

**Estudo da biodegradação “in vitro” de ligas de MG-ZN-CA confeccionadas por metalurgia do pó para uso como implantes cirúrgicos****In vitro biodegradation study of MG-ZN-CA alloys for use as surgical implants obtained by powder metalurgy**

Recebimento dos originais: 24/02/2019

Aceitação para publicação: 25/03/2019

**Jorge Alberto de Medeiros Carvalho**

Mestre em Ciências dos Materiais e Metalurgia pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Instituição: Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca - RJ & Universidade Federal Fluminense - Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda - RJ

Endereço: Rua do Areal, 522 - Parque Perequê - Angra dos Reis - RJ - Brasil.

Email: jorgeamc2014@gmail.com

**José Adilson Castro**

Ph.D em Engenharia pela Toruko Universit - Japão

Instituição: Universidade Federal Fluminense - Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda - RJ

Endereço: Rua 12 - Vila Santa Cecília - Volta Redonda - RJ - Brasil.

Email: joseadilsoncastro@id.uff.br

**Alexandre Antunes Ribeiro**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Instituto Nacional de Tecnologia - RJ

Endereço: Av. Venezuela, 82 - Saúde - RJ - Brasil

Email: alexandre.antunes@int.gov.br

**Marcio Teodoro Fernandez**

Mestre em Metalurgia pela Universidade Federal Fluminense-RJ

Instituição: Universidade Federal Fluminense - Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda - RJ

Endereço: Rua 12 - Vila Santa Cecília - Volta Redonda - RJ - Brasil.

Email: teodoro\_fernandes@id.uff.br

**RESUMO**

Ligas a base de Mg-Zn-Ca tem recebido considerável atenção por parte da comunidade científica, por apresentarem propriedades mecânicas que se aproximam daquelas apresentadas pelos ossos e, também, por possuírem potencial de biodegradabilidade sem, contudo, serem nocivas ao meio fisiológico humano o que as qualifica para utilização em implantes ou suportes para cicatrizações. O fato de serem biodegradáveis pode eliminar a etapa de remoção do material implantado no paciente após completa consolidação óssea da região fraturada, o que seria de grande valia para eliminar os riscos cirúrgicos ao paciente, além de minimizar os custos envolvidos nos procedimentos médicos necessários. Este trabalho teve como objetivo estudar a biodegradação em meio fisiológico simulado de diferentes ligas de Mg-Zn-Ca processadas por metalurgia do pó. As amostras foram imersas em solução de Kokubo por um

período de 240 horas a 36.5°C. A taxa de degradação das ligas foi avaliada relacionando-as ao desprendimento de hidrogênio no meio. Além disso, técnicas complementares de caracterização por microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas a fim de se avaliar e correlacionar as propriedades das ligas após tempos controlados de exposição ao meio corrosivo citado. Os resultados apontam para uma menor liberação de gás H<sub>2</sub> em ligas com maior presença de Zn e uma redução da corrosão galvânica devido à formação de solução sólida nas ligas de maior percentual de Zn e Ca. Além disso, a taxa de degradação das ligas com maior percentual de Zn e Ca esteve próxima a 2mg/cm<sup>2</sup>/dia. Tais observações indicam que ao menos uma das composições de liga avaliada (Mg-54Zn-4Ca) possui potencial para aplicação em implantes cirúrgicos biodegradáveis, por apresentar características de resistência a biodegradação satisfatórias que evitarão a ruptura prematura destes dispositivos durante o período necessário para a regeneração óssea da região fraturada.

**Palavras-chave:** Ligas de Mg-Zn-Ca, Metalurgia do pó, Implantes biodegradáveis, Biomateriais.

## ABSTRACT

Mg-Zn-Ca alloys have received considerable attention from the scientific community due to their mechanical properties that is close to the mechanical properties presented by human bone and also because they have the potential to be biodegradable without, however, being harmful to the human physiological environment which qualifies those alloys to be used for orthopedic implants or supports for healing. With the fact they are biodegradable itself can eliminate the necessity of removing the implanted material out of the patient after the complete bone healing of the fractured region, which would be a profitable value to eliminate the surgical risks of the patient, besides minimizing the related costs necessary to the medical procedures. This work intends to study the biodegradation situation of different Mg-Zn-Ca alloys processed by powder metallurgy in simulated physiological environment. The samples were immersed in Kokubo solution for 240 hours at 36.5 Celsius degree. The degradation rate of the studied alloys was evaluated by correlating them with the hydrogen release at the simulated physiological environment. In addition, complementary scanning electron microscopy techniques were used in order to correlate the alloys properties after certain exposure time on the mentioned corrosive environment. The previous results is showing a lower hydrogenous dissolution in alloys with higher amount of Zn and also to the reduction of galvanic corrosion due to the formation of solid solution in the alloys with higher percentage of Zn and Ca. Moreover, the rate of degradation alloys with higher percentage of Zn and Ca was close to 5mg / cm<sup>2</sup> / day. These means that, at least one of the evaluated alloys compositions (Mg-54Zn-4Ca) has potential to be used as implants because it exhibits satisfactory biodegradation resistance characteristics that will prevent premature rupture during the required period for healing bone fracture region.

**Keywords:** Mg-Zn-Ca alloys, Powder Metallurgy, Biodegradable Implants, Biomaterials

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a bibliografia até então consultada, não existe um consenso pleno sobre a melhor composição a ser adotada para a confecção de implantes metálicos a base de magnésio que atendam as exigências de biocompatibilidade e bioabsorvidade requeridas. É consenso,

no entanto, que o magnésio possui características únicas que o qualificam para o uso como biomaterial tais como, elevada biocompatibilidade, baixíssima toxicidade, não carcinogênico, baixo peso, preço relativamente baixo e fácil processamento fabril podendo ser utilizado em larga escala [Danez]. Outra vantagem do magnésio frente outros metais são seus dados estruturais como, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, boa ductilidade e resistência mecânica, que o aproximam em muito às características estruturais do osso humano [Danez; Witte et al]. Apesar das vantagens comentadas, o magnésio possui uma grande limitação que é sua elevada taxa de corrosão [Witte et al].

Dentre os metais considerados estruturais, o magnésio é o que apresenta maior reatividade com o meio. Sua reatividade se encontra na faixa de  $-2.34V$  quando comparado com o potencial elétrico do hidrogênio (NHE) a  $25^{\circ}C$ . Na presença de água, o magnésio forma filme protetor em sua superfície com características anticorrosivas, no entanto, este filme não é suficiente para proteger a superfície por longos períodos de tempo, não sendo termodinamicamente estável em ambientes neutros e ácidos [Resende]. Em água, o magnésio exibe reatividade da ordem de  $-1.75V$  (NHE) devido à presença do filme protetor citado [Cha et al]. Isso significa dizer que o magnésio sofrerá corrosão mais rápida que qualquer outro material metálico, principalmente em presença de íons  $Cl^{-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^{-}$  e  $SO_4^{2-}$  que é o que se passa nos meios fisiológicos humanos e no plasma sanguíneo. O produto da reação do magnésio em soluções aquosas é o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ). Em ambiente fisiológico, a dissolução do magnésio é facilmente ativada devido ao pH do sangue que gira em torno de 7.0 a 7.4. Em pH menor que 11.5, o hidróxido de magnésio torna-se ainda mais solúvel, pois a presença dos íons de cloro nos líquidos fisiológicos tendem a formar o cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) que é altamente solúvel.

Para mitigar a elevada propensão à corrosão do magnésio, o uso de elementos de liga, tais como o cálcio e zinco podem ser úteis. O cálcio em baixas proporções ( $< 5\%$ ) pode fortalecer a liga, tanto por solução, como por precipitação, podendo refinar o tamanho de grão e contribuir para o reforço dos contornos de grão [Li et al]. Além disso, assim como o magnésio, o cálcio apresenta densidade baixa, bem próxima do osso humano [Cha et al]. Devido à excelente biocompatibilidade do Ca, ligas cristalinas ternárias de Mg-Zn-Ca foram amplamente estudadas. Tais ligas possuem composição química que se aproximam do ponto eutético no sistema binário Mg-Zn com forte propensão a formação de cristais amorfos vídricos. Estes sistemas amorfos apresentam-se com resistência mecânica e de corrosão melhorada em relação ao Mg puro, além de serem biocompatíveis [Danez].

O Zinco por sua vez, pode melhorar tanto a resistência mecânica das ligas de magnésio como sua resistência à corrosão. É também abundante no corpo humano e, portanto, seguro para aplicações biomédicas [Daham]. O Zn é um elemento essencial ao corpo humano estando envolvido no metabolismo dos ossos, mantendo sua função fisiológica e aumentando a atividade do fosfato osteoplástico nos ossos [Nagara]. Um dos métodos mais eficientes para superar o problema da liberação de gás H<sub>2</sub> pelas ligas de magnésio é através da adição de zinco. Testes de corrosão de diferentes ligas de magnésio com variações de percentual de Zn conduzidas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) comprovaram esta afirmação. Verificou-se que as ligas com menor teor de Zn exibiram forte liberação de gás H<sub>2</sub> durante a degradação nos fluidos fisiológicos simulados, enquanto que as ligas ricas em Zn (acima de 28% em peso) não liberaram o hidrogênio [Resende].

Idealmente, a dissolução do magnésio e suas ligas devem ser controladas para permitir, ao menos, que o tempo necessário à total consolidação óssea do membro fraturado seja alcançado. Uma das formas de se verificar a taxa de corrosão das ligas a base de magnésio é acompanhar a evolução do hidrogênio no meio relacionando-a a quantidade de magnésio desprendido devido à formação do hidróxido de magnésio. Parâmetros do peso em miligramas do magnésio, a área corroída e o tempo de exposição do corpo de prova ao meio fisiológico simulado são levantados. Isso nos fornece valores expressos em mg/cm<sup>2</sup>/dia.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a biodegradação em meio fisiológico simulado (*in vitro*) de diferentes ligas de Mg-Zn-Ca processadas por metalurgia do pó. Uma vez confeccionadas, as amostras das ligas foram imersas em solução de Kokubo com agitação contínua e controle de temperatura e pH por um período de 240 horas. A evolução do hidrogênio no meio foi medida através de aparato específico para cada liga formada. Além disso, técnicas complementares de caracterização por microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas a fim de se correlacionar as propriedades das ligas após tempos controlados de exposição ao meio corrosivo citado.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 PREPARO DAS LIGAS ESTUDADAS**

Pós de Magnésio, Zinco e Cálcio de elevada pureza foram utilizados para a confecção das ligas de magnésio estudadas. A Tabela 1 apresenta os resultados de pureza obtidos pela técnica de espectrometria por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (BRUKER - Modelo S8 Tiger/Software Spectra Plus 2.4.0.8). A granulometria dos pós foi

obtida por medição via microscópio eletrônico de varredura e da mesma forma, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Grau de pureza e granulometria dos pós de Ca, Zn e Mg.

<b>Material</b>	<b>Grau de Pureza</b>	<b>Granulometria</b>
Ca	>99,5%	0,30 – 2,60mm
Zn	>99,4%	< 0,06mm
Mg	>98,8%	0,05 – 0,20mm

Os pós foram misturados por trinta minutos em moinho vibratório da marca Retsch modelo: MM-400 a uma frequência de 15Hz. Para o preparo das misturas e da composição em peso das ligas estudadas, utilizou-se de balança de precisão com resolução de 0.001g da marca Marte modelo: AY220 com as composições em peso segundo a Tabela 2.

Tabela 2 - Composição em peso das ligas formadas.

<b>Ligas</b>	<b>Percentual em peso (%)</b>		
	<b>Mg</b>	<b>Zn</b>	<b>Ca</b>
<b>M1</b>	41,93	53,87	4,20
<b>M2</b>	68,99	29,06	1,95
<b>M3</b>	94,25	4,76	0,99

Posteriormente, as misturas foram compactadas utilizando-se de matriz específica de área circular de 76,9 mm<sup>2</sup> e volume total de compactação de 2,5 cm<sup>3</sup>. Após a compactação, os compactos verdes obtidos foram sinterizados em atmosfera de argônio a uma taxa de 10°C por minuto até a temperatura de 580°C, sendo mantidos na temperatura final por uma hora e resfriados no interior da cabine do dilatômetro Netzsch-Dil 402C até a temperatura ambiente. A Figura 1 apresenta a forma das amostras sinterizadas nas três distintas composições de liga formadas. Para cada liga foram confeccionadas 03 amostras para testes em ambiente fisiológico.



Figura 1 –Amostra sinterizada.

## 2.2 TAXA DE DEGRADAÇÃO DAS LIGAS

Em se tratando de biomateriais, o bom desempenho das ligas no meio fisiológico é de vital importância. Neste trabalho, a taxa de degradação das ligas de magnésio estudadas foi avaliada pela evolução do hidrogênio no meio e convertidas para a massa total degradada. O meio de imersão escolhido foi a solução de Kokubo, cujos reagentes estão descritos na Tabela 3.

Tendo em vista os valores de pH e temperatura dos fluídos fisiológicos, o pH da solução de Kokubo foi ajustado para 7,4 sendo constantemente monitorada por um Ph-metro e mantido à temperatura de 36,5°C. A cada 24 horas, a solução em contato com as amostras das ligas avaliadas foi totalmente renovada, pois o processo de evolução do hidrogênio no meio eleva o pH da solução a níveis próximos a 10.

Tabelas 3 - Reagentes para preparação de 1 litro de SBF – Kokubo - pH 7,4 [Denkena].

Reagente	Quantidade
Cloreto de Sódio (NaCl)	7,996g
Bicarbonato de Sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	0,350g
Cloreto de Potássio (KCl)	0,224g
Dipotássico fosfato de hidrogênio K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,228
Cloreto de Magnésio hexahidratado	0,305

Ácido Clorídrico (1 Kmol/m <sup>3</sup> HCl)	40 ml
Cloreto de Cálcio (Ca <sub>2</sub> Cl)	0,278
Sulfato de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,071
Tris – Hidroximetil aminometano ((CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	6,057

### 2.3 TAXA DE DEGRADAÇÃO PELA EVOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO

O método de verificação da taxa de degradação pela evolução do hidrogênio foi desenvolvida inicialmente por Song e colaboradores. Consiste basicamente, em coletar o gás hidrogênio dissolvido no meio aquoso e relacioná-lo à degradação do magnésio. Atualmente, a medição da evolução do gás hidrogênio é muito popular e aceita no meio científico. Vários trabalhos utilizaram-se desta técnica para avaliar o desempenho de ligas de magnésio “in vitro”. [Li et al] O mecanismo destas medições e seu preparo é de fácil entendimento e baseia-se na química de corrosão do magnésio em meios aquosos conforme o descrito nas Eq. (1), (2) e (3).



A reação apresentada na Eq. (3) pode ser rearranjada da forma apresentada na Eq. (4).



A Eq. (4) demonstra que um mol de gás de hidrogênio corresponde a um mol de magnésio dissolvido no meio. Considerando que o volume de gás hidrogênio evoluído no meio é igual ao peso da liga perdida durante o tempo de sua exposição à solução, pode-se converter estes valores para a unidade de medida de mg/cm<sup>2</sup>/h e considerar que a mesma é a taxa de corrosão da liga. A acuracidade deste método é bastante relevante e a população das amostras avaliadas pode ser reduzida, o que o torna vantajoso quando não se dispõe de

grandes quantidades de amostras para ensaio. Este foi o método adotado neste trabalho. A evolução do hidrogênio deve ser acompanhada e traduzida para a taxa de degradação da liga. Para isso, o volume da solução colocado em contato com o corpo de prova dentro da proveta de teste deve ser organizado de forma que se tenha uma relação de 100ml para cada 1 cm<sup>2</sup> de amostra. Após a remoção das amostras testadas, as mesmas foram lavadas com água deionizada e secas com jato de ar fresco. Uma solução de 180 g/l de CrO<sub>3</sub> com o mínimo de agressão à amostra também foi utilizada para a garantia de sua limpeza e total remoção dos produtos da corrosão das ligas. Para cálculo de degradação em (mg/cm<sup>2</sup>/h) a Eq. (5) foi utilizada.

$$1 \text{ ml de H}_2 \text{ gerado} = 1,083\text{mg de Mg degradado} \quad (\text{Eq. 5})$$

Seguindo as recomendações de outros autores, um aparato que garantisse a manutenção da temperatura do meio e que possibilitasse a medição do hidrogênio dissolvido foi desenvolvido. A Figura 2 apresenta uma imagem do aparato desenvolvido para este trabalho.



Figura 2 - Aparato para acompanhamento da evolução do hidrogênio.



**3 RESULTADOS E DISCUSSÃO****3.1 TAXA DE DEGRADAÇÃO DA LIGA**

A coleta de dados para a taxa de degradação de cada liga estudada foi feita de forma intensificada nas 10 primeiras horas de contato das amostras com a solução de Kokubo (frequência de hora em hora). A Figura 3 apresenta os resultados já traduzidos em perda de magnésio por hora de cada liga estudada até o tempo total de 240 horas de exposição ao meio.

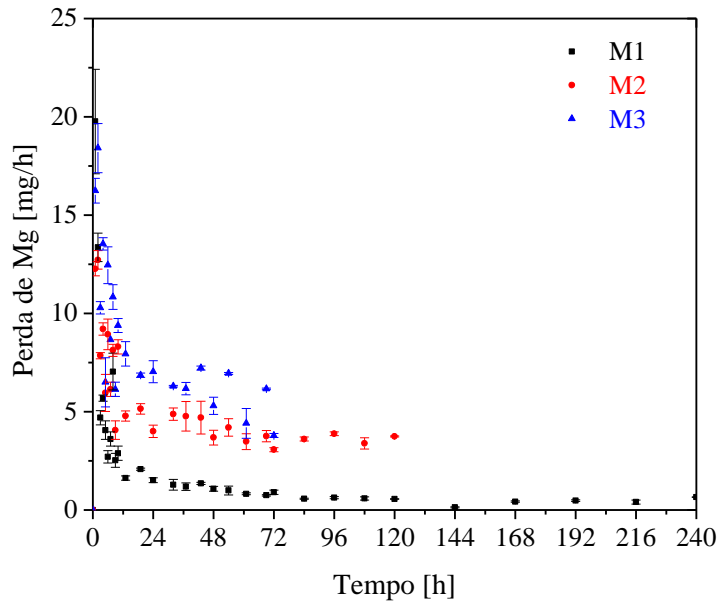


Figura 3 – Perda de Magnésio por hora para as ligas M1, M2 e M3.

As amostras da liga M3 não suportaram as 240 horas de contato com a solução de Kokubo e se desintegraram totalmente em aproximadamente 72 horas de exposição. Todas as amostras desta liga apresentaram-se em estado de degradação elevado, levando a crer que a mesma não cumprirá com sua função estrutural necessária para o período de total consolidação óssea da região fraturada (ao menos 12 semanas). A Figura 4 apresenta o estado de uma das amostras da liga M3 recolhida.



Figura 4 – Amostra da liga M3 recolhida após 72 horas em solução de Kokubo.

As amostras da liga M2, também sofreram grande dissolução quando em contato com a solução de Kokubo e, da mesma forma que as amostras da liga M3, não suportaram o tempo total de exposição de 240 horas, tendo que ser removidas após 120 horas de exposição. A Figura 5 mostra o estado geral de uma das amostras da liga M2 recolhida em 120 horas de exposição à solução de Kokubo.



Figura 5 – Amostra da liga M2 recolhida após 120 horas em solução de Kokubo.

Ao contrário das demais, a liga M1 se manteve relativamente íntegra e aparentemente em condições de exercer a função estrutural necessária para uso como implantes cirúrgicos. O estado geral das superfícies das amostras da liga M1 sugere que as mesmas possuem condições de suportar solicitações mecânicas, o que parece se tratar de boa alternativa de liga para uso como implantes cirúrgicos. A Figura 6 mostra o estado geral de uma das amostras

testadas da liga M1 removida do ambiente de teste após 240 horas de exposição à solução de Kokubo.



Figura 6 – Amostra da liga M1 recolhida após 240 horas em solução de Kokubo.

O gráfico da figura 7 e 8 apresentam, respectivamente a perda de magnésio nas primeiras 24 horas de exposição à solução de Kokubo e após as 24 horas até o total de 240 horas.

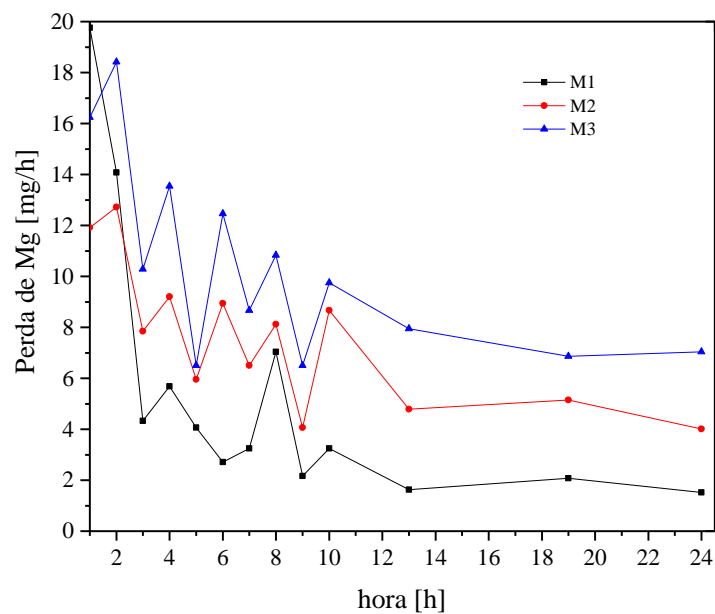


Figura 7 - Perda de Magnésio das ligas M1, M2 e M3 nas primeiras 24 horas.

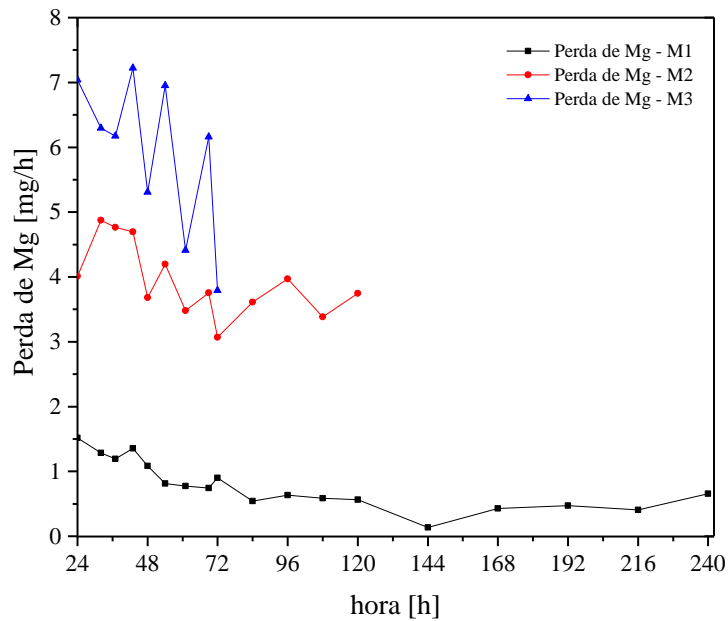


Figura 8 - Perda de Magnésio das ligas M1, M2 e M3 de 24 a 240 horas.

Quando se analisa a taxa de degradação das ligas nas primeiras 24 horas (Fig.7), nota-se que a liga que apresentou a maior taxa de degradação na primeira hora de exposição à solução de Kokubo foi a liga M1 com valores próximos a 20mg de perda de massa chegando a 2mg na 24<sup>a</sup> hora de exposição. A hipótese sendo considerada para explicar tal fenômeno passa pela maior propensão da liga M1 na formação da camada passiva em sua superfície. Aparentemente, existe uma formação superficial de filmes passivos superficiais de óxidos estáveis mais compactos e contínuos nesta liga em comparação com as outras ligas avaliadas. Assim, a liga M1 adquire uma maior resistência à corrosão e ao ataque químico e sua base metálica é mais preservada tornando-a menos sensível aos ataques químicos provenientes dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes, como já comentado, nos líquidos fisiológicos e no plasma humano. Isso se deve principalmente ao refinamento dos grãos devido à maior quantidade de Ca presente e também ao ganho de resistência proveniente do seu maior percentual de Zn. Entretanto, o filme passivo formado continua sendo localmente dissolvido com o tempo de exposição. Nota-se no gráfico da figura 8, que embora com valores de taxa de degradação bem menos intensa a partir da 24<sup>a</sup> hora de exposição, a liga M1 continua sendo degradada em valores médios próximos a 1mg/h. Hillis e colaboradores já haviam percebido que as ligas de magnésio com elevados percentuais de Zn, além de apresentarem maior resistência superficial, apresentam também, maior propensão ao controle da sua taxa de

corrosão. Segundo eles, existe uma forte relação da presença do Zn com o aumento da tolerância à incomoda presença de impurezas, que elevam e intensificam a distribuição de regiões galvânicas nas ligas afetando, decisivamente, sua taxa de corrosão.

Seguindo o mesmo racional, a liga M2 atingiu 12mg de degradação na primeira hora e 5mg na 24<sup>a</sup> hora, enquanto a liga M3 atingiu 16mg na primeira hora e 9mg na 24<sup>a</sup> hora de exposição à solução de Kokubo. Interessante notar que tanto a liga M2 como a liga M3, embora em um primeiro momento busquem a formação da camada passiva, sofrendo inclusive, reações aceleradas de corrosão por conta desse fenômeno, aparentemente, suas camadas passivas não se mantiveram estáveis ao longo do tempo de exposição ao meio e a taxa de degradação de suas superfícies continuaram a acontecer a taxas de 3 a 8mg/h.

Quando se levantou o gráfico da perda de massa acumulada para cada liga avaliada apresentado na Figura 9, endossa-se claramente os comentários anteriores sobre a superioridade da liga M1 frente as demais estudadas.

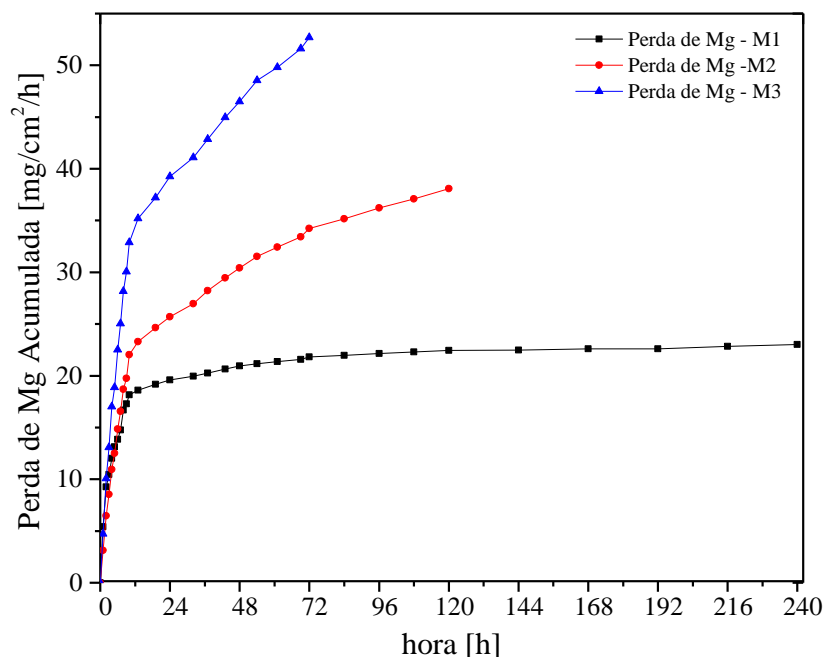


Figura 9 – Perda de Massa acumulada para as ligas M1, M2 e M3.

A liga M3 teve a maior perda de massa, seguida da liga M2 e por último a liga M1. A degradação acumulada da liga M3 ficou em 18mg/cm<sup>2</sup>/dia. A liga M2 teve a degradação acumulada em 7mg/cm<sup>2</sup>/dia. Ambas com degradação muito acima de valores levantados em outros trabalhos para o magnésio puro que girou em torno de 3,6mg/cm<sup>2</sup>/h [Li et all]. A liga

M1, entretanto, após uma intensa degradação inicial se manteve estável e após as 240 horas de exposição à solução Kokubo, acumulou degradação de  $2,0\text{mg}/\text{cm}^2/\text{dia}$ , muito próxima de valores alcançados por Li e colaboradores, em ligas de magnésio MZX30 após extrusão e recozimento a temperatura de  $420^{\circ}\text{C}$  em 24 horas ( $1,75\text{mg}/\text{cm}^2/\text{dia}$ ).

### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seqüência das Figura 10 a 12 mostram as características microestruturais das ligas M1, M2 e M3 respectivamente, em ampliações de 800X. As Figuras 10a, 11a e 12a são representativas das ligas antes de serem colocadas em contato com a solução de Kokubo enquanto que as Figuras 10b, 11b e 12b são representativas das ligas após serem removidas do meio corrosivo.

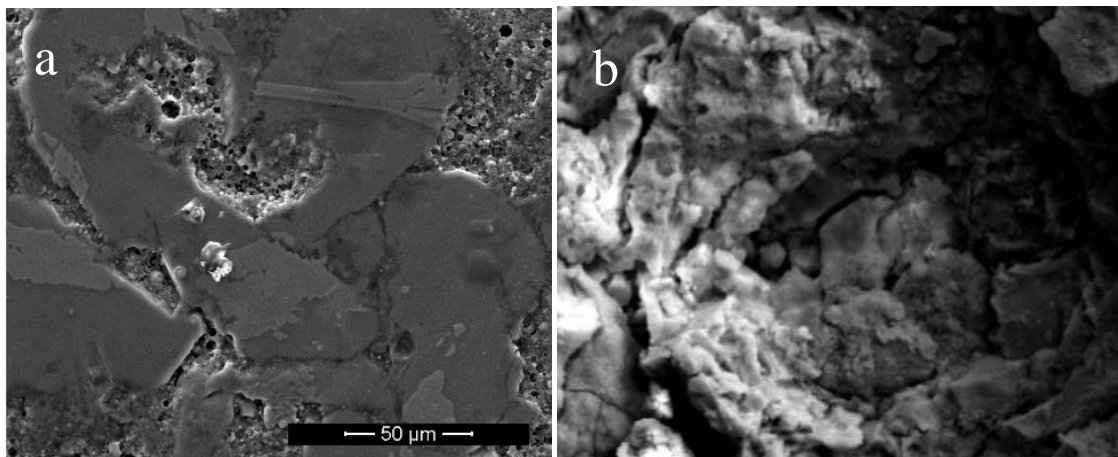


Figura 10- MEV da liga M1 antes (a) e depois do contato com a solução de Kokubo (b).

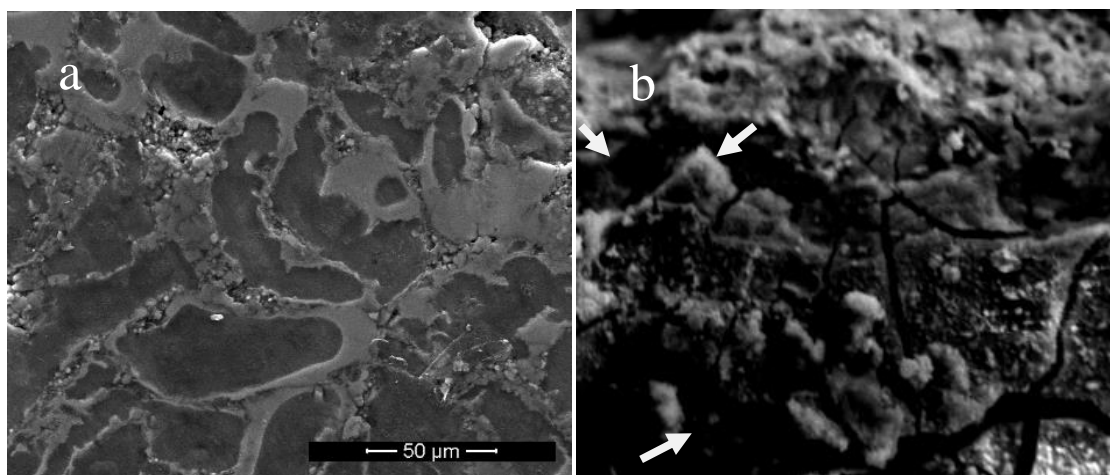


Figura 11- MEV da liga M2 antes (a) e depois do contato com a solução de Kokubo (b).

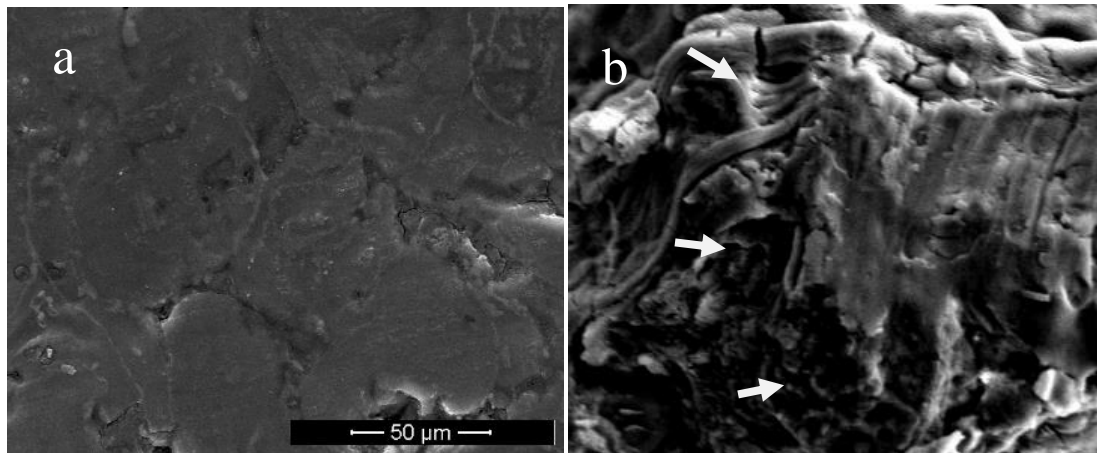


Figura 12- MEV da liga M3 antes (a) e depois do contato com a solução de Kokubo (b).

Na presença do ambiente corrosivo (solução de Kokubo), as ligas M2 e M3 sofreram corrosão intensa em toda sua superfície como apresentado nas Figuras 4 e 5. Observou-se nestas ligas corrosão generalizada e pontos de grande penetração (poros), destacados por setas brancas nas Figuras 11b e 12b, que são características de corrosão micro-galvânicas. Li, já havia observado em ligas MZ3 e MZX30 que, de uma forma geral, a corrosão em ligas de magnésio tem início, principalmente, nas regiões de contorno de grão e nas segundas fases presentes. Verificou ainda que nas primeiras horas de exposição ao meio, a corrosão se assemelha a um vulcão (*corrosão vulcânica*) sendo distribuída em vários pontos da superfície da amostra. Nestas regiões há a formação de micro pilhas galvânicas, com alta evolução de bolhas de hidrogênio, sendo mais frequentes quanto maior o tamanho do grão das ligas avaliadas e maior presença volumétrica de segundas fases. Tal fato pode explicar a maior propensão à corrosão das ligas M2 e M3 aqui avaliadas. Li comenta também que a corrosão vulcânica pode ser minimizada quando há o fortalecimento das camadas passivas através do refinamento dos grãos e da maior dissolução das segundas fases na estrutura dos grãos das ligas formadas e comprovou esta afirmação através de diferentes tratamentos térmicos seguidos de verificação da taxa de degradação das referidas ligas.

A liga M1, como apresentado na Figura 6, teve comportamento mais estável frente à presença da solução de Kokubo, apesar de também apresentar características de corrosão micro-galvânica, embora com poros visualmente menos profundos, como se pode observar na Figura 10b. Explica-se este fato, pela maior presença de elementos de liga (Zn e Ca), que forçam a formação dos possíveis microconstituintes na região eutética, onde predominam as fases Mg-Hcp, MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> e Ca<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> mais estáveis. Existe também a

possibilidade de formação de fases na região semi-peritérica descritas como  $Mg_{51}Zn_{20}$ ,  $Ca_2Mg_5Zn_{13}$  e  $Mg_{12}Zn_{13}$  que melhor se distribuem na estrutura dos grãos dificultando a formação de corrosão vulcânica. Dhyah já havia identificado a presença destas fases em ligas de Mg-Zn-Ca confeccionadas por metalurgia do pó. Em suas análises houve a comprovação da melhor eficiência das ligas com maior presença do Zn e Ca em sua composição, não só com relação à propriedades mecânicas de compressão, como também frente à taxa de corrosão, devido possivelmente à formação de fases intermetálicas  $Mg_2Zn_{11}$  e  $Ca_2Mg_5Zn_{13}$  que favorecem a formação da camada passiva na superfícies da liga aumentando sua dureza e passividade.

#### 4 CONCLUSÃO

- A liga M1 (Mg-54Zn-4Ca) confeccionada por metalurgia do pó apresenta taxa de degradação de  $2,0\text{mg}/\text{cm}^2/\text{dia}$  similar a outras ligas de magnésio fundidas, extrudadas e tratadas termicamente.
- A taxa de degradação de  $2,0\text{mg}/\text{cm}^2/\text{dia}$  é compatível com o tempo necessário de exposição da liga aos meios fisiológicos para a completa consolidação óssea da região fraturada.
- As Ligas M2 (Mg-29Zn-2Ca) e M3 (Mg-5Zn-1Ca) avaliadas, não se mostraram resistentes ao meio fisiológico simulado (solução Kokubo) e, portanto, não adequadas ao uso como implantes cirúrgicos.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca campus Angra dos Reis pelo incentivo e permissão para o desenvolvimento deste trabalho. À Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda e ao Instituto Nacional de Tecnologia pelo apoio e suporte técnico ao desenvolvimento do trabalho apresentado.

#### REFERÊNCIAS

Cha, P.R., Han, H.S., Yang, G.F., Kim, Y.C., Hong, K.H., Lee, S.C., Jung, J.Y., Ahn, J.P., Kim, Y.Y., Cho, S.Y., Byun, J.Y., Lee, K.S., Yang, S.J. & Seok, H.K., (2013), *Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases*. Scientific reports 3 : 2367.



- Danez, G. P., (2011), *Tendência de formação de Fase Amorfa em Ligas a Base de Magnésio para Biomaterial Temporário*, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos.
- Denkena, B. and A. Lucas, (2007), *Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials - adjusted surface and subsurface properties by machining processes*. *Cirp Annals - Manufacturing Technology*.
- Dharam Persaud-Sharma and Anthony McGoron., (2012)., *Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications*. *J Biomim Biomater Tissue Eng*. February 3; 12: 25–39.
- Dhyah Annur, Franciska P. L., Aprilia Erryani, M. Ikhlasul Amal, Lyandra S. Sitorus, and Ika Kartika- *The Synthesis and characterization of Mg-Zn-Ca alloy by powder metallurgy process*. *AIP Conference Proceedings* 1725, 020032 (2016); doi: 10.1063/1.4945486.
- F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, and H. Windhagen, (2005), *In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*. *Biomaterials*. 26(17): p. 3557-3563.
- Hillis, J.E., The effect of heavy metal contamination on magnesium corrosion performance. *Light Metal age*. (1983). 41(5-6): p. 25-29
- Li Z.J., X.N. Gu, S.Q. Lou, and Y.F. Zheng, (2008), *The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone*. *Biomaterials*, 29(10): p. 1329-1344.
- Nagata M & Lönnerdal B., 2011, *Role of zinc in cellular zinc trafficking and mineralization in a murine osteoblast-like cell line*, Elsevier –NCBI. Pg 172-178.
- Song G.L., A. Atrens, and D. H. St. John, *Magnesium Technology*, ed. J. Hryn. 2001, New Orleans, L.A: TMS. p. 255
- Resende, C.X., (2014), *Estudo de ligas bioabsorvíveis baseadas em Mg* – Tese de Doutorado- Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia.