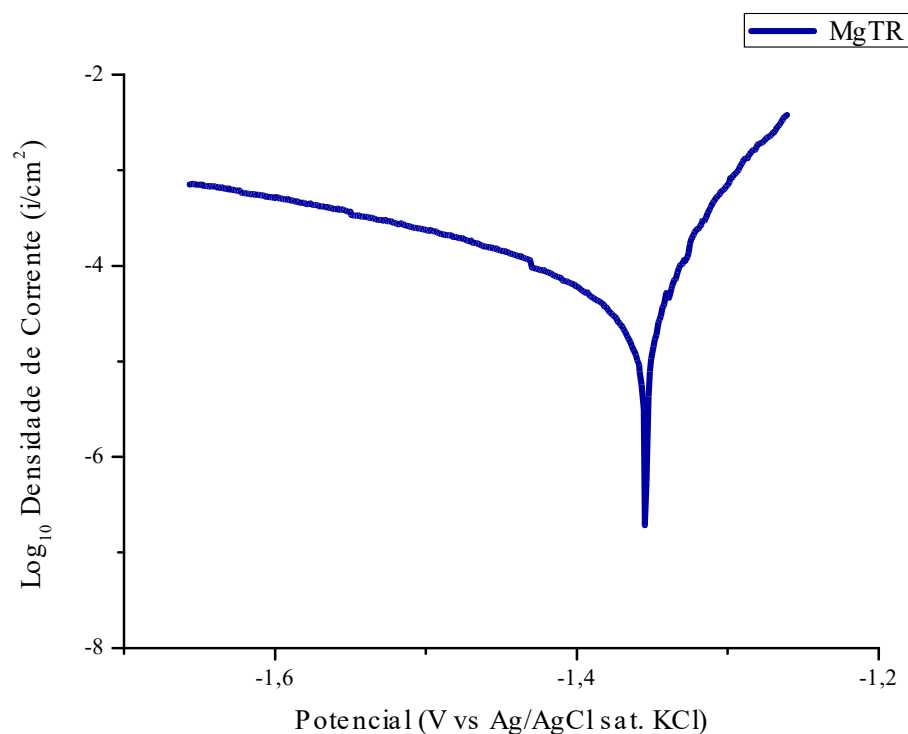
Nas Figura 4 e 5 observamos os resultados do ensaios de polarização linear das amostras de magnésio puro e da liga de magnésio com terras raras.

Figura 3. Polarização da amostra de magnésio puro.



Fonte: Autor (2019).

Figura 4. Polarização da amostra de liga de magnésio com terras raras.



Fonte: Autor (2019).

Potencial de corrosão, quanto mais negativo for o valor, o material apresenta a sofrer maior corrosão.

O ensaio de polarização é o afastamento do potencial de polarização do material, ou seja, é o afastamento do estado de equilíbrio do material. Polarização é propiciar, através de passagem de corrente pelo material de estudo, o afastamento do equilíbrio do material (estado de equilíbrio é a velocidade da reação de oxidação ser igual a velocidade da reação de redução). Quanto maior for o afastamento do estado de equilíbrio, maior será a degradação do material, de maneira geral, maior é a tendência a degradação. Quanto maior a resistência a polarização, maior será a proteção do meu material ao ataque corrosivo (se a resistência a polarização for elevada, maior será a demanda de voltagem, mV, para retirar do estado de equilíbrio).

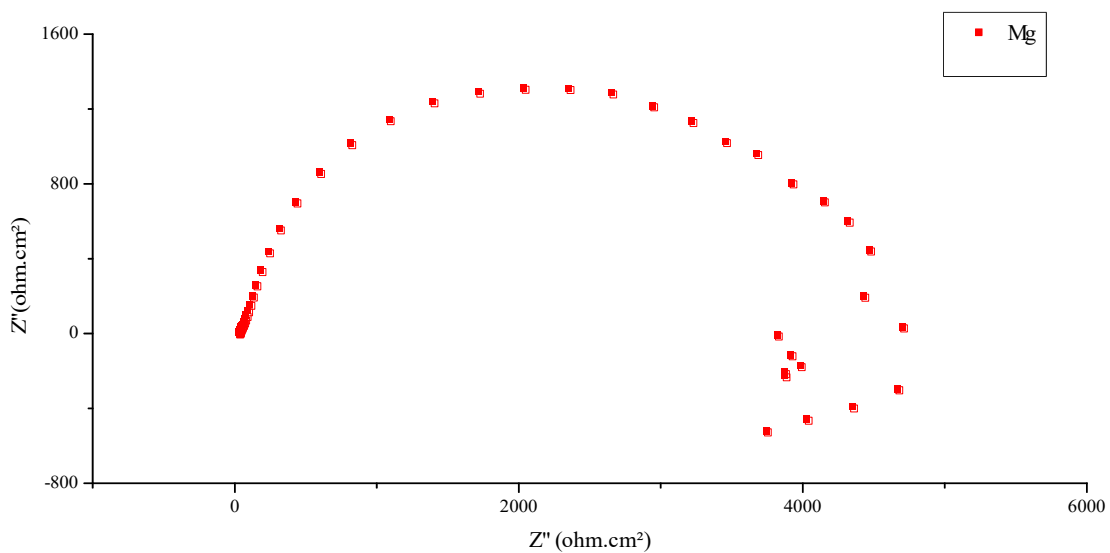
5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados sob as mesmas condições do ensaio Polarização Potenciodinâmica Anódica, ou seja, 37 °C, pH = 7,4.

A principal informação que o ensaio de impedância fornece é a resistência a transferência de carga do material, quanto maior for o arco descrito no gráfico (em ambos os eixos), maior será resistência a transferência de carga, ou seja, maior será a dificuldade de passagem de corrente pela superfície, conseqüentemente maior será a resistência do material em relação a corrosão.

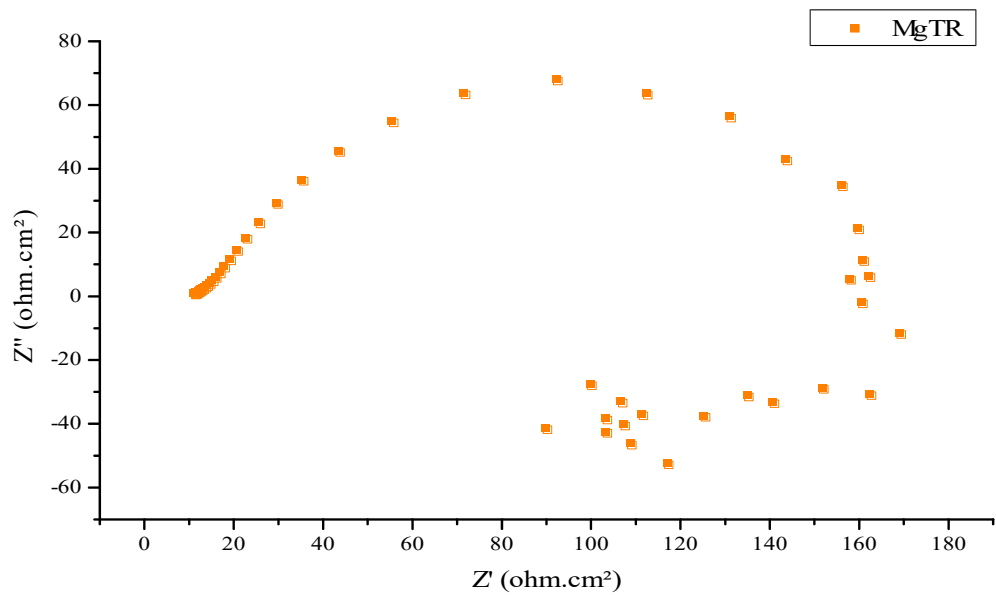
Em todos os ensaios realizados, as amostras demonstraram possuir comportamento capacitivo e indutivo. Pela observação dos gráficos é notável que há valores negativos para o eixo Z'' , demonstrando o comportamento indutivo do material (Figura 6). Esse comportamento indica que o magnésio possui menor resistência a corrosão, o que foi observado no comportamento geral das amostras, sendo uma demonstração de que esse é o comportamento natural do material, independente de ter adição de outros elementos ou não, como por exemplo terras raras que também foi analisado no presente estudo (Figura 7).

Figura 5. Impedância da amostra de magnésio puro.



Fonte: Autor (2019).

Figura 6. Impedância da amostra de liga de magnésio com terras raras.



Fonte: Autor (2019).

5.3. Análise de OCP

Embora os resultados do teste de impedância tenham demonstrado que as amostras de magnésio puro possuam maior resistência a passagem de corrente, conseqüentemente resistência ao processo degradativo de corrosão, as taxas de corrosão obtidas dos ensaios de polarização mostraram um processo corrosivo mais acentuado. Para que os resultados não fiquem contraditórios para ensaios diferentes, foi verificado através dos valores de OCP obtidos nos ensaios de impedância e de polarização qual material estava realmente sob maior degradação. Isso pode ser atribuído aos valores de OCP, mostrados na Tabela 5, obtidos dos ensaios eletroquímicos. As amostras de Mg puro apresentaram valores de OCP mais negativos, menos nobres, e dessa forma estão mais susceptíveis ao processo corrosivo.

Tabela 5. Valor de OCP.

Amostra	OCP		
Mg Puro	-1,878	±	0,152
Mg TR	-1,535	±	0,075

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

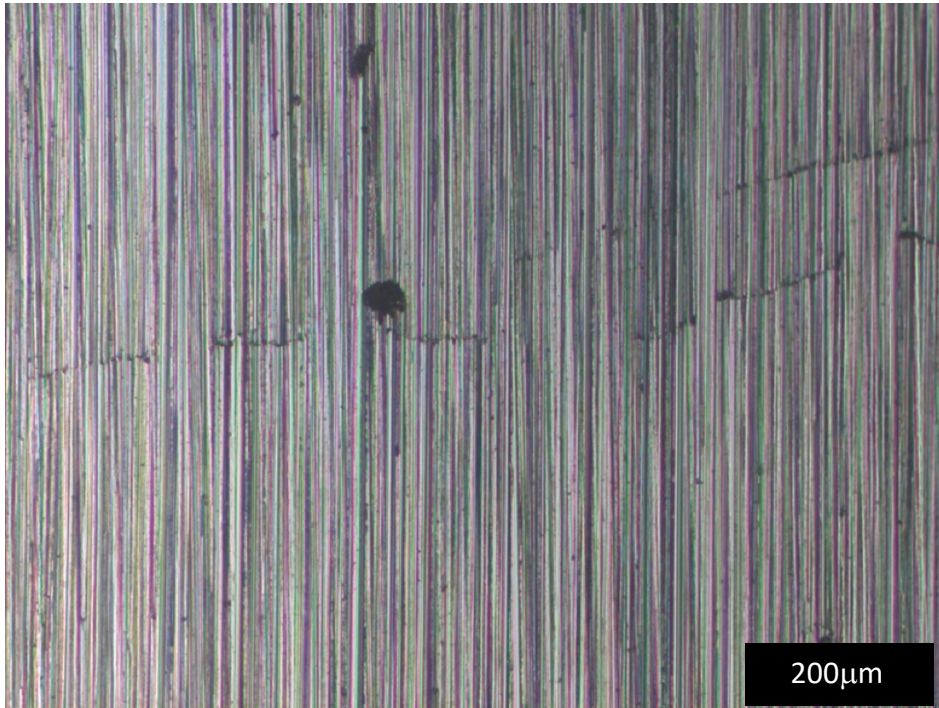
5.4. Caracterização óptica

Observando os resultados visuais das micrografias representadas nas Figuras 8 a 15, percebemos que houve corrosão generalizada por pites, intragranular e intergranular nas amostras de magnésio puro e liga de magnésio com terras raras. Resultado que corrobora os encontrados por Mueller *et al.* (2008). É notável, ainda, que os pites estão mais situados na região dos contornos de grão, zonas de maior aporte energético e reativo nos materiais.

5.4.1. Magnésio Puro – Impedância e Polarização

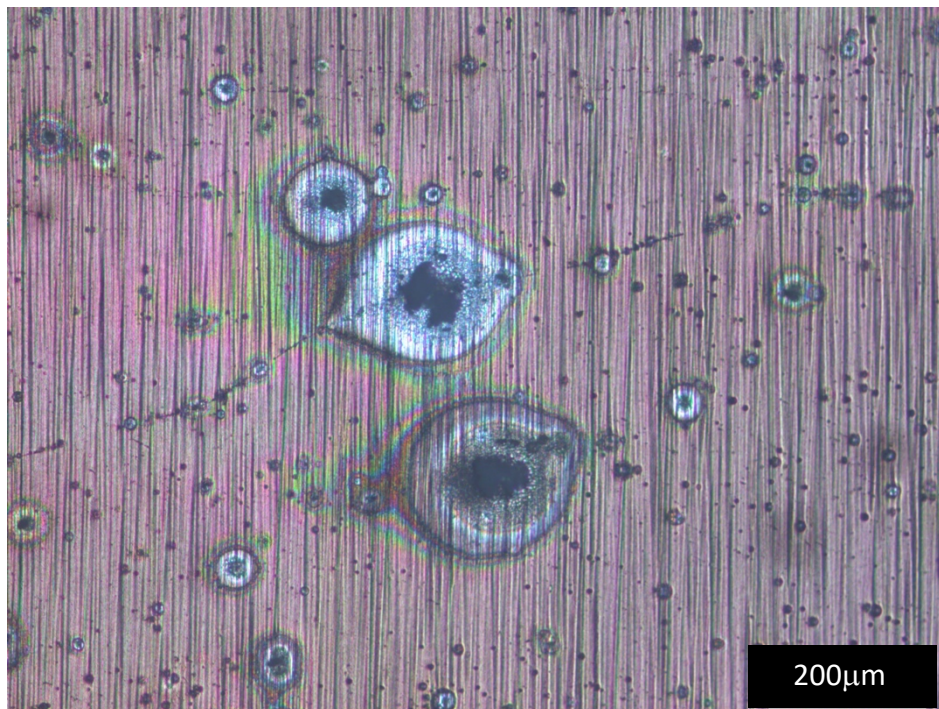
5.4.1.1. Impedância

Figura 7. Micrografia antes do ensaio de impedância no magnésio puro.



Fonte: Autor (2019).

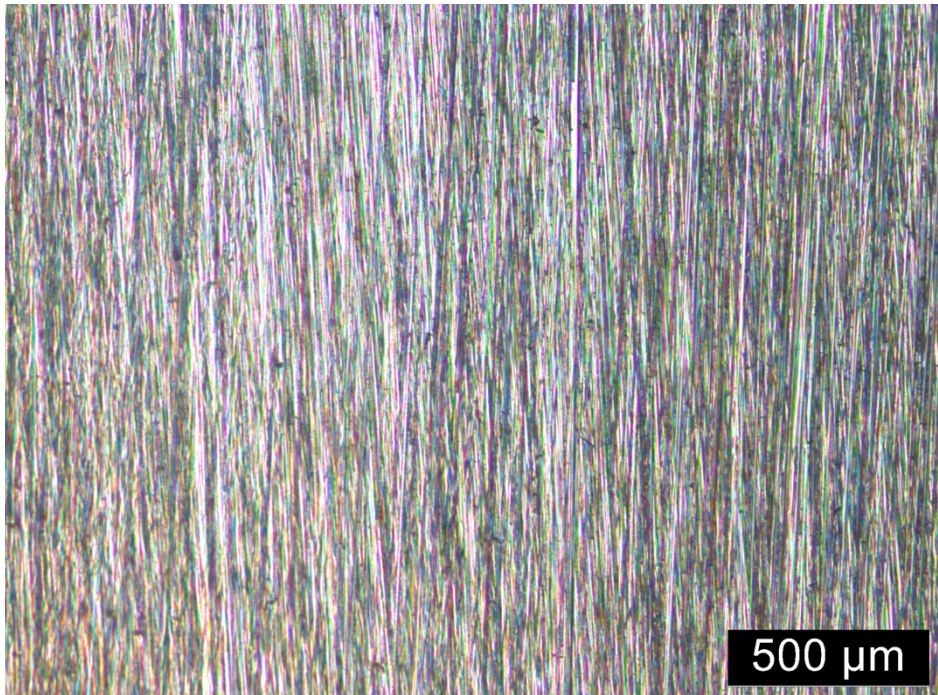
Figura 8. Micrografia depois do ensaio impedância do magnésio puro.



Fonte: Autor (2019).

5.4.1.2. Polarização

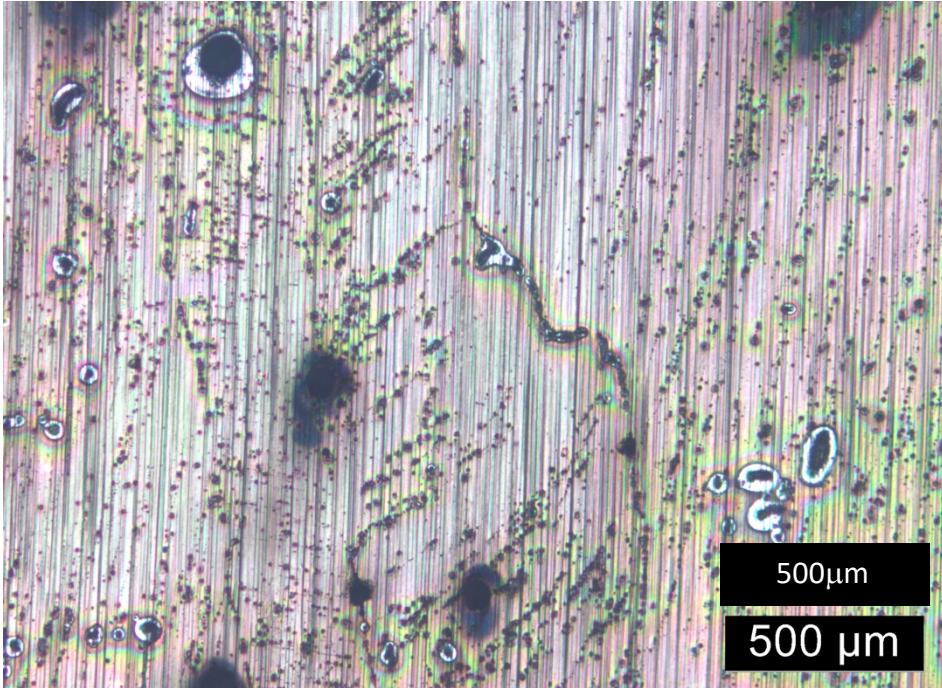
Figura 9. Micrografia antes do ensaio de polarização da liga de magnésio puro.



500μm

Fonte: Autor (2019)

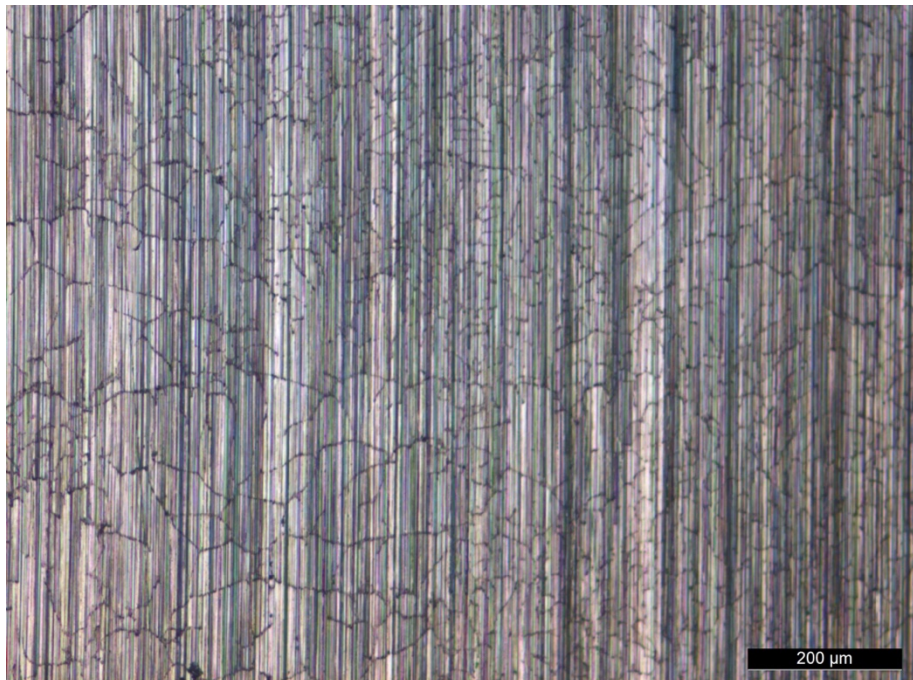
Figura 10. Micrografia depois do ensaio de polarização da liga de magnésio puro.



Fonte: Autor (2019)

5.4.2. Magnésio com Terras Raras – Impedância e Polarização

Figura 11. Micrografia antes do ensaio de impedância na liga de magnésio com terras raras

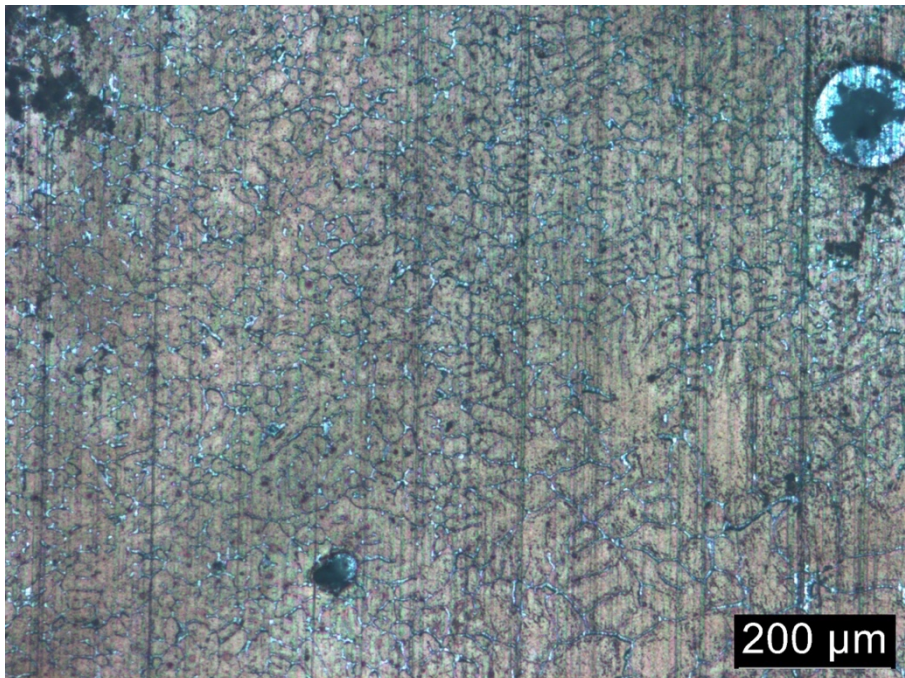


5.4.2.1. Impedância

200 μ m

Fonte: Autor (2019).

Figura 12. Micrografia depois do ensaio de impedância na liga de magnésio com terras raras.

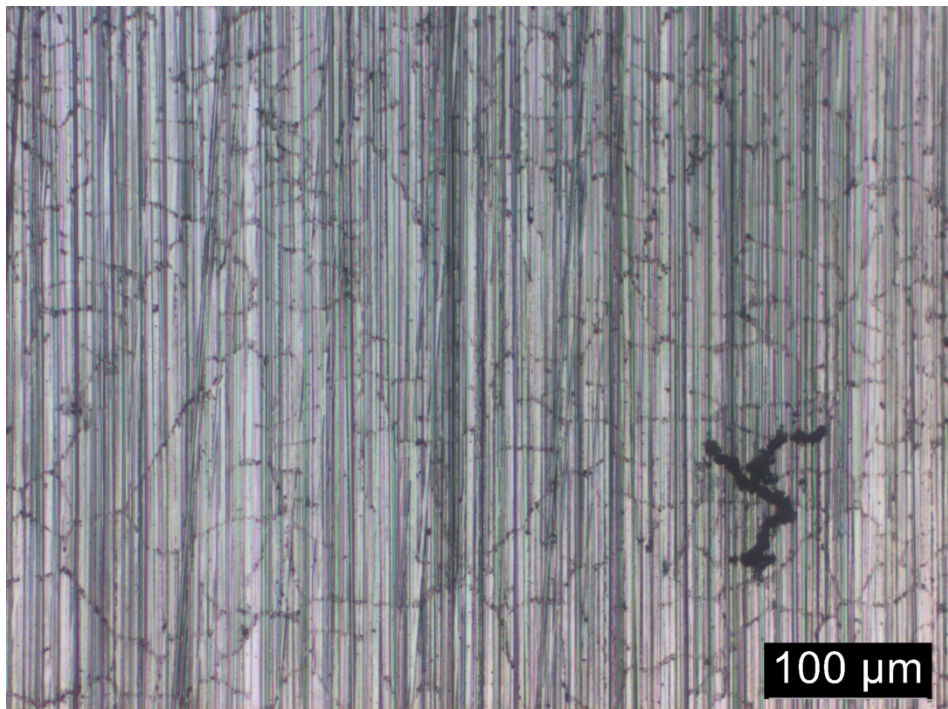


200μm

Fonte: Autor (2019).

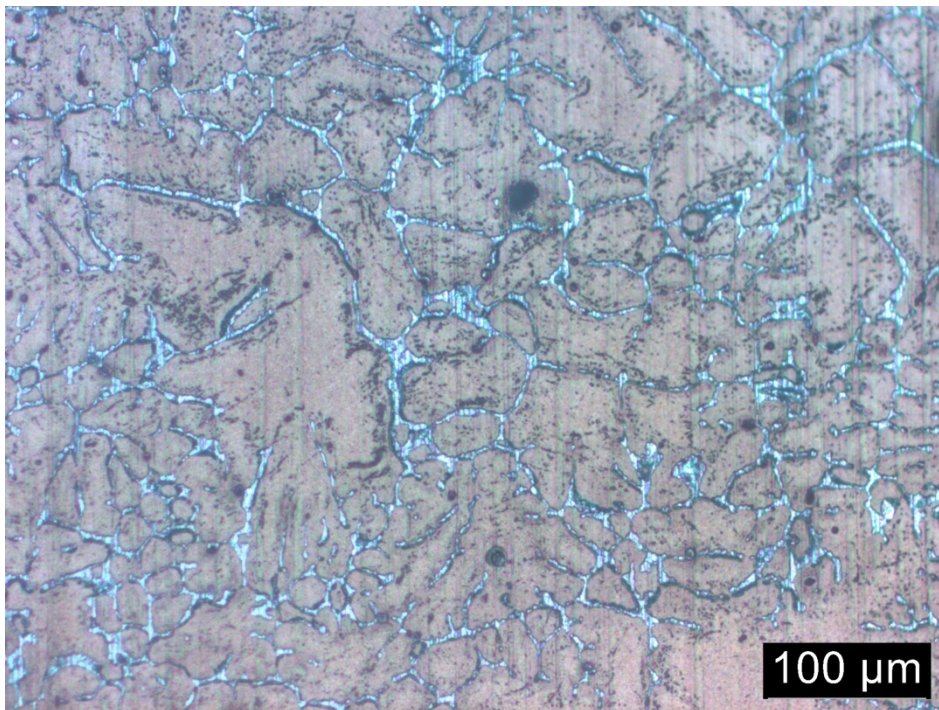
5.4.2.2. Polarização

Figura 13. Micrografia antes do ensaio de polarização na liga de magnésio com terras raras



Fonte: Autor (2019)

Figura 14. Micrografia depois do ensaio de corrosão na liga de magnésio com terras raras



Fonte: Autor (2019)

6. CONCLUSÃO

Entre os materiais estudados, liga de magnésio com terras raras e magnésio puro, o material que melhor se comportou nos ensaios eletroquímicos foi a liga com terras raras, em termos de resistência a corrosão. O que em si não significa que possa ser melhor em termos de aplicação como biomaterial, uma vez que pelos resultados divergentes dos ensaios de impedância e polarização, na impedância mostrou que o magnésio puro é mais resistente ao processo degradativo da solução PBS, enquanto na polarização revelou que a liga de magnésio com terras raras tem a maior resistência na mesma solução e sob as mesmas condições. Quando nessas condições, validamos o resultado real tomando como base os resultados OCP. A partir desses ficou notável que o magnésio puro sofre com maior intensidade o processo de corrosão. O material pode possuir o comportamento inicialmente mais resistente a corrosão e com o passar do tempo sofrer uma baixa significativa nessa resistência. Assim como pode quase, ou não, alterar de forma significativa essa resistência.

Magnésio apresenta comportamento indutivo, independente se comercialmente puro ou sob formato de liga com terras raras. É comportamento inerente do material. Cabe analisar se esse comportamento se repete para outras ligas.

O comportamento dos gráficos de polarização, com pouca indução de formação do filme passivo, podendo ser explicado, o mais provável, devido a camada de óxido formada não ser compacta e nem aderente a superfície. O filme de óxido é formado mas ocorre o desprendimento, similar ao comportamento do ferro, essa camada de óxido é uma camada porosa. Trincas frequentemente associadas com a formação de hidrogênio durante o processo de corrosão podem ser observadas na superfície, pode ser um fator que prejudica a formação de uma camada protetora. Um filme parcialmente protetor é formado nessas condições. Similar ao observado por (Mueller, 2019).

REFERÊNCIAS

ALCIMED. Regional analysis of the biomaterials market Nord-Pas-De-Calais and Pays De La Loire, FR – South West Germany, GE – Limburg province, NL – East Midlands, UK. Final report – Biomat-IN. Paris, 2011. Disponível em: <http://www.biomatin.eu/pdf/Regional_analysis_of_the_biomaterial_market.pdf> Acesso em: 03 de dezembro de 2019.

ASRI, R. I. M., ET AL. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering**. Vol. 77. P. 1261-1274. 2017.

CHEN, Q.; THOUAS, G.A. Metallic implant biomaterials. **Mater. Sci. Eng. R Rep.** vol. 87. p. 1-57. 2015.

DENNIS, W.H. **Metallurgy of the non-ferrous metals**. 2nd edition. London : Sir Issac Pitman & Sons Ltda. 1961.

DOROZHKIN, S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates. **Biomaterials**. Vol. 31, n. 7. p. 1465-1485. 2010.

GRAINGER, D. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool: Liverpool University Press, 1999.

KAMACHI, U. M.; SRIDHAR, T. M.; BALDEV, R. Corrosion of bio implants. **Sadhana**, v.28, p. 601–637, 2003.

KUHN, L. T. **Introduction to Biomedical Engineering**. Ed: Elsevier. P. 255-312. 2005.

LANDUCI, M. C. Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. 2016.

MANAM, N.S.; HARUN, W.S.W.; SHRI, D.N.A.; GHANI, S.A.C.; KURNIAWAN, T.; ISMAIL, M.H.; IBRAHIM, M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 701. P. 698-715. 2017.

MUELLER, W. D.; MELE, M. F. L.; NASCIMENTO, M. L.; ZEDDIES, M. Degradation of magnesium and its alloys: Dependence on the composition of the synthetic biological media. **Journal of Biomedical Materials Research part A**. p. 487-495. 2008.

MUTLU, I.; OKTAY, E. Characterization of 17-4 PH stainless steel foam for biomedical applications in simulated body fluid and artificial saliva environments. **Materials Science and Engineering**. Vol. 33. P. 1125–1131. 2013.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials: An Introduction**. New York: Ed. Springer, 2007.

PIETRZYNSKA, M.; VOELKEL, A. Stability of simulated body fluids such as blood plasma, artificial urine and artificial saliva. **Microchemical Journal**. Vol. 134. P. 197-201. 2017.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. University of Wisconsin, Madison, Wis, USA, 1994.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**. Vol. 30. P. 5897-5909. 2009.

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

ZBERG, B.; UGGOWITZER, P.J.; LOEFFLER, J.F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. **Nature Materials**. Vol. 8. p. 887–891. 2009.

Brandt, I. S.; Araujo, C. I. L. de; Stenger, V.; Delatorre, R. G.; Pasa, A. A. Electrical Characterization of Cu/Cu₂O Electrodeposited Contacts. **ECS Transactions**. Vol. 14, n. 1. P. 413-419. 2008.