

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais- PPG-CEM

CARLA SÉRGIO BARBOZA

**ENSAIO DE BIOATIVIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO E FITAS
METÁLICAS DE Sn-Zn**

Poços de Caldas / MG

2023

CARLA SÉRGIO BARBOZA

**ENSAIO DE BIOATIVIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO E
FITAS METÁLICAS DE Sn-Zn**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *Campus* Poços de Caldas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientadora: Dr^a. Neide Aparecida Mariano

Poços de Caldas / MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Barboza, Carla Sérgio .

Ensaio de bioatividade em ligas de titânio e fitas metálicas de Sn-Zn /
Carla Sérgio Barboza. - Poços de Caldas, MG, 2023.

93 f. : il. -

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano .

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Biomaterial . 2. Fitas de Sn-Zn. 3. Titânio. 4. Bioatividade . I. Mariano
, Neide Aparecida , orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

CARLA SÉRGIO BARBOZA

**ENSAIO DE BIOATIVIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO E FITAS METÁLICAS
DE Sn-Zn**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2023.

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Bruno Xavier de Freitas
Instituição: Universidade Federal Fluminense

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfena



Documento assinado eletronicamente por **Neide Aparecida Mariano, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2023, às 20:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2023, às 22:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Xavier de Freitas, Usuário Externo**, em 02/03/2023, às 08:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0932357** e o código CRC **D2FDCA24**.

AGRADECIMENTOS

A minha família, principalmente à minha mãe e irmã, por todo esforço para eu conseguir chegar até esta etapa.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Neide A. Mariano por toda orientação, incentivo, confiança, conselhos e paciência durante a realização do trabalho.

A UNESP, *campus* Araraquara onde os ensaios de FTIR foram realizados.

A todos os professores do PPGCEM UNIFAL que contribuíram para minha formação acadêmica.

A UNIFAL, CAPES, FAPEMIG, FAPESP, FINEP e CNPQ pelo aporte educacional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

RESUMO

Os biomateriais são materiais naturais ou sintéticos utilizados em contato com sistemas biológicos, com a finalidade de reparar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do organismo. Alguns metais são amplamente utilizados em implantes ortopédicos e ortodônticos, devido a boa resistência a carga mecânica, apesar da baixa biocompatibilidade de alguns biomateriais metálicos em meios fisiológicos. E um dos fatores mais importantes na implantação de biomaterial bioativo, é o fato deste desencadear uma série de reações bioquímicas e biofísicas entre o implante e o tecido de contato, associada à formação superficial de uma camada fina com alta concentração de Ca e P, que são as apatitas, que podem auxiliar na integração óssea. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é determinar a bioatividade de fitas do sistema Sn-9Zn e titânio comercialmente puro (Ti c.p), avaliar o crescimento de apatitas na superfície, com e sem o recobrimento de hidroxiapatita. Os ensaios de bioatividade foram realizados em fluido corpóreo, com posterior avaliação por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier. Constatou-se uma evolução da camada de Hidroxiapatita de modo homogêneo e com característica globular, apreciável para o processo osteo integrativo. Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão demonstraram que o Ti c.p com recobrimento de Hidroxiapatita apresentou maior potencial de corrosão quando comparado a fita Sn-9Zn. As amostras (Sn-9Zn e Ti c.p), foram submetidas a ensaios microbiológicos de disco-difusão em ágar para a cepa de *Staphylococcus aureus* e observou-se um pequeno aumento nos halos de inibição, sendo maior para Ti c.p.

Palavras-chave: biomaterial; fitas Sn-9Zn; titânio; bioatividade.

ABSTRACT

Biomaterials are natural or synthetic materials used in contact with biological systems, with the purpose of repairing or replacing tissues, organs or body functions. Some metals are widely used in orthopedic and orthodontic implants, due to their good resistance to mechanical load, despite the low biocompatibility of some metallic biomaterials in physiological environments. And one of the most important factors in the implantation of bioactive biomaterial is the fact that it triggers a series of biochemical and biophysical reactions between the implant and the contact tissue, associated with the superficial formation of a thin layer with a high concentration of Ca and P, which are the apatites, which can help in bone integration. Thus, the objective of this work is to determine the bioactivity of tapes from the Sn-9Zn system and commercially pure titanium (Ti c.p), to evaluate the growth of apatites on the surface, with and without hydroxyapatite coating. Bioactivity assays were carried out in body fluid, with subsequent evaluation by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. There was an evolution of the Hydroxyapatite layer in a homogeneous way and with a globular characteristic, appreciable for the osteointegrative process. The curves obtained in the corrosion tests demonstrated that the Ti c.p with Hydroxyapatite coating presented a greater corrosion potential when compared to the Sn-9Zn tape. The samples (Sn-9Zn and Ti c.p) were submitted to microbiological assays of disc-diffusion in agar for the *Staphylococcus aureus* strain and a small increase in the inhibition halos was observed, being greater for Ti c.p.

Keywords: biomaterial; Sn-9Zn strips; titanium; bioactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação dos Biomateriais	17
Figura 2 - Ligas de titânio empregadas em artroplastia total de joelho e completa de quadril....	26
Figura 3 - Microestrutura do Ti metal de transição alotrópico.....	28
Figura 4 - Stress Shielding	31
Figura 5 - Zn (Hexagonal Compacta) e Sn (Tetragonal de Corpo Centrado)	33
Figura 6 - Microestrutura hexagonal Hidroxiapatita.....	36
Figura 7 - Curva de polarização do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em solução de Ringer a 37°C...	44
Figura 8 - Princípio do teste suscetibilidade pela metodologia do disco-difusão.....	46
Figura 9 - Diagrama de blocos das etapas realizadas no trabalho	47
Figura 10 - Micrografias obtidas por MEV para amostra Ti + HA após ensaio de bioatividade. (a) Semana 1; (b) Semana 2; (c) Semana 3; (d) Semana 4.....	55
Figura 11 - Amostra Ti + HA (semana 1). (a) Micrografia obtida por MEV; (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região A	56
Figura 12 - Amostra Ti + HA (semana 4). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região B	57
Figura 13 - Difratoograma de difração de raios X para amostra Ti + HA (semana 1)	58
Figura 14 - Difratoograma de difração de raios X para a amostra Ti + HA (semana 4)	59
Figura 15 - Espectro de infravermelho de ensaio de bioatividade para a amostra Ti + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4	60
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV para amostra Sn-9Zn + HA após ensaio de bioatividade. (a) Semana 1; (b) Semana 2; (c) Semana 3; (d) Semana 4	61
Figura 17 - Amostra Sn-9Zn + HA (semana 1). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região C	63
Figura 18 - Amostra Sn-9Zn + HA (semana 4). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região D	63
Figura 19 - Difratoograma de difração de Raio X da amostra Sn-9Zn + HA (semana 1)	64
Figura 20 - Difratoograma de difração de Raio X da amostra Sn-9Zn + HA (semana 4)	64
Figura 21 - Espectro de infravermelho de ensaio de bioatividade para a amostra Sn-9Zn + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4	66
Figura 22 - Curvas de OCP para as amostras de Ti + HA para as condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4	67
Figura 23 - Curvas de polarização linear para as amostras de Ti + HA, para as condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4	69

Figura 24 - Amostra Ti + HA, semana 4, após ensaio de corrosão por polarização (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região E.....	72
Figura 25 - Curvas de OCP para Sn-9Zn + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4	73
Figura 26 - Ensaio de corrosão por polarização nas amostras de Sn-9Zn + HA, nas condições: semana 0, semana 1, semana 2 , semana 3 e semana 4	74
Figura 27 - Amostra Sn-9Zn + HA, semana 4, após ensaio de corrosão por polarização, (a) Micrografia obtida por MEV; (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região F.....	75
Figura 28 - Zona de inibição das condições para a cepa de S. aureus (Teste de disco-difusão)..	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Gerações dos biomateriais	20
Tabela 2 - Propriedades mecânicas das ligas ortopédicas para fins biomédicos em comparação ao osso humano	25
Tabela 3 - Composição química máxima para Ti c.p	27
Tabela 4 - Relação de razão Ca/P das fases de apatitas	40
Tabela 5 - Regentes utilizados para preparo de 1L de solução de SBF.....	50
Tabela 6 - Bandas de absorção obtidas por FTIR	51
Tabela 7 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Ti + HA	57
Tabela 8 - Razão Ca/P	58
Tabela 9 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Sn-9Zn + HA	62
Tabela 10 - Razão Ca /P	62
Tabela 11 - Potencial de corrosão obtidos no ensaio de OCP para as amostras Ti + HA	67
Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos para as amostras de Ti + HA, para as condições: semana 1, semana2, semana 3 e semana 4. E em meio 1,5SBF, a 36,5 °C e pH 7,4.....	70
Tabela 13 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Ti c.p. + HA.....	72
Tabela 14 - Potencial de corrosão obtidos no ensaio de OCP para as amostras Sn-9Zn + HA ...	73
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para as amostras de Sn-9Zn + HA, nas condições: semana 1, semana2, semana 3 e semana 4.....	74
Tabela 16 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Sn-9Zn + HA.....	76
Tabela 17 - Zona de inibição das condições Sn-9Zn + HA e Ti + HA para a cepa de S. aureus em (Teste de disco-difusão)	77

LISTA DE ABREVIACÕES

CFC – Cúbica de face centrada

DRX – Difração de raios X

Ecorr – Potencial de Corrosão

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

HA ou H – Hidroxiapatita

HC – Hexagonal compacta

ISO – *International Organization for Standardization*

Icorr – Densidade de Corrente de Corrosão

Ipass – Densidade de Corrente de Passivação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP – Potencial de Circuito Aberto (do inglês *Open Circuit Potential*)

SBF – Fluido Corpóreo Simulado (do inglês *Simulated Body Fluid*)

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro

TiO₂ – Óxido de titânio

Sn-Zn – Liga de estanho zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Biomateriais	17
2.2 Gerações de biomateriais.....	19
2.3 Propriedades de biomateriais para implante	21
2.4 Biomateriais metálicos	22
2.4.1 Titânio.....	23
2.4.1.1 Microestrutura.....	28
2.4.1.2 Biocompatibilidade das ligas de titânio.....	29
2.4.1.3 Resistência ao desgaste.....	29
2.4.1.3 Stress-Shielding	30
2.4.2 Ligas de Sn-Zn.....	31
2.4.2.1 Microestrutura.....	32
2.5 Tecido ósseo	34
2.6 Hidroxiapatita	34
2.7 Biocompatibilidade e Ósseo-integração	37
2.8 Bioatividade	38
2.10 Corrosão.....	40
2.11 Avaliação Microbiológica	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Materiais	47
3.2 Métodos de Preparo da superfície das amostras	47
3.2.1 Amostras de Ti c.p.....	47
3.2.2 Amostras de Sn-9Zn.....	48
3.2.3 Recobrimento de hidroxiapatita – Método Biomimético	49

3.3 Ensaio de Bioatividade	49
3.4 Caracterização Microestrutural	50
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	51
3.4.3 Difração de Raio X.....	52
3.5 Ensaio de Corrosão	52
4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 Ensaio de Bioatividade	54
4.1.1 Amostras de Ti c.p. com hidroxiapatita.....	54
4.1.2 Amostras de Sn-9Zn com hidroxiapatita	60
4.2 Ensaio de Corrosão	67
4.2.1 Amostras Ti c.p.	67
4.2.2 Amostras Sn-9Zn	73
4.3 Ensaio Microbiológico	76
5. CONCLUSÃO	79
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICE A – Produção bibliográfica	92

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais são materiais naturais ou sintéticos utilizados em contato com sistemas biológicos, com a finalidade de reparar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do organismo, porém, a sua implantação em sistemas vivos, depende da biocompatibilidade do material bioativo e conseqüentemente da formação de uma camada superficial de apatita biologicamente ativa e semelhante ao componente ósseo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010)

O bom resultado de implantes de biomateriais *in vivo*, depende das condições do hospedeiro, das propriedades do material e da localização anatômica, bem como da sua classificação em quatro classes de acordo com a biocompatibilidade e comportamento fisiológico apresentado na interface tecido-hospedeiro, sendo assim bioativos, bioinertes, biotoleráveis e bioreabsorvíveis (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

A biocompatibilidade do material é verificada através do crescimento de apatitas, para isso um ensaio de bioatividade deve ser realizado, uma vez que, permite analisar de forma quantitativa e qualitativa o crescimento de apatitas superficiais, ou seja, se ocorre uma ligação entre o tecido vivo e o material, por isso este ensaio de bioatividade é útil na triagem de materiais bioativos ósseos antes de testes *in vivo* (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Os biomateriais metálicos apontados neste estudo são as fitas de Sn-9Zn e as pastilhas de Ti comercialmente puro, devido à alta resistência a corrosão e mecânica, características apreciáveis para aplicação em implantes.

As ligas de Sn-9Zn quando implantadas apresentam aumento de células osteoblásticas, células envolvidas na formação de tecido ósseo, o que desencadeia melhor ósseo-integração na superfície das ligas de Sn-9Zn, quando comparados ao do Ti c.p. (MESQUITA, 2009).

Em razão do aumento do número de acidentes no mundo com grandes traumas, segundo dados da Confederação nacional de transporte, em 2018, foram registrados 69 mil acidentes no Brasil, com aproximadamente 53.963 vítimas, estudos relacionando a ligas metálicas com aplicação na área médica são de extrema importância, devido a necessidade de biomateriais que atuem no sistema fisiológico de forma semelhante aos órgãos ou ossos (ZHONG, X. *et al.* 2016; NASCIMENTO, 2019).

Além disso, o processo natural de envelhecimento gera diversas alterações no corpo humano, afetando vários sistemas, como o musculoesquelético, em razão da modificação gradativa das características estruturais e morfológicas, o que causa a perda da força e massa muscular. Este também é um dos motivos do aumento no uso de implantes ósseos, uma vez que os distúrbios ósseos, articulares e musculares, são problemas de saúde que afetam inúmeras pessoas ao redor do mundo (ALMEIDA; VALENTIM; DIEFENBACH, 2004; NAVARRO, 2008; MESQUITA, 2009).

As malhas metálicas para reconstituições buco-maxilo-facial são um exemplo da importância de pesquisas como essa, posto que os implantes têm se tornado um caminho muito utilizado na reconstrução de deformações e traumas em acidentados (NASCIMENTO, 2019).

Esse tipo de biomaterial pode ser classificado como aloplástico, devido a sua variedade de tamanhos e formas e o seu menor tempo de intervenção cirúrgica, que contribui para diminuir a morbidade do local enxertado, além de apresentar espessuras próximas a 0,04 mm (OLIVEIRA *et al.*, 2010)

A relevância desse trabalho será analisar as fitas das ligas de Sn-9Zn e as pastilhas de titânio, para constatar se esses biomateriais tem boa biocompatibilidade, alta resistência à corrosão, propriedades mecânicas aceitáveis, resistência ao desgaste e apresentar uma boa integração óssea para uso em implantes.

O Ti c.p e as ligas de Sn-9Zn são reportados na literatura como materiais que apresentam alta resistência à corrosão em soluções fisiológicas e excelente biocompatibilidade (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013; IVANOVA; BAZAKA; CRAWFORD, 2014; SAINI, 2015; PRASAD, 2017; SOUZA *et al.*, 2018a; ZAFAR *et al.*, 2019).

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi avaliar a bioatividade das ligas metálicas: Ti c.p, Sn-9Zn, a partir do crescimento de apatitas superficiais, criando uma resposta biológica específica na interface do material, aplicadas para superfícies de implantes que entrarão em contato com o osso.

1.1.2 Objetivos específicos

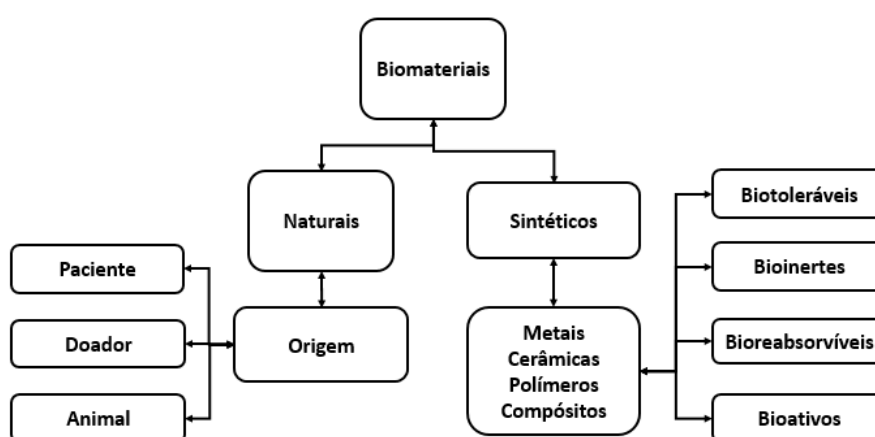
Os objetivos específicos foram analisar o recobrimento de Hidroxiapatita nas pastilhas de Ti c.p e nas fitas de Sn-9Zn, bem como o desempenho do recobrimento, através dos ensaios de corrosão. A microestrutura foi avaliada usando técnicas de caracterização como: microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia por reflectância difusa (FTIR). Avaliou-se a bioatividade nas amostras com recobrimento. Além disso, foi realizado ensaio de corrosão em fluido corporal simulado (SBF), além de ensaios microbiológicos (viabilidade bacteriana e difusão em Agar).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Os biomateriais são materiais naturais ou sintéticos utilizados em contato com sistemas biológicos, a fim de reparar ou substituir tecidos, órgãos ou funções do organismo, para manter ou melhorar a qualidade de vida dos pacientes, e podem ser classificados como apresentado na Figura 1 (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Figura 1 - Esquema de classificação dos Biomateriais



Fonte: Do autor

Este tipo de material é aplicado em diversas áreas, como medicina, odontologia e biotecnologia, mas o seu uso não é recente, suturas de linho e ouro já eram utilizadas no Antigo Egito; romanos, chineses e astecas usavam ouro para fins odontológicos; os Maias produziram dentes, a partir de nácar proveniente de conchas do mar (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Portanto, pode-se dizer que o campo de aplicação destes materiais tem uso difundido em diversas áreas e agrega aspectos a medicina, biologia e química, através da ciência e engenharia dos materiais, para contribuir com o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas à saúde. (LANDUCI, 2016).

Com o avanço das técnicas e pesquisas, ocorreu uma evolução no desenvolvimento e aplicação dos biomateriais, a princípio buscava-se por um material com uma vida útil longa e inerte em meio biológico. O objetivo era a utilização como suporte mecânico, com mínima resposta biológica do paciente ao implante. Porém, essa

busca foi alterada, para implantes com capacidade de interação com o tecido, que participassem de forma ativa do processo de recuperação, atuando no tecido de forma específica e com estimulação em nível celular (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

As propriedades dos materiais definem o comportamento quando submetidos a diferentes condições, através da capacidade de resistir a esforços e condições em que ele esteja inserido (LANDUCI, 2016).

Para os biomateriais, muitas propriedades são importantes para o desempenho do material implantado, como as propriedades mecânicas no caso de implantes ortopédicos, e físicas, químicas e biológicas para que ocorra a ósseo-integração.

Por isso, pesquisadores têm procurado materiais com características adequadas para a substituição total ou parcial dos tecidos biológicos, presentes no corpo humano, através de estudos clínicos e experimentais, para assim obter uma reconstrução mais próxima da ideal para anatomia e a função da região comprometida (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Porém, para atender a esse propósito os biomateriais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos biológicos do hospedeiro, para estimular uma resposta adequada, sendo assim, deve seguir as seguintes diretrizes: (1) biocompatibilidade, não induzir respostas biológicas adversas, como reações alérgicas e inflamatórias não toleráveis pelo organismo; (2) alta osteo condutividade, ou seja, estimular o crescimento de células ósseas; (3) bioatividade, que é a capacidade do material de se unir ao tecido biológico e (4) biofuncionalidade que está diretamente relacionada a capacidade do biomaterial de desempenhar a função pretendida no organismo (BRAGA, 2015; SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Os biomateriais podem ser classificados em quatro classes de acordo com sua biocompatibilidade e comportamento fisiológico, apresentado na interface tecido hospedeiro (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

- Biotoleráveis: são materiais “tolerados” pelo organismo, ou seja, eles estão separados do tecido por uma camada envoltória de tecido mole. Os polímeros sintéticos e a maioria dos metais se encaixam nessa classe. Uma camada é formada pela liberação de compostos químicos como íons e/ou produtos de corrosão do implante. E a tolerabilidade do implante no organismo depende da

espessura da camada de tecido envoltória, quanto maior a espessura, menor a tolerabilidade (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

- Bioinertes: também são materiais “tolerados” pelo organismo, mas neste caso, a formação do tecido envoltório é praticamente inexistente e não há reação química entre o tecido e o material, uma vez que o implante libera componentes em quantidades insignificantes. Exemplos: carbono, alumina, zircônio, tântalo, nióbio, titânio e ligas de titânio (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).
- Bioativos: nessa classe de material, há integração óssea, o que propicia a osteocondução, através do recobrimento das células ósseas, em razão da ligação química que ocorre entre o implante e o tecido do organismo. Exemplos: vidros, vitro-cerâmicas, compostos à base de fosfato de cálcio e hidroxiapatita (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).
- Bioreabsorvíveis: após um período de tempo do implante em contato com o tecido, o material é absorvido ou degradado. Por isso essa classe tem grande relevância em aplicações clínicas, onde novas intervenções cirúrgicas são desaconselháveis ou impossibilitadas pelo paciente. Exemplos: fosfato tricálcico (TCP) e o poli-L-ácido-láctico (PLLA) (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

2.2 Gerações de biomateriais

Os biomateriais passaram por três diferentes gerações até alcançar o avanço tecnológico atual, porém, essas três gerações são compreendidas apenas de forma conceitual e não cronológica, em razão de que cada uma delas representa uma evolução nas propriedades dos materiais envolvidos, de acordo com as necessidades e exigências que surgiam, como apresentado na Tabela 1, onde foram agrupados três níveis de necessidades clínicas de biomateriais (LANDUCI, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Tabela 1 - Gerações dos biomateriais

Geração	Bioatividade	Vantagens Clínicas	Exemplos
Primeira	Biologicamente inerte	Sem prejuízo aos tecidos	Ligas a base de Co, Al ₂ O ₃ Poliuretano
Segunda	Erosão superficial	Integração tecidual	Ligas de titânio, Hidroxiapatita, Cálcio Fosfato, Vidros Bioativos
Terceira	Biodegradável	Regeneração tecidual	Ligas de magnésio, Biovidro, Polímeros

Fonte: Adaptado de LANDUCI, (2016)

Inicialmente a aplicação dos biomateriais tinha como objetivo não interferir no organismo, ou seja, era realizada de tal forma que o tecido em reparação não sofresse dano com a presença do material. Para atender a esse critério, os biomateriais são do tipo inertes, como exemplos as ligas a base de cobalto, alumina (Al₂O₃) e poliuretano estável, que são a primeira geração de biomateriais (OLIVEIRA *et al.*, 2010; LANDUCI, 2016;).

Porém, como este tipo de material não se adapta corretamente ao organismo, muitas perdas se sucederam, o que ocasionou a procura por materiais mais complexos com superfícies bioativas que poderiam se ligar com o tecido adjacente, estes materiais com superfície bioativa formam a segunda geração de biomateriais, representados por ligas de titânio, hidroxiapatita e fosfatos de cálcio (LANDUCI, 2016).

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 de regeneração, por isso a busca na terceira geração é por um biomaterial temporário, ou seja, uma estrutura que permite a degradação, a integração do tecido nativo com o implante e a substituição pós-degradação. Exemplo: as ligas de magnésio, biovidro degradável e polímeros degradáveis (LANDUCI, 2016).

2.3 Propriedades de biomateriais para implante

O ambiente dentro do organismo é físico e quimicamente diferente das condições do ambiente externo, conseqüentemente, um metal que desempenha bem uma função exposto ao ar livre pode sofrer uma corrosão severa dentro do corpo, como o aço inoxidável (um dos mais resistentes à corrosão), pode sofrer diferentes tipos de corrosão e causar alergias e reações tóxicas no organismo (LANDUCI, 2016; VILLAMIL *et al.*, 2002).

Apesar da resistência à corrosão ser um fator determinante para a compatibilidade do implante metálico com o organismo, diferentes partes do corpo possuem diferentes valores de pH e concentrações de oxigênio, assim um implante que desempenha bem sua função em uma região do corpo pode sofrer corrosão em outra parte (LANDUCI, 2016).

A corrosão pode ser acelerada por íons aquosos, como é visto em metais presentes em ambientes próximos a áreas costeiras. Em condições normais, a maioria dos fluidos corporais contém cerca de 0,9% de soluções salinas, e o valor do pH do fluido corporal pode estar entre 3-4 quando houver uma inflamação causada por cirurgia ou ferimento, ou seja, o ambiente estará mais ácido (LANDUCI, 2016).

Combinado à alta pressão sanguínea ou devido ao depósito de íons, o corpo humano apresenta um ambiente agressivo para qualquer implante. Além disso, a pressão interna parcial de oxigênio é em torno de um quarto da pressão de oxigênio atmosférica. Embora um teor menor de oxigênio seja menos reativo, baixos teores deste elemento, podem acelerar a corrosão de implantes metálicos, por diminuir a capacidade de formação de filmes protetores e passivos de óxidos na superfície do metal, como no caso do titânio, que forma TiO_2 (LANDUCI, 2016).

Os aços inoxidáveis, titânio e suas ligas e as ligas a base de cobalto são mais utilizados em implantes devido à habilidade de suportarem cargas significativas e sofrerem deformações plásticas antes de falharem (LANDUCI, 2016).

Em suma, os biomateriais destinados a implantes devem ter elevada resistência à fadiga, devido aos movimentos cíclicos que o corpo humano exerce nas articulações, excelente resistência à corrosão, em razão do ambiente inóspito que será inserido, em alguns casos; e ao desgaste. Estas são as propriedades de grande importância, já que determinam a longevidade de implantes em articulações no corpo humano (LANDUCI, 2016).

2.4 Biomateriais metálicos

O uso dos biomateriais metálicos com aplicações em implantes médicos teve início no século XIX, quando a indústria de metais começou a expandir durante a revolução industrial, e o desenvolvimento inicial de implantes metálicos foi para suprir as demandas de reparos ósseos decorrentes, principalmente, durante a Segunda Guerra Mundial (LANDUCI, 2016).

Porém, como na época não conheciam as técnicas assépticas de cirurgia, quase nenhuma tentativa de implante de dispositivos metálicos como fios espinhais e pinos ósseos feitos de ferro, ouro ou prata, obteve sucesso (LANDUCI, 2016).

A partir de 1860, quando as técnicas corretas foram implantadas, os materiais metálicos tiveram seu uso difundido em cirurgias ortopédicas, sendo os principais biomateriais utilizados em implantes (LANDUCI, 2016).

Apesar do grande número de metais e ligas capazes de serem produzidas em indústrias, poucas são biocompatíveis e capazes de serem implantadas por longos períodos no corpo humano. O aço inoxidável, ligas a base de cobalto, ligas a base de titânio, ligas de níquel-titânio, magnésio e tântalo são os principais biomateriais utilizados em implantes (LANDUCI, 2016; MORAIS *et al.*, 2006).

Porém, os componentes mais nocivos em implantes metálicos são o cobalto na liga Cr-Co, o níquel no aço inoxidável e o vanádio na liga Ti-6Al-4V, e tanto o vanádio quanto o alumínio, contidos na liga, são potencialmente tóxicos. Os íons Al afetam a proliferação, atividade metabólica e diferenciação dos osteoblastos. Alguns efeitos tóxicos atribuídos ao acúmulo de alumínio no corpo humano são descritos na literatura, como demência do tipo Alzheimer (LANDUCI, 2016; MORAIS *et al.*, 2006).

Além da toxicidade de alguns biomateriais ao organismo, também existe um fator ainda mais importante, a biocompatibilidade, que determinará o uso ou não do biomaterial em implantes.

E apesar da baixa biocompatibilidade em meio fisiológico, os biomateriais metálicos são amplamente utilizados em implantes ortopédicos, devido à resistência a carga mecânica. Por isso, os mecanismos devem combinar propriedades mecânicas da estrutura óssea com propriedades mecânicas dos metais, levando em conta, corrosão, fratura, desgaste e fadiga. Para este fim há três grupos principais de metais: titânio e ligas, aços inoxidáveis e ligas de cobalto (BRAGA, 2015; SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

A corrosão também é um fator decisivo nos materiais utilizados para aplicação biomédica, por causa da liberação de partículas e íons no organismo. Mesmo que o metal tenha suas propriedades mecânicas aderentes na estrutura óssea, a sua superfície deverá ser modificada, se ele possuir elevada atividade anódica, o que causa a maior liberação de íons metálicos e elétrons (BRAGA, 2015).

As ligas metálicas apresentam altas densidades e elevados módulos de elasticidade, quando comparados com os dentes e outros tecidos da cavidade bucal. Contudo, esses materiais têm propriedades mecânicas superiores aos outros biomateriais, como a capacidade de suportar estresse sob tensão. Por isso, os biomateriais metálicos são resistentes o suficiente para suportar altas cargas sem fraturar por fadiga e são mais utilizados em implantes ortopédicos, reconstruções parciais ou totais de dentes e outras estruturas ósseas da cavidade bucal (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

O conhecimento dos materiais e suas propriedades são de extrema importância para determinar a aplicação de um biomaterial, considerando suas compatibilidades física, mecânica e biológica. É importante ressaltar que independente da aplicação específica, esses materiais por estarem no corpo humano devem ser biocompatíveis e não podem ser tóxicos nem promoverem reações alérgicas ou imunológicas (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Não obstante ao crescimento do mercado de biomateriais, a busca por novos materiais destinados a implantes continua, em razão das falhas que os disponíveis à população ainda apresentam, devido a baixa resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade, comparado ao osso, a corrosão, como foi dito anteriormente, e da reduzida biocompatibilidade (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

2.4.1 Titânio

O titânio foi descoberto em 1791 por William Gregor, todavia, o metal puro (99,99%) só foi preparado mais tarde por Matthew A. Hunter, aquecendo o cloreto de titânio ($TiCl_4$) com sódio metálico num recipiente de aço. Não há indícios de que o titânio seja tóxico ao ser humano, por isso e por ser biocompatível, ele e suas ligas são usados em próteses (PEIXOTO, 2006; RODRIGUES, 2013).

O óxido de titânio (TiO_2) é o mais abundante, com cristais marrom-avermelhados ou vermelhos, é comercializado como pedra semipreciosa. Ti é resistente como o ferro, mas é 45% mais leve que ele e cerca de duas vezes mais resistente à deformação mecânica. As ligas de titânio com alumínio, molibdênio, manganês, ferro ou vanádio, são muito usadas em aeronaves e mísseis, quando deseja-se leveza e resistência às temperaturas extremas (MORAIS *et al.*, 2006; PEIXOTO, 2006).

Entre seus compostos, o de maior uso é o dióxido de titânio (TiO_2), na fabricação de tintas para edificações, não só pela sua estabilidade, mas também pelo seu poder de cobertura, ele também tem aplicação como bactericida e é um dos foto catalisadores mais estudado dos últimos tempos (PEIXOTO, 2006).

Para aplicações ortopédicas o Ti e suas ligas, segundo Steinemann (1993) precisam de propriedades mecânicas (limite de escoamento e módulo de elasticidade) com valores entre o osso e o material de implante. Outro fator importante é a boa resistência à fratura e ductilidade em níveis mais elevados que outros metais tradicionais. A Tabela 2, mostra exemplos de ligas de Ti utilizadas para fins ortopédicos comparada ao osso humano (PINTO, 2005; STEINEMANN, 1993)

Tabela 2 - Propriedades mecânicas das ligas ortopédicas para fins biomédicos em comparação ao osso humano

Especificação da liga	Microestrutura	Módulo de elasticidade E(GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)
Ti c.p.	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	β/α	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	β/α	105	921	1024
Ti-13Nb-13Zr	α/β	82	1020	1020
Co-Cr-Mo	(Austenita CFC+ HC)	200-230	275-1585	600-1700
Aço Inoxidável 316L	Austenita	200	170-750	465-950
Osso cortical	Compósito viscoelástico (hidroxiapatita + colágeno)	10-40	-	90-140

Fonte: Adaptado de PINTO, (2005)

As ligas de titânio são materiais metálicos que recentemente têm sido mais utilizados em artroplastias (Figura 2), pois apresentam algumas características superiores aos demais materiais metálicos, principalmente a maior resistência à corrosão, resistência mecânica, e menor módulo de elasticidade. Porém, possuem menor resistência ao desgaste quando comparadas às ligas de cobalto-cromo (MORAIS *et al.*, 2006; PEIXOTO, 2006).

A resistência ao desgaste das ligas de titânio pode ser melhorada por processos de deposição de íons. Existem também indícios de que o titânio e suas ligas favorecem uma melhor interação metal-osso do que as ligas de cobalto-cromo, por isso o titânio e suas ligas são considerados os metais mais biocompatíveis e utilizados em dispositivos ortopédicos e odontológicos ósseo-integráveis (BRAGA, 2015; RODRIGUES, 2013).

Figura 2 - Ligas de titânio empregadas em artroplastia total de joelho e completa de quadril



Fonte: ROSA, (2017)

ORTHOINFO, (2015)

O titânio é classificado por sua resistência à corrosão, ductilidade e resistência mecânica, por isso tem quatro tipos. O Ti c.p grau 1 é o mais macio e dúctil, possui a maior conformabilidade, excelente resistência à corrosão e alta resistência ao impacto, o Ti grau 2 compartilha muitas características do Ti c.p grau 1, mas é muito utilizado em ambiente industrial devido a sua excelente resistência a corrosão, a boa resistência mecânica e ductilidade. O Ti c.p grau 3 é o menos utilizado, pois não possui propriedades compatíveis com diversas aplicações. O Ti c.p grau 4 oferece a mais alta resistência com conformabilidade moderada, também tem uma boa relação entre resistência mecânica, peso e resistência à corrosão comparada às ligas de aço inoxidável, por isso é uma escolha mais atrativa para aplicações médicas (FORT WAYNE METALS, 2000).

Para explicar a biocompatibilidade do titânio e suas ligas, deve-se levar em consideração que eles são extremamente reativos com o oxigênio, esta reatividade é tão elevada, que a camada de óxido em atmosfera ambiente é imediatamente formada separando a superfície metálica do meio. O óxido é contínuo, protetor, não permeável e não reativo com a maioria dos ácidos e bases. Assim, é possível afirmar que a propriedade biocompatível do titânio pertence ao seu óxido (TiO_2), uma vez que ele é a interface com o tecido vivo adjacente (BRAGA, 2015; MORAIS *et al.*, 2006).

Porém, há um ponto extremamente crítico no titânio que está relacionado à sua fragilidade pelo hidrogênio. Como é um elemento que se comporta como cátodo na maioria dos pares galvânicos, o hidrogênio pode difundir através da estrutura do titânio comprometendo suas propriedades mecânicas e a integridade estrutural do dispositivo (BRAGA, 2015).

O titânio comercialmente puro (Ti c.p) têm teores de pureza que estão entre 98 a 99,5%, sendo que as suas propriedades físicas variam de acordo com a quantidade de impurezas e elementos residuais ao processo de purificação, como oxigênio, ferro,

nitrogênio, carbono e hidrogênio. São essas impurezas, que determinam a classificação dos quatro tipos de titânio denominados comercialmente puros, em (BAUER, 2007):

- Titânio grau I;
- Titânio grau II;
- Titânio grau III e
- Titânio grau IV.

A liga de Ti c.p. é classificada em quatro graus, dependendo da composição química, ou seja, o grau é determinado pela % em massa de Oxigênio (O), Ferro (Fe), Nitrogênio (N) e Hidrogênio (H) no material (APARECIDA, 2006; LOVE, 2017).

A Tabela 3, apresenta as classes e composições de cada grau de Ti e da liga de Ti6Al4V, segundo as normas ASTM F67-06 e ASTM F136-13, respectivamente.

Tabela 3 - Composição química máxima para Ti c.p

Liga	Elementos (% em massa)					
	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Ferro	Oxigênio	Titânio
Grau 1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	Balanço
Grau 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	Balanço
Grau 3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	Balanço
Grau 4	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	Balanço
Ti6Al4V	0,05	0,08	0,015	0,25	0,13	Balanço

Fonte: Adaptado de LOVE (2017)

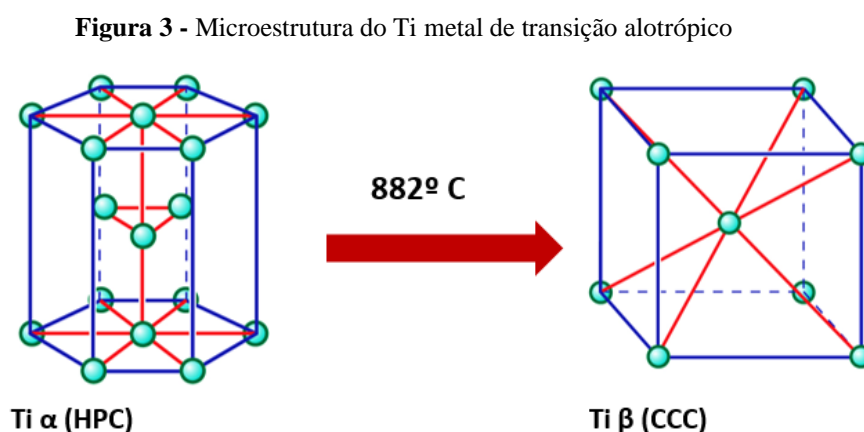
Mesmo em pequenas quantidades, elementos como, O, Fe, N, C e H podem alterar as propriedades mecânicas quando presentes no titânio comercialmente puro, principalmente O, Fe, uma vez que estes elementos passam a ocupar áreas dentro do arranjo cristalino (interstício) e causam desalojamento parcial dos átomos de titânio, o que diminui o deslizamento dos átomos, quando sujeitos a forças externas, logo aumenta a resistência a deformações plásticas, uma deformação permanente (BAUER, 2007)

2.4.1.1 Microestrutura

Implantes metálicos, trabalham sob a ação de carregamentos mecânicos em meio salino, por essa razão, os biomateriais metálicos destinados a implantes devem ter elevada resistência mecânica e boas propriedades de resistência à corrosão (LANDUCI, 2016).

O titânio e suas ligas atendem a essas exigências em um grau elevado, sendo assim a utilização desses biomateriais em aplicações ortopédicas e odontológicas é principalmente limitado à liga Ti-6Al-4V e ao titânio comercialmente puro (BAUER, 2007; LANDUCI, 2016; MORAIS *et al.*, 2006).

O titânio é um elemento alotrópico que existe em mais de uma forma cristalográfica, a temperatura ambiente, o titânio tem estrutura hexagonal compacta, fase α , porém essa estrutura transforma-se em cúbica de corpo centrado a 882°C , fase β , como mostra a Figura 3. Esta temperatura de transformação pode ser alterada por meio da adição de elementos de liga, como Al, Sn, Ga, C, O, N, elevam essa temperatura V, Mo, Ni, Cu, Fe, Cr, Ta diminuem a temperatura, eles são chamados de elementos estabilizadores devido a esta utilização (BAUER, 2007; LANDUCI, 2016).



Fonte: Adaptado de LOVE (2017)

Os elementos intersticiais, oxigênio, nitrogênio e carbono são fortes estabilizadores da fase α , os quais aumentam a temperatura de transformação com o aumento da concentração do soluto. Hidrogênio é um forte estabilizador da fase β , o qual abaixa a temperatura de transformação com o aumento da concentração do soluto (LANDUCI, 2016).

O alumínio é um forte estabilizador da fase α . Outros estabilizadores desta fase são: boro, gálio, germânio e outros elementos raros na terra, mas suas solubilidades sólidas são bem menores, comparados com alumínio ou oxigênio e nenhum destes elementos são comumente utilizados como elementos de liga atualmente (LANDUCI, 2016).

É importante ressaltar que a manipulação das fases presentes por meio de adições de elementos de liga e de tratamentos termomecânicos constitui a base para o desenvolvimento de diversas ligas com diferentes propriedades (LANDUCI, 2016).

O objetivo da adição de elementos de liga ao titânio é melhorar as propriedades mecânicas, pois a matriz de titânio já possui uma excelente resistência à corrosão.

2.4.1.2 Biocompatibilidade das ligas de titânio

Em comparação com os aços inoxidáveis e ligas a base de cobalto, as ligas de titânio têm provado ser superiores em termos de biocompatibilidade, devido à sua excelente resistência à corrosão.

A primeira geração das ligas de titânio é representada pela liga Ti-6Al-4V, e tem sido reportada por causar reações alérgicas ao corpo humano, além de apresentar tendência a liberação de quantidades baixas de íons pela liga de titânio. A segunda geração de ligas de titânio (fase β) está sendo desenvolvida e investigada com grande interesse. Alguns elementos estabilizadores da fase β , como o molibdênio, tântalo e zircônio são usados como elementos de liga e considerados seguros, quando comparados com vanádio e alumínio (LANDUCI, 2016; MORAIS *et al.*, 2006)

2.4.1.3 Resistência ao desgaste

O desgaste em materiais para próteses de articulações é um fator de grande importância, que pode afetar a longevidade do dispositivo, além de causar dores e perdas de próteses, o que foi atribuído à liberação de partículas poliméricas, cerâmicas e metálicas (LANDUCI, 2016).

Algumas modificações superficiais são aplicadas para aumentar a resistência ao desgaste das ligas de titânio, como tratamentos termoquímicos (nitretação),

revestimento por deposição física a vapor (TiN, TiC) e implantação iônica, o método mais empregado para melhorar a resistência ao desgaste de ligas de titânio (LANDUCI, 2016).

Em testes realizados em articulações de quadril, a taxa de desgaste entre o contato de polímeros e a liga Ti-6Al-4V foi 35% maior do que o contato entre esses polímeros e a liga de Co-Cr, o que sugere que a alta taxa de desgaste na liga de titânio é causada pela instabilidade mecânica da camada de óxido (LANDUCI, 2016).

Logo, é possível afirmar que as ligas de titânio produzem reações adversas em tecidos, devido ao desgaste causado pelo atrito de partes móveis, e apresentam uma baixa resistência ao desgaste em situações de articulações, quando comparadas com as ligas a base de cobalto (LANDUCI, 2016).

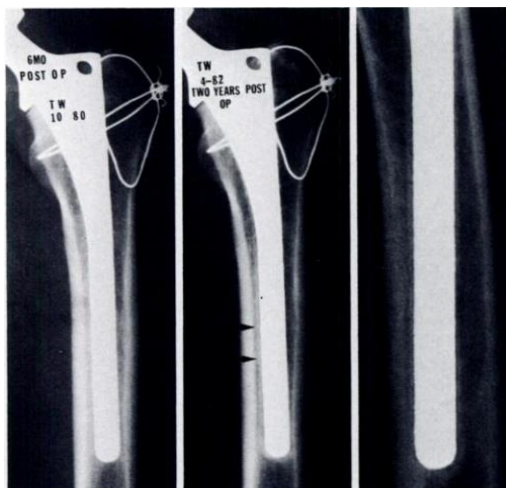
Enquanto as ligas $\alpha+\beta$ são superiores em termos de limite de resistência à tração, elas possuem uma relativa baixa ductilidade devido à estrutura hexagonal compacta da fase α . Já a estrutura cúbica de corpo centrado das ligas de titânio de fase β possui uma boa ductilidade, porém sua resistência mecânica e à fadiga são comprometidas quando comparadas com as ligas $\alpha+\beta$ (LANDUCI, 2016).

Comparando-se a segunda geração de ligas de titânio (fase β) com as ligas $\alpha+\beta$ e titânio comercialmente puro, as ligas de fase β possuem melhor resistência à fadiga (LANDUCI, 2016).

O uso das ligas de titânio como biomaterial para implante tem aumentado nas últimas duas décadas, devido a elevada resistência à corrosão e melhor biocompatibilidade quando comparadas com os aços inoxidáveis e ligas a base de cobalto.

2.4.1.3 Stress-Shielding

A êxito de um implante é determinado pelo Stress-Shielding, uma vez que o aumento das tensões e deformações nas zonas do osso, próximo ao implante, gerado por módulos de elasticidade diferentes, ou seja, o módulo de elasticidade do implante é muito maior que o do osso, pode causar perda óssea e instabilidade a médio e longo prazo do implante, ilustrado pela Figura 4 (ELIAS; FERNANDES; MACHADO; ALMEIDA; CARVALHO, 2017).

Figura 4 - Stress Shielding

Fonte: ENGH, (1987)

Porém, esse fenômeno é minimizado por ligas com baixo módulo de elasticidade, esse módulo pode ser reduzido com estruturas porosas. Na Ortopedia, macro porosidades superficiais e a geometria dos implantes são dois pontos fundamentais na estabilidade mecânica inicial. A existência de tecidos ósseos nas cavidades e nas macros porosidades da superfície da prótese é considerada sucesso e reconhecida como ósseo-integração. Estruturas com elevadas porosidades das superfícies dos implantes ortopédicos são mais investigadas do que nos implantes dentários. Os poros na estrutura metálica permitem o crescimento do tecido ósseo para seu interior e permitem o travamento mecânico entre as estruturas (ELIAS; FERNANDES; MACHADO; ALMEIDA; CARVALHO, 2017).

2.4.2 Ligas de Sn-Zn

As ligas metálicas têm uso difundido em todo o mundo em diversas áreas, contudo, inicialmente, o principal elemento de liga era o chumbo, que atualmente sabe-se que apresenta riscos à saúde humana (GARCIA, 2008).

A substituição do chumbo em ligas metálicas não ferrosas, levou ao desenvolvimento de ligas com propriedades semelhantes ou melhores que o chumbo, as denominadas “ligas livres de chumbo”. Em geral essas ligas têm a mesma base rica em estanho acrescentada de elementos de liga, como bismuto, prata, cobre, índio, zinco e antimônio, como exemplo têm-se: Sn-57%Bi (Sn-Bi), Sn-3,5%Ag (Sn-Ag), Sn-0,7%Cu

(Sn-Cu), Sn-51%In (Sn-In) e Sn-9%Zn (Sn-Zn). Todavia, de todas as ligas estudadas, há indicações que as três melhores escolhas para substituição são as ligas Sn-Ag, Sn-Bi e Sn-Zn (GARCIA, 2008).

A liga eutética Sn-9%Zn tem baixo custo de produção, devido ao menor custo do zinco quando comparado a outros elementos, e também possui ponto de fusão próximo às ligas à base de chumbo, além de ter excelentes propriedades mecânicas apesar de ser suscetível à corrosão e ter baixa molhabilidade. Devido a essas características têm grande aplicação em implantes (GARCIA, 2008).

A liga eutética Sn-9%Zn, apresenta baixo ponto de fusão (temperaturas menores que 198,5°C), excelente resistência à fluência, à fadiga e baixo custo na produção (JING, 2013; REN, 2016).

Jiang et al. (2008) estudaram o comportamento oxidativo da liga de Sn-Zn. O comportamento de oxidação das ligas Sn-Zn foi investigado sob condições de alta temperatura e alta umidade. A oxidação das ligas Sn-Zn é atribuída à oxidação do Zn, que se difunde nos limites dos grãos de Sn e forma ZnO. E os óxidos causam trincas nos contornos dos grãos de Sn, especialmente nas ligas com adição de bismuto (JIANG, 2008).

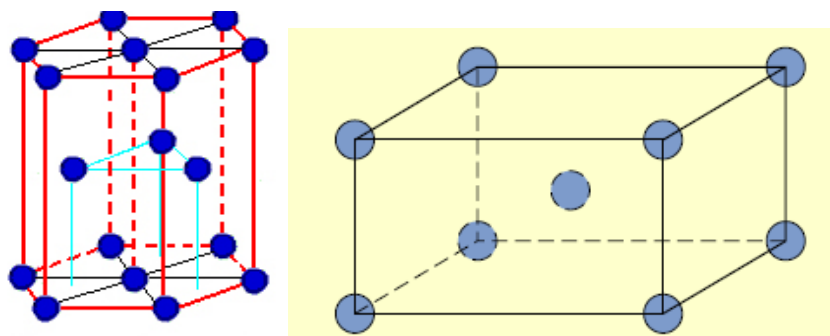
2.4.2.1 Microestrutura

Estudos indicam que ligas Sn-Zn, principalmente a eutética, são uma alternativa promissora para a substituição das ligas de solda contendo chumbo.

A liga eutética Sn-9%Zn apresenta uma microestrutura com uma fase rica em zinco dispersa homogeneamente em uma matriz rica em estanho. A adição de bismuto faz com que a liga tenha mais zinco e alguns precipitados de bismuto. Com o aumento do teor de bismuto, o limite de resistência à tração das ligas aumenta e o alongamento específico das ligas diminui (GARCIA, 2008).

As características dessa liga são resultado da microestrutura dos elementos que a compõe, conforma mostra a Figura 5.

Figura 5 - Zn (Hexagonal Compacta) e Sn (Tetragonal de Corpo Centrado)



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH (2015)

O estanho tem três formas alotrópicas, em temperaturas inferiores a $13,2^{\circ}\text{C}$ e apresenta estrutura cristalina cúbica, estanho cinzento (Sn- α), um semicondutor, não dúctil e sem aplicabilidade (FIORUCCI, 2012).

Em temperaturas entre $13,2$ a 161°C o estanho apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado, estanho branco (Sn- β). Com temperatura acima de 161°C , ocorre a forma alotrópica gama (Sn- γ), com estrutura cristalina rômbrica, é frágil e funde a temperaturas superiores a $231,8^{\circ}\text{C}$ (FIORUCCI, 2012; RODRIGUES,2009).

As aplicações do estanho e suas ligas em ordem decrescente são folhas-de-flandres, operações de soldagem, química e fabricação de bronze. A liga de bronze (Sn-Cu) é amplamente usada na construção de navios e na indústria química (BELIAEV,1963; RAMOS,2003).

Nos produtos químicos, o estanho é utilizado como um estabilizador para cloreto de polivinila (PVC) e biocidas, agentes anti-incrustantes para cascos marinhos. Entretanto, como umas das principais aplicações, as folhas de flandres encontram seu uso mais importante nas embalagens de produtos alimentícios, cerveja e refrigerantes, reter tinta, óleo de motor, desinfetantes, detergentes e polidores (RODRIGUES,2009).

O zinco e as ligas de zinco são usados na forma de revestimentos, peças fundidas, chapas laminadas, trefilados, forjados e extrusões. Outros usos do zinco são a sua utilização para produção de latão. O zinco apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, possui módulo de elasticidade de aproximadamente $104,5$ GPa e massa específica de $7,14\text{g/cm}^3$ (RODRIGUES,2009).

2.5 Tecido ósseo

O tecido ósseo é uma forma especializada de tecido conjuntivo constituído por uma fase mineral, formada essencialmente por cristais de fosfato de cálcio, sob a forma de hidroxiapatita, que está localizada em uma organizada matriz colagênica (ANDIA *et al.*, 2006; JUDAS *et al.*, 2012).

A combinação da fase mineral e da fase orgânica proporciona ao tecido ósseo propriedades únicas, que o tornam resistente às solicitações mecânicas. Apesar de seu aspecto aparentemente inerte, os ossos são estruturas plásticas dinâmicas, que duram durante toda a vida do organismo e estão em remodelação, por formar e a manter as suas propriedades mecânicas e capacidades metabólicas (ANDIA *et al.*, 2006; JUDAS *et al.*, 2012).

Quando lesados têm capacidade regenerativa, ou seja, o processo de reparação óssea é efetuado através da formação de um osso novo e não pela formação de tecido fibroso (ANDIA *et al.*, 2006; JUDAS *et al.*, 2012).

As células do tecido ósseo podem ser agrupadas em duas séries diferentes: células da linha osteoblástica, responsáveis pelo processo de formação e mineralização da matriz óssea e células da linha osteoclástica, relacionadas com a sua reabsorção (ANDIA *et al.*, 2006; JUDAS *et al.*, 2012).

2.6 Hidroxiapatita

Para minimizar o contato direto do fluido corpóreo com o implante metálico e impedir a liberação de íons indesejados no organismo, revestimentos biocompatíveis no substrato metálico, como a Hidroxiapatita (HA) são sugeridos (APARECIDA, 2006; ERAKOVIĆ *et al.*, 2013).

Além disso, a interação dos implantes de Ti com o tecido ósseo pode ser acelerada pela presença superficial de íons Ca_2^+ e PO_4^{3-} , visto que o processo de ósseo integração é iniciado pela troca destes íons entre o material sintético e o meio biológico (Figura 6) (APARECIDA, 2006; ERAKOVIĆ *et al.*, 2013).

Por mais de duas décadas, a estratégia mais difundida para alterar quimicamente a superfície dos implantes metálicos e favorecer o processo da ósseo integração tem sido o recobrimento de Titânio com uma camada de HA (ERAKOVIĆ *et al.*, 2013).

Muitos estudos *in vivo* relataram que quando estes materiais bioativos são aplicados como revestimento, melhoram a resistência química e a biocompatibilidade do implante, aumentando também a durabilidade e a fixação do mesmo (ERAKOVIĆ et al., 2013).

Os métodos de revestimentos com HA mais utilizados são o *ion sputtering*, o *plasma spray*, sol-gel, eletrólise e biomimético. O método *ion sputtering*, consiste basicamente, em bombardear o material a ser depositado com um feixe de íons positivos, que através de transferência de momento, condensam sobre o substrato na forma de um filme fino (APARECIDA, 2006).

O método *plasma spray* ocorre quando injeta HA em um gás transportador, que ioniza ao passar por um arco elétrico, assim, a hidroxiapatita funde parcialmente e ioniza, sendo depositada sobre um substrato metálico, onde resfria (APARECIDA, 2006).

No método sol-gel utiliza alcóxidos metálicos ou sais orgânicos e inorgânicos com fonte de cátions, e a água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Assim, ocorre a hidrólise do alcóxido metálico, gerando um hidróxido, tornando a solução um sol. As reações advêm, do sol se transformando em um gel, que pode ser utilizado nessa fase, ou calcinado e/ou sinterizado para se obter pós, fibras ou revestimentos cerâmicos (LOPES, 2015)

O revestimento eletrolítico (eletrólise), está baseado na reação eletrolítica da água, que aumenta o pH através da reação catódica da água, o que conseqüentemente favorece a precipitação dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , presentes na solução eletrolítica. Para tanto, é necessário um eletrodo de platina como ânodo, e o material metálico que receberá o revestimento funcionará como cátodo (APARECIDA, 2006; RIGO, 1999)

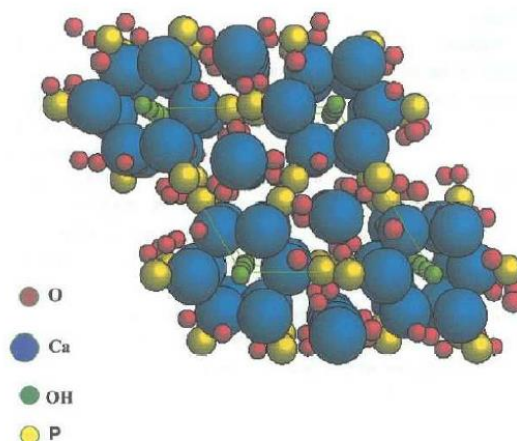
Já o método de revestimento biomimético, consiste em revestir o substrato com uma camada de hidroxiapatita de baixa cristalinidade, semelhante àquela encontrada no osso. Esta técnica consiste em imergir o substrato em fluido *SBF* com uma placa de vidro G bioativo e para materiais metálicos, realiza um banho em solução alcalina NaOH 5M e tratamento térmico (RIGO, 1999; ABE, 1990)

Segundo Dias et al. (2010), após realizar um revestimento com hidroxiapatita em aços inoxidáveis austenítico através do método biomimético, o período de 14 dias de imersão em 1,5 *SBF* produz superfície mais homogênea de apatitas (DIAS, 2010).

Com o objetivo de verificar o comportamento do material através da formação de apatitas durante o processo de regeneração óssea no indivíduo implantado realiza-se posteriormente, os ensaios de bioatividade (APARECIDA, 2006).

A hidroxiapatita (HA), é uma apatita biologicamente ativa com microestrutura globular e semelhante a constituição óssea, como apresentado pela Figura 6. Além da forma natural, há vários tipos de HA que podem ser sintetizados em diferentes partes do corpo (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Figura 6 - Microestrutura hexagonal Hidroxiapatita



Fonte: COSTA, et al. (2009)

Pode-se encontrar a HA em duas formas: a forma densa, sendo inteiramente sintética, sem poros e fabricadas a partir de blocos ou grãos; e a forma porosa, podendo ser produzida sinteticamente ou por meio de esqueletos de corais marinhos com promissoras aplicações clínicas, a HA tem sido produzida e utilizada clinicamente desde o início dos anos 80 como biomaterial na reconstituição de tecido ósseo e em revestimento de substratos metálicos (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

A HA é um material que apresenta ausência de toxicidade local e sistêmica, ausência de respostas inflamatórias e excelentes propriedades de biocompatibilidade e osteo condutividade, permitindo a proliferação de células ósseas. Entretanto, possui um baixo índice de bioatividade e lenta taxa de degradação, fatores que são limitantes para sua utilização, uma vez que a reabsorção é o objetivo dos biomateriais, já que o processo de degradação ocorre junto à reposição do osso em formação (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Na odontologia, além da utilização da HA em procedimentos cirúrgicos onde há a necessidade de reparação óssea, muitas pesquisas vêm adicionando a HA na composição de cimentos endodônticos na tentativa de melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas desses materiais. (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

2.7 Biocompatibilidade e Ósseo-integração

Um biomaterial é desenvolvido para promover um vínculo com o tecido vivo, e é essencial que o material implantado não cause efeitos prejudiciais. Segundo Williams, a biocompatibilidade é a capacidade do material de interagir com o organismo sem promover reações de rejeição como, reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas. A biocompatibilidade cobre todos os aspectos da função do dispositivo, incluindo a interação de células e tecidos com o biomaterial implantado (ZHANG; WILLIAMS, 1987).

Os requisitos para essa biocompatibilidade são complexos e estritos, variando com a aplicação médica específica. A rejeição de um implante ortopédico devido à liberação tóxica de íons metálicos, por exemplo, acarretará falha definitiva. Desta forma, um implante metálico deve ser feito de elementos não tóxicos e não deve causar reações inflamatórias e alérgicas no corpo humano. Um material usado satisfatoriamente em uma cirurgia ortopédica pode ser inapropriado para uma aplicação cardiovascular devido às suas propriedades trombogênicas (LANDUCI, 2016).

A biocompatibilidade dos biomateriais destinados a implantes, não ocorre apenas devido às interações químicas do material implantado com o sistema fisiológico do organismo, mas também depende da corrosão das ligas, toxicidade de íons metálicos e impactos físicos do material implantado no entorno dos tecidos. Portanto, dentro deste conceito mais confinado, a biocompatibilidade de um implante metálico é diretamente determinada pela resistência à corrosão e pelos efeitos biológicos da liberação de íons metálicos (LANDUCI, 2016).

O conceito de biocompatibilidade alterou-se diversas vezes no decorrer dos últimos anos, inicialmente acreditava-se que um material era biocompatível se fosse totalmente inerte no corpo humano. Essa ideia de um material totalmente inerte foi deixada de lado, quando pesquisas revelaram que a presença de qualquer tipo de

material sempre ocasiona alguma resposta do organismo, podendo variar em função do tipo de aplicação e das características dos pacientes.

Portanto, o conceito de biocompatibilidade de um material só poderia ser definido ao compreender as formas de interação do organismo com o material, com destaque à interface tecido biomaterial (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Logo, a condição essencial para que os implantes se liguem a um osso nas condições *in vivo* é a formação de uma camada superficial de apatita biologicamente ativa e semelhante ao componente ósseo, ou seja, a hidroxiapatita, presente na estrutura óssea humana (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Segundo a ISO 10993-1 (2010), que determina os princípios fundamentais que governam a avaliação biológica de biomateriais e dispositivos biomédicos, a biocompatibilidade se refere a aplicação clínica de um biomaterial, que não cause reações adversas, tóxicas ou carcinogênicas ao paciente.

A ósseo-integração de um implante é definida como o vínculo do osso neoformado e reformado em contato com as fixações, incluindo irregularidades de superfície, de forma que, com a análise por microscopia óptica, não haja interposição de tecido fibroso e seja estabelecida uma conexão estrutural e funcional direta, capaz de suportar cargas fisiológicas normais sem deformação excessiva e sem iniciar um mecanismo de rejeição (LANDUCI, 2016).

2.8 Bioatividade

A implantação de um material bioativo desencadeia uma série de reações bioquímicas e biofísicas entre o implante e o tecido de contato, resultantes de uma forte interação interfacial, associada à formação superficial de uma camada fina com alta concentração de Ca e P (ERAKOVIC, 2013).

A condição essencial para que os implantes se liguem a um osso nas condições *in vivo*, é a formação de uma camada superficial de apatita biologicamente ativa e semelhante ao componente ósseo, quando implantados no organismo vivo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Esta formação pode ser avaliada *in vitro*, reproduzida na superfície de materiais bioativos por meio da imersão destes em meio SBF acelular com concentrações de íons

próximas às do plasma sanguíneo humano. Desta forma, a bioatividade óssea de um material artificial, pode ser examinada por sua capacidade de formar apatita no SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Além de prever quantitativa e qualitativamente o crescimento de apatitas superficiais, o ensaio de bioatividade é útil na triagem de materiais bioativos ósseos antes de testes em animais, reduzindo o número de animais utilizados e a duração das experiências com os mesmos a partir da aplicação deste método (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Deste modo, o ensaio de bioatividade é realizado com a finalidade de constatar se irá ocorrer uma ligação entre o tecido vivo e o material, a partir do crescimento de apatitas superficiais, criando uma resposta biológica específica na interface do material. Aplica-se para superfícies de implantes que entrarão em contato com o osso (ERAKOVIC, 2013; ; KOKUBO; TAKADAMA, 2006; ROHANOVÁ et. al., 2016).

A norma ISO 23317/2014, estabelece algumas condições uniformes para detecção de apatitas formadas sobre a superfície de um material imerso em um fluido corpóreo simulado. Estes padrões estão relacionados com as características do fluido corpóreo simulado (SBF) e volume, com tempo de ensaio e com a forma das amostras, conforme segue (ERAKOVIC, 2013; ROHANOVÁ et. al., 2016):

- a) A solução simulada deve ser acelular, não pode contar proteínas em sua composição e deve estar tamponada com tris-hidroximetil-aminometano.
- b) As amostras devem ser compactas com uma relação A/V (área da superfície da amostra / volume de SBF) bem definida.
- c) O volume de solução (SBF) é limitado e não se altera durante o teste, caracterizando um arranjo estático.
- d) As amostras devem ser em forma de discos ou prismas.
- e) A duração do teste deve ser de 28 dias.

As apatitas, apresentam variações em sua formulação química, onde é possível identificar alguns tipos mais frequentes, através da razão atômica Ca/P, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação de razão Ca/P das fases de apatitas

Nomenclatura	Fórmula química	Razão Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,00
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,50
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50

Fonte: Adaptado de APARECIDA et al. (2007); COSTA et al. (2009)

2.10 Corrosão

A corrosão é um processo de transformação que ocorre devido a uma interação química do material, principalmente os metálicos, causado pelo meio que é inserido. A corrosão ocorre por meio de reações químicas irreversíveis resultando na dissolução de um determinado elemento químico presente no material para o meio eletrolítico, levando a deterioração de algumas propriedades, como resistência mecânica, ductilidade e elasticidade, o que é prejudicial para a aplicação do material (ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b; FERREIRA, 2020; ONG; LOVALD, 2014; POUND, 2014; RAMANATHAN, 1998; RENWICK, 2018).

A corrosão ocorre por processo eletroquímico para materiais metálicos, onde os elétrons se difundem através da superfície do material até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio, oxidante. Esse processo gera corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo, além de duas reações: uma catódica, com a redução da espécie química e outra anódica, que envolve a oxidação do metal (CALLISTER, RETWISCH, 2015; ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b; FERREIRA, 2020; ONG; LOVALD, 2014; POUND, 2014).

O processo corrosivo pode ser classificado através da forma de ataque, causas ou mecanismos, os tipos de corrosão são: corrosão uniforme, por placas, alveolar, por pites, intergranular e filiforme (ELIAZ, 2019a; POUND, 2014).

A corrosão uniforme ocorre em toda a superfície do material, com perda uniforme de espessura, enquanto a corrosão por placas se localiza em regiões da superfície metálica formando placas com escavações. Já a corrosão intergranular ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual causa a perda das propriedades mecânicas (ELIAZ, 2019^a, FERREIRA, 2020; POUND, 2014; SRIDHAR; RAJESWARI, 2009).

O tipo alveolar produz sulcos ou escavações superficiais semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. A corrosão por pites ou puntiforme, é a mais agressiva e de difícil detecção e controle, por ser um ataque localizado, resultando em minúsculos furos que penetram o metal, enquanto outras partes do material se mantêm intactas (ELIAZ, 2019^a, FERREIRA, 2020; POUND, 2014; SRIDHAR; RAJESWARI, 2009).

A resistência a corrosão de um biomaterial deve ser um fator determinante na escolha do substrato para a confecção de dispositivos médicos, visto que o fluido corpóreo contém água, oxigênio dissolvido, proteínas e diversos íons tais como cloretos e hidróxidos, sendo um ambiente inóspito para implantes metálicos, ou seja, a resistência à corrosão de um implante metálico é um aspecto importante da sua biocompatibilidade (BRONZINO; PETERSON, 2015; CALLISTER, RETWISCH, 2015; ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019 b; FERREIRA, 2020; GILBERT; MALI, 2012; SRIDHAR; RAJESWARI, 2009).

Para avaliar a resistência a corrosão de um biomaterial metálico, normalmente é utilizado o ensaio de corrosão por polarização potencio dinâmica, no qual as amostras são submetidas a condições artificiais controladas, semelhantes as condições em serviço, para acelerar o processo de corrosão (BERRADJA, 2019; ELIAZ, 2019a).

Na polarização potencio dinâmica ocorre a formação de um circuito elétrico que controla a diferença de potencial elétrico entre os eletrodos presentes na célula eletroquímica, cuja diferença de potencial e a corrente registrada permitem caracterizações de reações eletroquímicas (BERRADJA, 2019; UNAL et al., 2019).

A célula eletroquímica é composta por três eletrodos (referência, trabalho e contra eletrodo), os quais devem estar imersos em um eletrólito e dispostos de forma triangular para que a corrente elétrica passe de modo uniforme por todos eles.

O eletrodo de referência, mantém um potencial constante em relação ao qual o potencial de uma outra meia-pilha pode ser medido, sendo os tipos mais aplicados o de Calomelano Saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) e de Prata / Cloreto de Prata (Ag/AgCl). Seu contato com a solução analítica se dá através de um disco de vidro sinterizado adaptado a um tubo de vidro que envolve o eletrodo de referência (FERREIRA, 2020; MARCO; BIEST, 2016; MAGRINHO, 2020; SERRA; ESPÍRITO-SANTO;).

O contra eletrodo é de platina, e tem como função principal minimizar os erros causados pela resistência da célula no controle do potencial do eletrodo de trabalho, dado que a corrente resultante entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho é a corrente que será registrada (MAGRINHO, 2020; SERRA; ESPÍRITO-SANTO).

O eletrodo de trabalho é o material a ser analisado, e a área da amostra submetida ao meio corrosivo deve ter formato circular, evitando a formação de sítios ativos e, conseqüentemente, ataque corrosivo preferencial (MARCO; BIEST, 2016; MAGRINHO, 2020; UNAL et al., 2019; SERRA; ESPÍRITO-SANTO).

O eletrólito corresponde à solução em que os eletrodos serão imersos, e deve permitir a troca de elétrons, além de reproduzir as condições reais, tais como composição, concentração de sais, temperatura e agitação (BERRADJA, 2019; MARCO, BIEST, 2016; UNAL et al., 2019).

O Ensaio de Circuito Aberto (OCP – do inglês *Open Circuit Potential*) avalia a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, em função do tempo, a partir do momento de imersão. É uma técnica simples que permite detectar a característica do possível filme de passivação formado (BERRADJA, 2019; POPOV, 2015).

As curvas de polarização consistem numa varredura contínua de potenciais aplicados a uma velocidade constante, monitorando a densidade de corrente que flui na interface da solução/metal. São representadas graficamente em diagramas de potenciais (E) *versus* densidade de corrente (A/cm^2) e podem ser determinadas a partir de dois

métodos: galvanostático e o potenciostático. (ELIAZ, 2019b; FERREIRA, 2020; LI et al., 2016; POPOV, 2015).

Os dois métodos produzem curvas de polarização catódica semelhantes, porém a curva de polarização anódica apresenta aspecto diferente para transição ativo/passivo, sendo o método potenciostático mais indicado para estudar materiais metálicos (BERRADJA, 2019; ELIAZ, 2019b; LI et al., 2016).

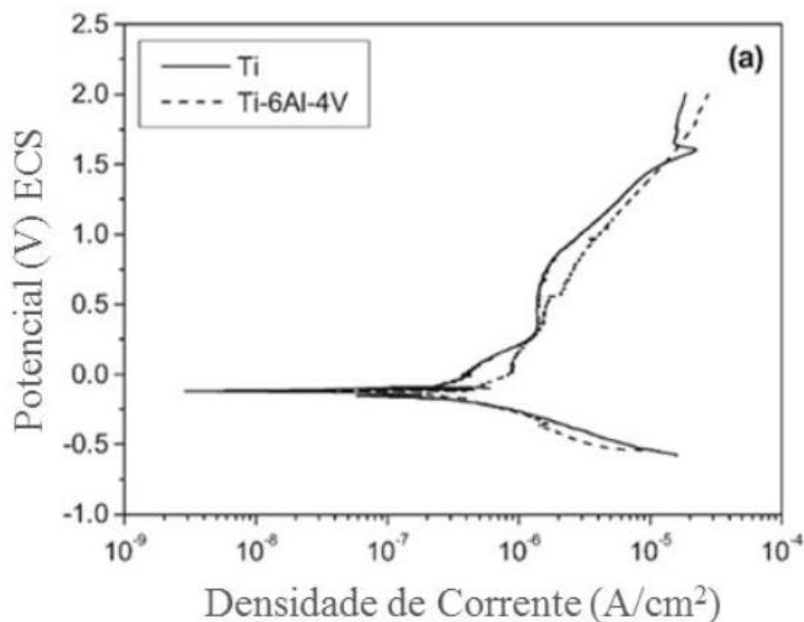
O método galvanostático é caracterizado pela variação da intensidade de corrente que circula no sistema, já o potenciostático, cuja variável é o potencial do eletrodo, tem uma corrente gerada pelo sistema para cada valor de potencial imposto, a qual é suprida pelo próprio potenciostato (FERREIRA, 2020; OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

As ligas de Sn-Zn, apresentam boa resistência a corrosão, em razão do aumento da concentração de Sn em ligas como Ti-35Nb-xSn/15hidroxiapatita (x=2,5; 5; 10% em peso), porém ocorre redução de micro dureza e da densidade relativa do material. Além disso, foi observado por Wang (2013), que o aumento da concentração de Sn, promove aumento e melhor espalhamento de células osteoblastos na superfície da liga (WANG, 2013)

As ligas de titânio, assim como as ligas de Sn-Zn, apresentam boa resistência a corrosão, por isso são muito utilizadas em implantes, devido a formação de uma camada passiva na superfície em Solução de fluido corpóreo simulado (*SBF*). A elevada resistência à corrosão para ligas de titânio se deve a formação de uma película passiva de TiO_2 na sua superfície (ROBIN, 2008)

Observou-se um comportamento passivo do Ti c.p. de grau 1 e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-xNb-13Zr (em que x= 5, 13 e 20 % em peso de Nb) em solução fisiológica a $37 \pm 2^\circ\text{C}$, ou seja, à medida que o potencial aumenta ocorre a formação de uma camada passiva estável e a densidade de corrente permanece baixa e constante, conforme mostra a Figura 7 (ROBIN, 2008).

Figura 7 - Curva de polarização do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em solução de Ringer a 37°C



Fonte: ROBIN, (2008)

A curva é formada por duas regiões distintas, catódica e anódica. Na região catódica, a taxa de dissolução do metal é muito baixa devido as reações catódicas, como a de evolução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), o aumento do potencial aplicado promove a redução na densidade de corrente (ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b; FERREIRA, 2020; ONG; LOVALD, 2014).

A região anódica, é iniciada a partir do momento de reversão da corrente, havendo um aumento da densidade de corrente com pequena variação no potencial, nesse ponto é determinado o potencial de corrosão. Isso se deve a dissolução anódica ou reações de interface do material, em que há liberação de elétrons no meio (início do processo corrosivo). A região anódica é dividida em: anódica ativa, passiva e transpassiva (ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b ; ONG; LOVALD, 2014).

Na região anódica ativa há um aumento da taxa de dissolução do metal e consequentemente um aumento do potencial e da densidade de corrente. Isso ocorre até determinado potencial, em que a densidade de corrente aumenta até atingir um valor crítico (I_c) e permanece constante, denominada região de passivação (ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b).

Esse fenômeno ocorre em alguns metais e ligas, em que há a formação de uma película de óxido muito fina e aderente sobre a superfície do metal, protegendo o metal

contra uma corrosão adicional, caracterizando a região anódica passiva pela baixa e constante densidade de corrente (I_{pass}) e baixa ou nenhuma taxa de corrosão. (ELIAZ, 2019a; ELIAZ, 2019b; FERREIRA, 2020; SRIDHAR; RAJESWARI, 2009).

2.11 Avaliação Microbiológica

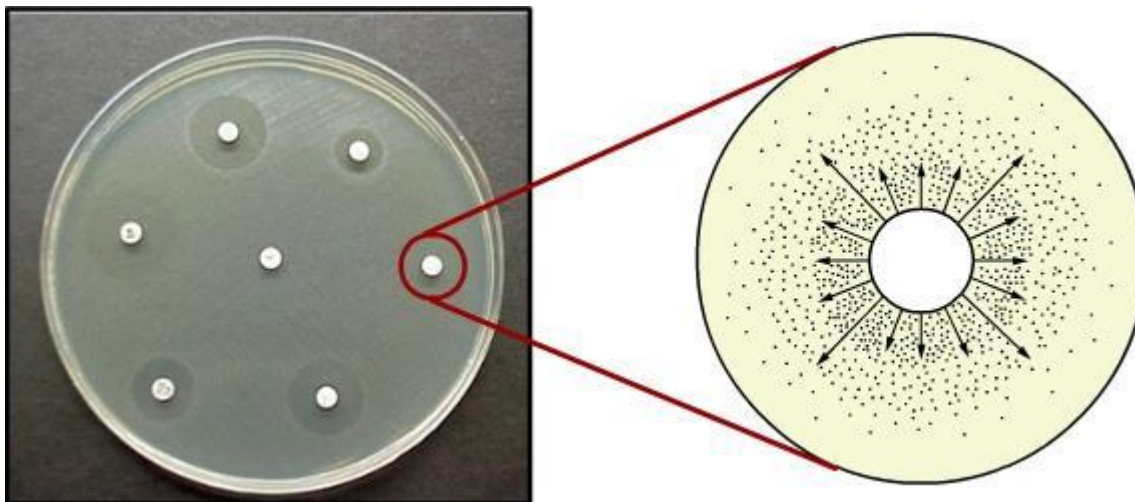
Para avaliar a suscetibilidade antimicrobiana *in vitro* de um extrato ou um composto puro, os procedimentos mais aplicados são os métodos de difusão em disco e diluição em caldo ou ágar, que são utilizados no desenvolvimento de medicamentos, epidemiologia e previsão de resultados terapêuticos (BONA et al., 2014; BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016, FERREIRA, 2020).

Para estudos mais aprofundados, são recomendados outros métodos como *time kill* e citofluorometria de fluxo, os quais fornecem informações sobre a natureza do efeito inibitório (bactericida ou bacteriostático) e acerca dos danos celulares infligidos ao microrganismo de teste (BONA et al., 2014; BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016).

O teste disco-difusão em ágar foi desenvolvido em 1940 e descrito em 1966, por Bauer e Kirby, é o método qualitativo usado em muitos laboratórios de microbiologia para testes rotineiros de susceptibilidade a antimicrobianos, devido a sua simplicidade e confiabilidade, além disso é vantajoso por sua capacidade de testar um grande número de micro-organismos e agentes antimicrobianos, e também por apresentar baixo custo (BONA et al., 2014; BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016; PÉRILLAUD-DUBOIS et al., 2019).

O seu princípio básico consiste na difusão do agente antimicrobiano na superfície do ágar, a partir de um disco impregnado com o mesmo, como ilustrado na Figura 8, formando um halo ao redor da amostra. O halo de inibição do crescimento bacteriano indica a magnitude da atividade antimicrobiana do agente impregnado (BONA et al., 2014; FERREIRA, 2020; MACHADO; GALES, 2008;).

Figura 8 - Princípio do teste suscetibilidade pela metodologia do disco-difusão.



Fonte: MACHADO; GALES (2008).

Neste procedimento, as placas de Petri contendo ágar são inoculadas com microrganismo padronizado, como culturas do tipo ATCC (*American Type Culture Collection*). Em seguida, discos contendo o composto a ser testado na concentração desejada, são colocados na superfície do ágar, e as placas são incubadas sob condições adequadas. Durante o período de incubação, ocorre a difusão do agente antimicrobiano, o qual inibi a germinação e o crescimento do microrganismo utilizado no teste. Posteriormente, os diâmetros das zonas de crescimento de inibição são medidos (BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016; FERREIRA, 2020; PÉRILLAUD-DUBOIS et al., 2019).

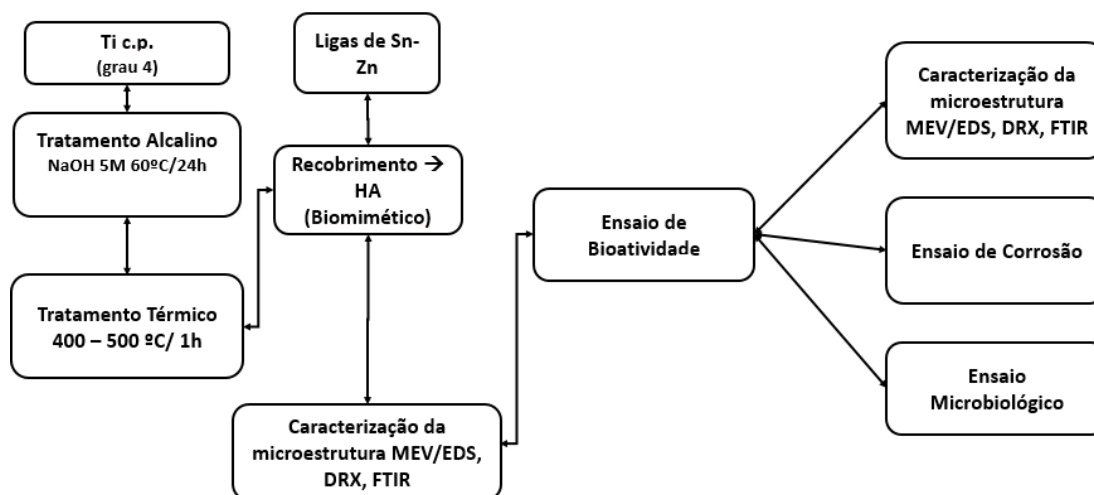
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram usadas amostras de Ti c.p. de grau 4 na forma de discos, com 3 mm de diâmetro e 5mm de espessura, com composição química, segundo a Norma ASTM F67-06 e fitas de Sn-9Zn com espessura entre 40-50 μm , produzidos pelo método de Melt-spinning, por RICCI (2017).

A Figura 9 mostra um diagrama de blocos com as etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho.

Figura 9 - Diagrama de blocos das etapas realizadas no trabalho



Fonte: Do autor

3.2 Métodos de Preparo da superfície das amostras

3.2.1 Amostras de Ti c.p.

As amostras de Ti c.p., foram lixadas com lixas de 180 mesh e, em seguida, lavadas em banho ultrassônico (marca Sandres, modelo SoniClean 2) com detergente, água destilada e álcool isopropílico, por 15 minutos em cada solução, para remoção de impurezas. Posteriormente, foi realizado o tratamento alcalino, que consiste na imersão das amostras em solução de NaOH 5M e colocadas em estufa a 60°C durante 24 horas.

Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada, secas em dessecador e submetidas ao tratamento térmico em forno (marca EDG, modelo Inox Line 3000) a 600°C por 1 hora e resfriadas a temperatura ambiente em dessecador.

Esses pré-tratamentos visam deixar a superfície do material mais bioativa, por meio de alteração da rugosidade, formação de sítios de nucleação e deposição de uma fina camada de $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ que favorecem a formação de apatitas (KOKUBO, 2008; KOKUBO; YAMAGUCHI, 2016; VERCIK et al., 2003).

Posteriormente, foi realizado o recobrimento de hidroxiapatita (HA), pelo método biomimético, descrito no item 3.2.3

3.2.2 Amostras de Sn-9Zn

As fitas da liga de Sn-9Zn foram processadas em trabalhos anteriores pelo método de melt-spinning, que é uma técnica de resfriamento rápida para metais, que proporciona uma microestrutura refinada, em razão da alta taxa de resfriamento, aumenta a solubilidade e melhora a homogeneidade química.

As amostras com a composição de Sn-9Zn, foram processadas na forma de fitas com espessura entre 40-50 μm . O Sn com teor de pureza 99,8% e Zn com pureza P.A., ambos na forma de pó, os quais foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas por três minutos. Posteriormente, os pós foram prensados na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro em prensa hidráulica com carga de uma tonelada por aproximadamente trinta segundos, em matriz de aço (MÉNDEZ, 2017; ZHANG, 2016).

Segundo Zhang e Méndez as ligas de Sn-9Zn são geralmente utilizadas, por terem um ponto eutético, no qual a temperatura de fusão é baixa comparada a outras composições do sistema, e com o aumento da concentração de Sn (0-8-at.%), ocorre uma melhora nos resultados de resistência à corrosão em meio PBS (solução tampão de fosfato) (MÉNDEZ, 2017; ZHANG, 2016).

A eficiência da presença de Sn em ligas para aplicação em implantes também foi confirmada por Zhang et al. (2012), que mostrou que o uso de Sn e Sr em liga de Mg-Zr-Ca, aplicado como biomaterial, tem uma microestrutura que promove uma boa resistência à corrosão, em razão da formação de Mg_2Sn dentro dos grãos e o Sr ao longo dos contornos de grãos. Zhang et al., observaram em ensaios de imersão e eletroquímicos em solução *SBF* (*Simulated Body Fluid*), que a taxa de corrosão e

densidade de corrente de diminuiu, aumentando a resistência à corrosão para liga de magnésio (ZHANG et al., 2012)

Posteriormente, foi realizado o recobrimento de hidroxiapatita (HA), pelo método biomimético, descrito no item 3.2.3.

3.2.3 Recobrimento de hidroxiapatita – Método Biomimético

O recobrimento pelo método biomimético consiste na imersão do substrato, a ser recoberto, em uma solução sintética (SBF - Simulated Body Fluid) de composição química (Tabela 5) e pH semelhantes ao plasma sanguíneo e temperatura similar à do corpo humano. Devido a essas condições é possível recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos, e também materiais sensíveis a temperaturas. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para formação óssea.

O recobrimento de hidroxiapatita (HA), pelo método biomimético, consiste em duas etapas: nucleação e crescimento. Na primeira etapa as amostras são imersas em solução 2×10^{-3} mol/L de silicato de sódio, durante sete dias em estufa a $36,5^{\circ}\text{C}$ e posteriormente secas em dessecador a temperatura ambiente. A segunda etapa, a de crescimento, as amostras são imersas em solução SBF (concentração de 1,5), em estufa a $36,5^{\circ}\text{C}$ durante sete dias, com troca de solução a cada 48 horas para garantir a supersaturação do meio e favorecer a formação da camada de HA. Após esse período, as amostras são lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente em dessecador.

3.3 Ensaio de Bioatividade

O ensaio de bioatividade foi realizado de acordo com a norma ISO 233317:2014, segundo a qual os materiais com capacidade de integração óssea formarão apatitas em até quatro semanas.

A solução acelular de SBF aplicada nas etapas do recobrimento biomimético e no ensaio de bioatividade são preparadas segundo Kokubo (2007), a partir da dissolução, em água deionizada, das quantidades pré-estabelecidas dos reagentes descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Regentes utilizados para preparo de 1L de solução de SBF

Reagentes	Fórmula Química	Quantidade
Cloreto de Sódio	NaCl	8,035 g
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	0,355 g
Cloreto de Potássio	KCl	0,255 g
Hidrogenofosfato dipotássico trihidratado	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,231 g
Cloreto de Magnésio hexahidratado	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,311 g
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	0,292 g
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	0,072 g
Tris-hidroximetil aminometano	Tris:(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,118 g
Ácido Clorídrico (1 mol/ L)	HCl	39 mL

Fonte: KOKUBO, (2007)

As amostras de Ti c.p e de Sn-9Zn foram submersas em solução de SBF e mantidas em estufa à 36,5°C durante períodos de uma, duas, três e quatro semanas. Após esse período, as amostras foram retiradas do recipiente, lavados com água destilada e secos em dessecador, tendo sua superfície avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (FTIR), de modo a determinar o crescimento de apatitas.

3.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o intuito de avaliar o recobrimento da superfície das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Inspect S 50, acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da marca EDAX, modelo Apollo X, no Laboratório de Caracterização Estrutural no DEMa/ UFSCar - São Carlos.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram avaliadas de acordo com as bandas de absorção apresentada na região do infravermelho. Cada ligação química se comporta de maneira distinta perante a presença da radiação, movimentando-se por vibração, estiramento, entre outros. A partir dessa frequência característica, foi possível determinar a presença do recobrimento e da evolução no crescimento de apatitas superficiais.

A Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Todos os espectros foram na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras. O “background” das medidas foi obtido empregando o cristal sem amostra. A cela foi higienizada com acetona P.A. O equipamento é da UNESP - *campus* Araraquara, com número de onda variando entre 450 a 4000 cm^{-1} .

A Tabela 6 apresenta os valores para as bandas de absorção determinadas por FTIR, para cada componente presente nas amostras.

Tabela 6 - Bandas de absorção obtidas por FTIR

Número de Onda (cm^{-1})	Descrição	Componente
3670-3570	Estiramento de OH^-	PCL; OE; HA
1620	Vibração Sn-OH	SnO
1576	Vibração Ti-OH	Ti c.p; PCL
1514	Estiramento CO_3^{2-} (grupo A)	HA
1412	Estiramento CO_3^{2-} (grupo B)	HA
1196;1022	Estiramento PO_4^{3-}	HA
900	Vibração Zn-OH	ZnO
840;650	Ligação Zn-O	ZnO
730	Ligação Sn-OH	SnO
650	Vibração PO_4^{3-}	HA
762	Vibração TiO_2	Ti c.p
563	Vibração PO_4^{3-}	HA

Fonte: Adaptado de FERREIRA, (2020)

3.4.3 Difração de Raio X

Para determinar as fases presentes no recobrimento do material foi empregado a análise por difração de raios X. O equipamento utilizado foi o difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex 600, utilizando radiação Cu K α , em uma faixa de 2 θ de 10° a 90°, com passo de 0,02° por 2s/passos, da USP - *campus* Pirassununga.

3.5 Ensaio de Corrosão

Os ensaios de polarização por circuito aberto e polarização potencio dinâmica linear foram obtidos por meio de um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, com interface gráfica acoplada a um computador controlado pelo software NOVA 1.8, realizados no LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas.

A célula eletroquímica utilizada foi constituída por um eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), imersos em solução eletrolítica 1,5 SBF (pH = 7,4), mantida sob agitação magnética e temperatura constantes (36,5°C).

O ensaio, realizado em triplicata, teve início com o potencial de circuito aberto em função do tempo, com os eletrodos permanecendo em solução eletrolítica por 3600s, para estabilização do potencial, dando início ao ensaio de polarização. As curvas de polarização potenciodinâmica linear foram obtidas variando o potencial (E) de -2,5 V (ECS) a + 2,5 V com passo de 0,001 V e velocidade de varredura de 0,001 V/segundo.

3.6. Ensaio Microbiológico

Para avaliar o potencial antimicrobiano das amostras, utilizou-se o método de difusão em disco, para cepas bacterianas *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Escherichia coli* (ATCC 8739).

As cepas bacterianas, foram retiradas de placas de culturas preservadas e suspensas em solução salina estéril de 0,9 % NaCl. A suspensão padrão das bactérias foram padronizadas em 10⁸ células mL⁻¹ utilizando a escala 0,5 de *MacFarland* e

semeadas na superfície das placas de ágar Muller-Hinton com auxílio de *swabs* estéreis. Amostras foram colocadas sob a cultura de bactérias e incubadas por 24 h a 37° C.

O diâmetro do halo formado em volta dos discos foi mensurado de acordo com as normas do *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI) para testes de sensibilidade por disco-difusão. Os testes foram realizados em triplicata e os dados coletados foram submetidos a teste estatístico de análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de diferenças significativas entre a atividade antimicrobiana das amostras.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de Bioatividade

4.1.1 Amostras de Ti c.p. com hidroxiapatita

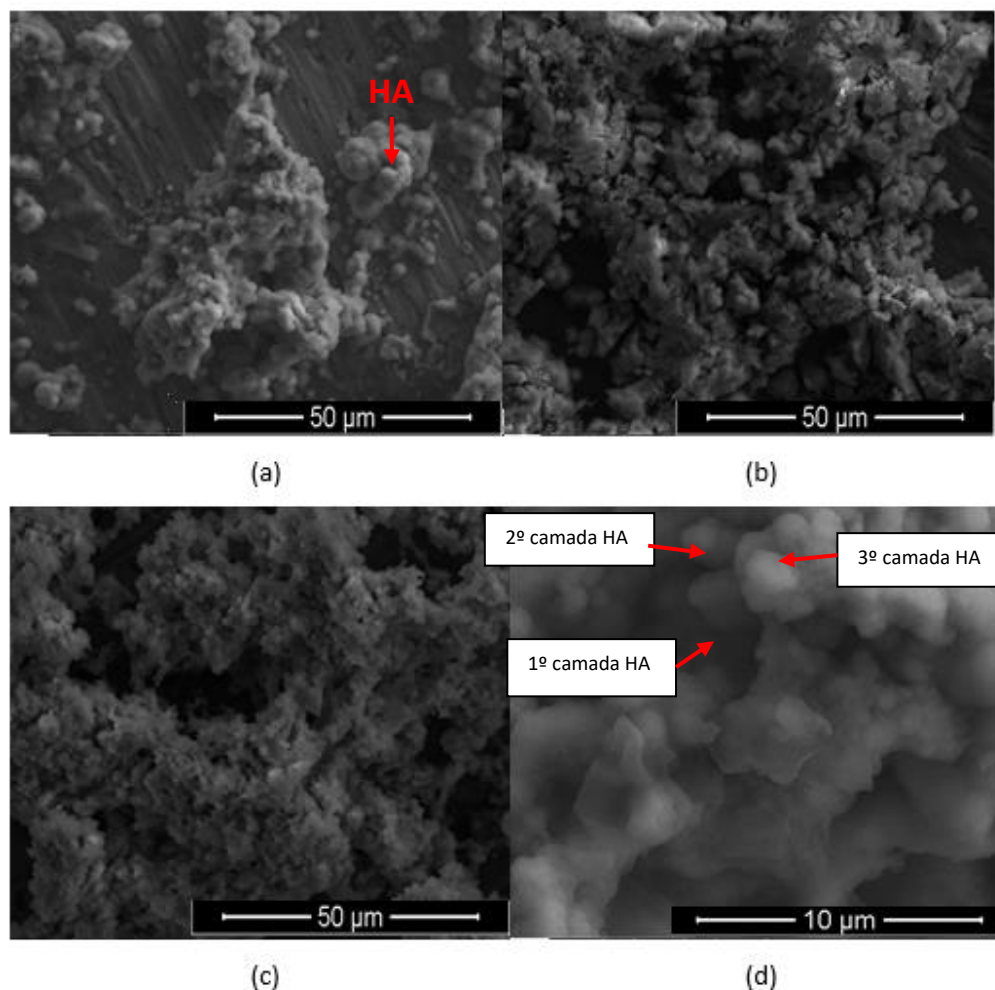
A Figura 10 mostra a evolução do crescimento da apatita nas semanas de retiradas das amostras de Ti c.p. recobertas com HA (Ti + HA), através das micrografias obtidas por MEV para as quatro semanas de ensaio de bioatividade.

É possível observar a matriz do substrato metálico (região mais escura), juntamente com a formação de nódulos de mineralização (HA), já na primeira semana (Figura 10a) de imersão da amostra em solução de SBF.

O recobrimento com HA é homogêneo, devido aos tratamentos prévios, o tratamento alcalino e o tratamento térmico. No tratamento alcalino os sítios ativos, de TiOH reagem com o cálcio e fósforo e elevam a taxa de nucleação da hidroxiapatita, enquanto o tratamento térmico estabiliza o titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$), parcialmente cristalizado, responsável pela aceleração do crescimento da hidroxiapatita (SINHORETI; VITTI; CORRER-SOBRINHO, 2013).

Nas semanas 2 e 3 (Figuras 10b e 10c), observa-se recobrimento quase total do substrato pela hidroxiapatita. E na quarta semana (Figura 10d), é possível observar a formação de três camadas de hidroxiapatita com morfologia globular e porosa, e conforme ocorre a sobreposição das camadas observa-se que a estrutura do recobrimento possui um formato mais globular, com diâmetro maior em relação à camada anterior, ou seja, a camada que se forma limita o crescimento da camada anterior. Observa-se ainda que a terceira camada apresenta uma formação mais homogêneo que as demais.

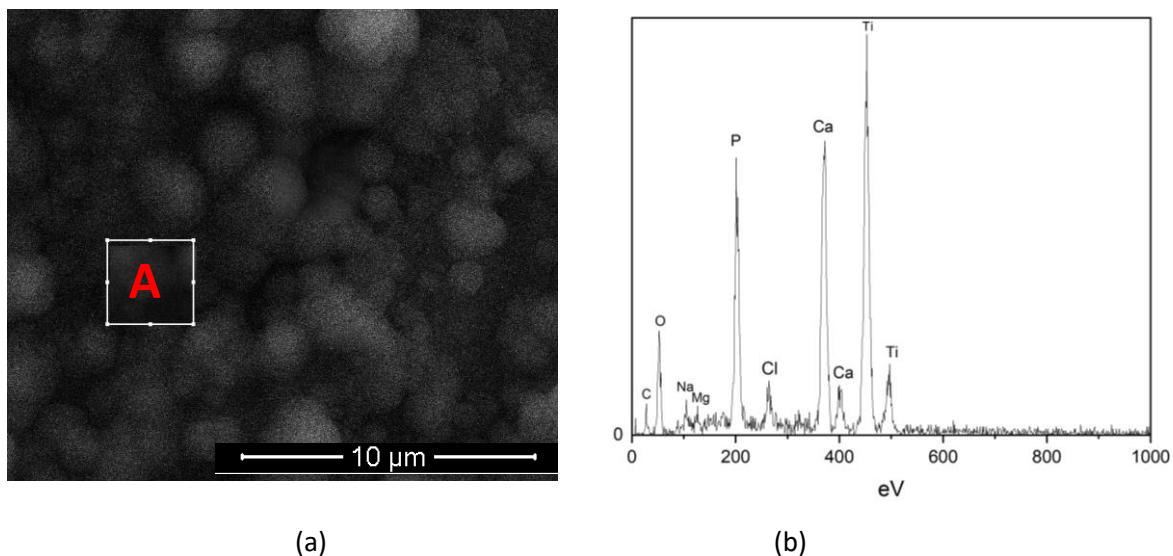
Figura 10 - Micrografias obtidas por MEV para amostra Ti + HA após ensaio de bioatividade. (a) Semana 1; (b) Semana 2; (c) Semana 3; (d) Semana 4



Fonte: Do autor

A Figura 11a mostra em detalhe a micrografia obtida por MEV para a amostra de Ti + HA após a semana 1 em solução de SBF, e a Figura 11b apresenta o espectro obtido por EDS e a Tabela 7, mostra os resultados da microanálise semiquantitativa por EDS, realizada na região A (Figura 11a). E observou-se a presença dos elementos Ca, P e O, presentes na estrutura da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), indicando que a hidroxiapatita cresceu a partir da primeira semana, apresentando uma morfologia globular arredondada, favorável ao processo ósseo integrativo. Observou-se também a presença dos elementos Cl, Na, Mg, provenientes da solução do fluido corpóreo simulado (SBF), além do Ti, que corresponde ao substrato metálico utilizado.

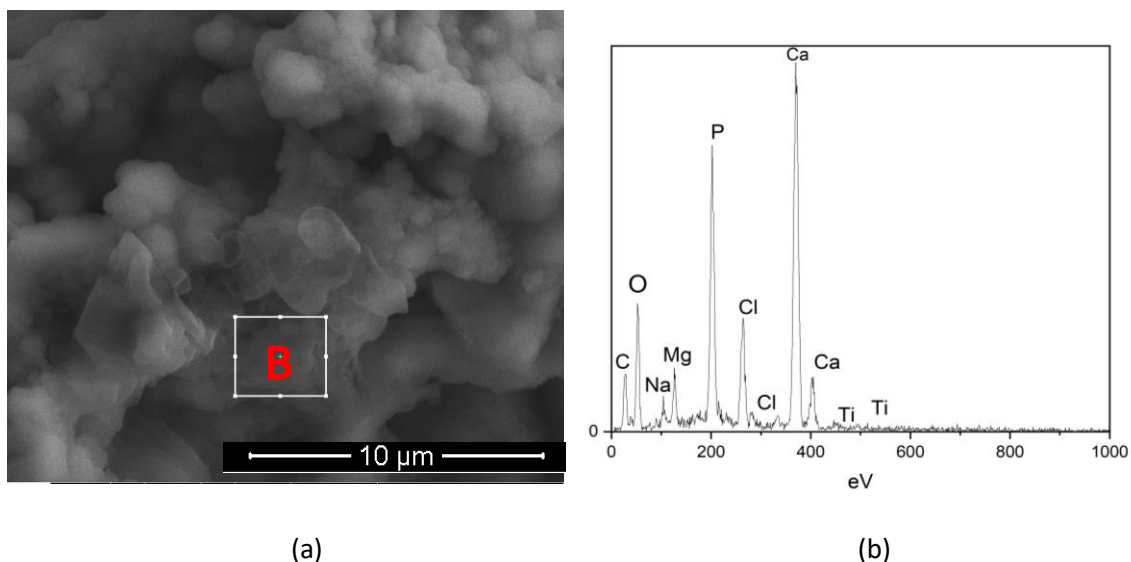
Figura 11 - Amostra Ti + HA (semana 1). (a) Micrografia obtida por MEV; (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região A



Fonte: Do autor

A Figura 12 mostra a micrografia obtida por MEV para a amostra de Ti + HA após a semana 4 em solução de SBF, e observa-se a presença de regiões globulares de morfologia porosa, característica do recobrimento de HA. A Figura 12b mostra o espectro obtido por EDS e a Tabela 7, mostra os resultados da microanálise semiquantitativa por EDS, realizada na região B (Figura 12a) com o objetivo de estabelecer um comparativo entre a primeira e quarta semana e analisar o crescimento da hidroxiapatita nas amostras.

Figura 12 - Amostra Ti + HA (semana 4). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região B



Fonte: Do autor

Tabela 7 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Ti + HA

Elemento	Ti + HA			
	Semana 1 – Região A		Semana 4 – Região B	
	% massa	%atômica	% massa	%atômica
Carbono	5,06	10,81	21,05	34,26
Oxigênio	25,82	39,47	32,29	46,22
Sódio	2,13	2,38	1,77	1,51
Magnésio	1,07	1,13	2,67	2,15
Fósforo	10,97	7,47	11,84	9,09
Cloro	2,16	1,56	5,48	3,02
Cálcio	16,99	10,88	23,91	11,67
Titânio	31,84	17,05	0,43	0,17
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor

E observa-se a presença dos elementos Ca, P e O, presentes na estrutura da hidroxiapatita, porém, a intensidade dos picos de Ca e P, após quatro semanas foram mais acentuados, corroborando que o crescimento de Ca e P foi mais acentuado. A presença de C, Cl, Na, Mg são provenientes da solução do fluido corpóreo simulado (SBF), além de Ti, que corresponde ao substrato metálico utilizado.

A presença de carbono é decorrente dos compostos Tris-hidroximetil aminometano e bicarbonato de sódio, presentes na solução de SBF, dado que a porcentagem aumentou da primeira para a quarta semana devido ao tempo de imersão.

A Tabela 8 apresenta a razão de Ca / P, para identificar as apatitas segunda a Tabela 4 para as amostras de Ti c.p.

Tabela 8 - Razão Ca/P

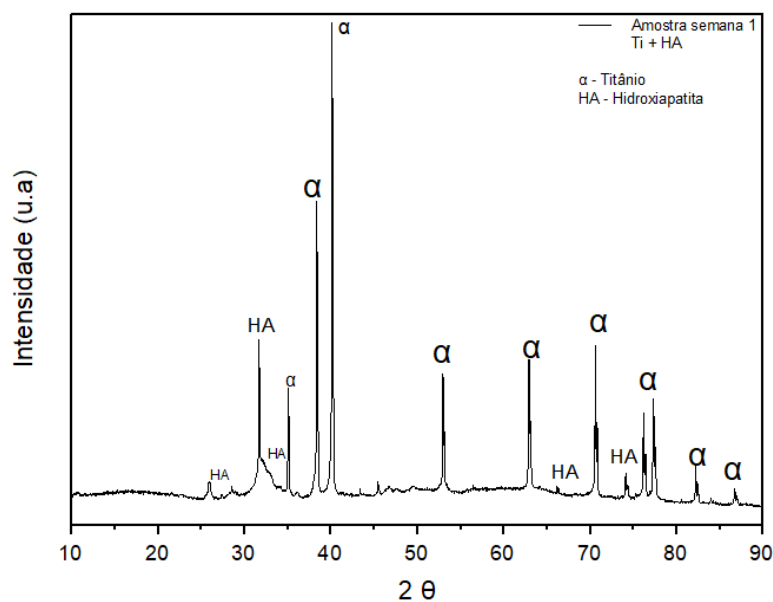
Condição	Ca / P
semana 1	1,2
semana 4	1,6

Fonte: Do autor

Com a razão aproximada da semana 1, a apatita identificada foi o Fosfato octacálcico (OCP) na semana 4 identificada como Hidroxiapatita (HA), isso ocorre devido ao tempo de imersão das amostras na solução de SBF. A primeira semana já apresenta apatitas que evoluem após as quatro semanas para HA.

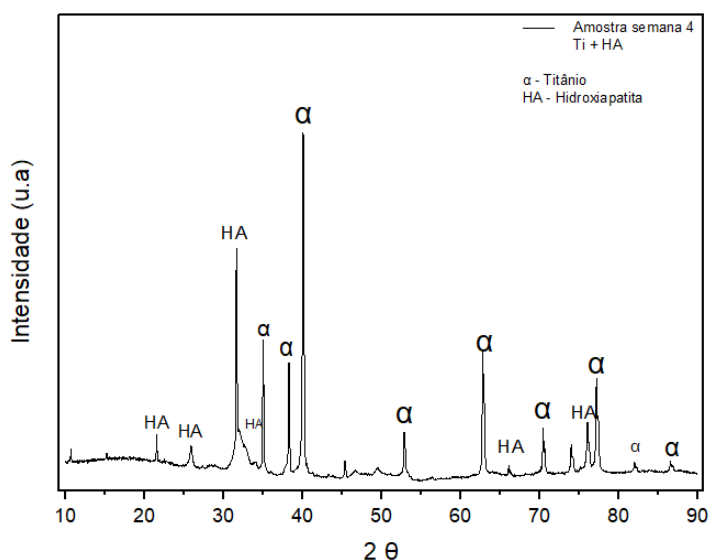
As Figuras 13 e 14 mostram os difratogramas de difração de raios X para as amostras de Ti + HA da semana 1 e semana 4.

Figura 13 - Difratograma de difração de raios X para amostra Ti + HA (semana 1)



Fonte: Do autor

Figura 14 - Difratoograma de difração de raios X para a amostra Ti + HA (semana 4)



Fonte: Do autor

A análise dos difratogramas permite confirmar a presença da fase α do Ti, nos principais picos característicos em $2\theta = 35^\circ$, 38° e 41° , correspondentes à estrutura do tipo HCP. Esta fase era esperada, visto que a transformação alotrópica do Ti ocorre somente em 882°C , temperatura superior à utilizada no tratamento térmico (600°C) do substrato metálico e/ou aplicação proposta.

Os picos de hidroxiapatita aumentaram da primeira para a quarta semana, devido ao tempo que as amostras permaneceram na solução de SBF, o que proporcional o crescimento de Ca e P.

A presença do recobrimento com hidroxiapatita também foi confirmada pela análise por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho após os ensaios de bioatividade, e observou-se a evolução dos picos característicos de hidroxiapatita da semana 0 a semana 4, onde apresentou maior intensidade.

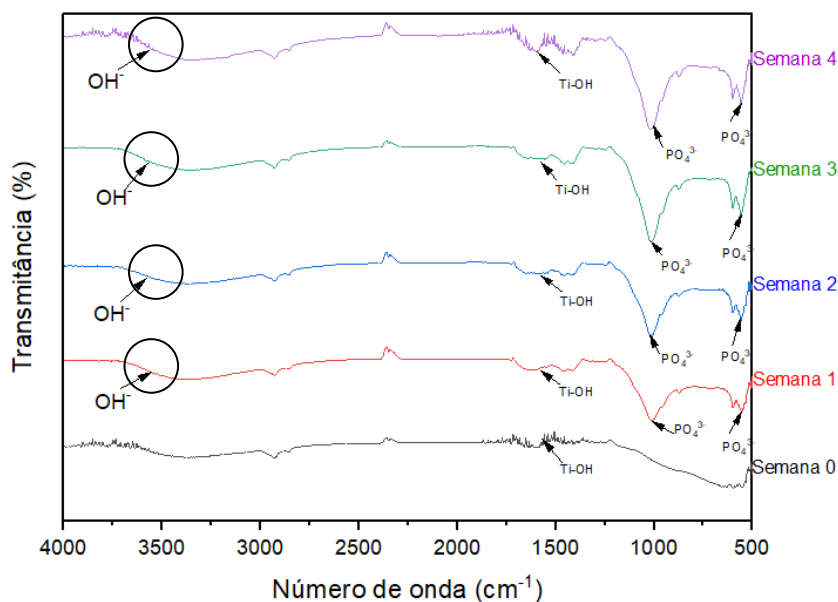
A condição da semana 0 foi após o tratamento térmico, alcalino e recobrimento biomimético.

Segundo a Tabela 6, a existência de HA no material está ligada à presença de bandas de absorção referentes à vibração dos grupos fosfato (PO_4^{3-}), carbonato (CO_2^{3-}) e hidroxila (OH^-). A banda larga observada na região entre 1196 e 1022 cm^{-1} e 563 cm^{-1}

indicam o estiramento do grupo fosfato, a banda entre 3670 e 3570 indica estiramento de OH⁻, e as bandas de vibração relacionadas a ligação Ti-OH (1576 cm⁻¹).

Sureshbabu et al. (2011) e Rigo et al. (2007), analisaram liga de titânio com recobrimento de hidroxiapatita, e também observaram as bandas características da hidroxiapatita e fosfato de cálcio.

Figura 15 - Espectro de infravermelho de ensaio de bioatividade para a amostra Ti + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



4.1.2 Amostras de Sn-9Zn com hidroxiapatita

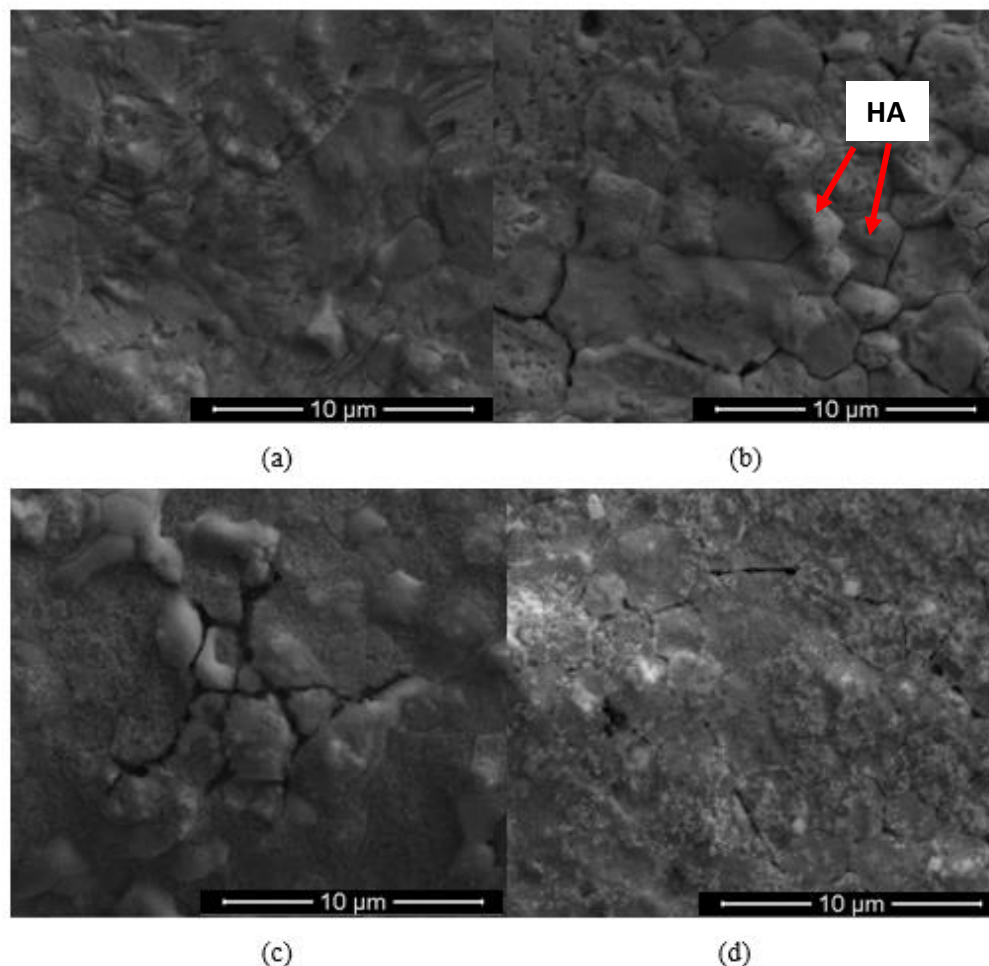
A Figura 16 mostra a evolução do crescimento da hidroxiapatita nas quatro semanas de ensaio de bioatividade das amostras de Sn-9Zn recobertas com HA (Sn-9Zn+HA), através das micrografias obtidas por MEV.

É possível observar a formação de camadas homogêneas de hidroxiapatita na primeira semana e a evolução da apatita ao longo das quatro semanas.

Nas semanas 2 e 3 (Figuras 16b e 16c), foi observado pequenos glóbulos arredondados de apatita dispersos pela superfície da amostra.

Na quarta semana (Figura 16d), observa-se a formação da mesma morfologia, globular e arredondada, porém, mais homogênea, comparada à primeira semana.

Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV para amostra Sn-9Zn + HA após ensaio de bioatividade. (a) Semana 1; (b) Semana 2; (c) Semana 3; (d) Semana 4



Fonte: Do autor

As Figuras 17 e 18, mostram as micrografias obtidas por MEV e os espectros obtidos por EDS para as amostras de Sn-9Zn + HA em solução de SBF, após a semana 1 e semana 4, respectivamente. E a Tabela 9, mostra os resultados da microanálise semiquantitativa por EDS.

A presença de carbono é decorrente dos compostos Tris-hidroximetil aminometano e bicarbonato de sódio, presentes na solução de SBF, dado que a porcentagem do elemento aumentou da primeira para a quarta semana devido ao tempo de imersão, assim como ocorreu com as amostras de titânio.

Tabela 9 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Sn-9Zn + HA

Elemento	Sn-9Zn + HA			
	Semana 1 – Região C		Semana 4 – Região D	
	% massa	%atômica	% massa	%atômica
Carbono	0	0	1,53	9,63
Oxigênio	9,49	40,02	4,78	22,63
Sódio	1,62	4,75	0,75	2,34
Magnésio	0,3	0,83	0,79	1,94
Fósforo	0,63	1,37	0,4	0,85
Estanho	84,82	48,21	87,58	55,93
Cálcio	2,42	4,07	2,51	4,75
Zinco	0,72	0,74	1,66	1,92
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor

Devido a espessura das fitas, não ocorreu uma significativa deposição de HA na primeira semana do ensaio, porém é possível observar uma microestrutura massiva e homogênea tanto na primeira quanto na quarta semana.

Na microanálise por EDS realizada nas regiões C (Figura 17b) e D (Figura 18b), após a semana 1 e semana 4, respectivamente, foi observado para ambas as condições a presença dos elementos Ca, P e O, principais componentes da composição de apatitas, indicando que a partir da primeira semana inicia a sua formação, porém, não apresenta crescimento significativo de Ca e P. Esse fato pode ser justificado pela substituição parcial do Ca, na estrutura da apatita pelo Mg, presente na solução SBF, corroborando com o aumento de Mg, na semana 4.

Com os valores obtidos para razão de Ca/P (Tabela 10), não foi possível identificar a apatita que se depositou na superfície das amostras de Sn-9Zn, através da Tabela 4, para tanto esses valores elevados podem ser devido a região de EDS utilizada.

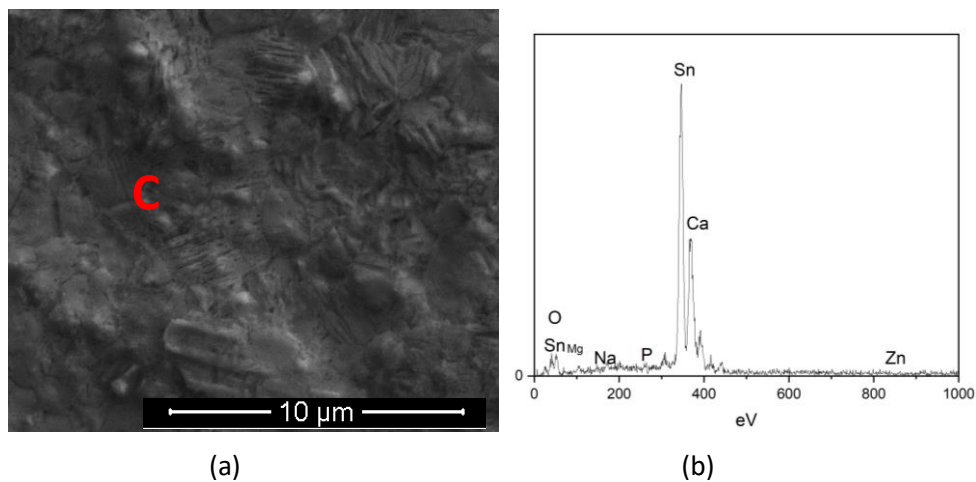
Tabela 10 - Razão Ca / P

Condição	Ca / P
semana 1	2,971
semana 4	5,588

Fonte: Do autor

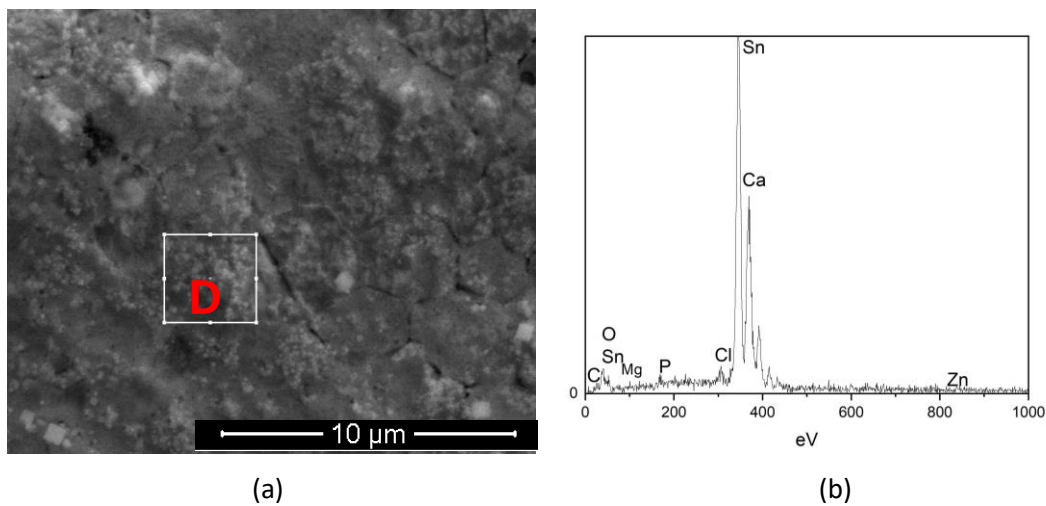
Observou-se também a presença dos elementos C, Na e Cl, provenientes da solução do fluido corpóreo simulado (SBF), além do Sn e Zn, que correspondem ao substrato metálico utilizado.

Figura 17 - Amostra Sn-9Zn + HA (semana 1). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região C



Fonte: Do autor

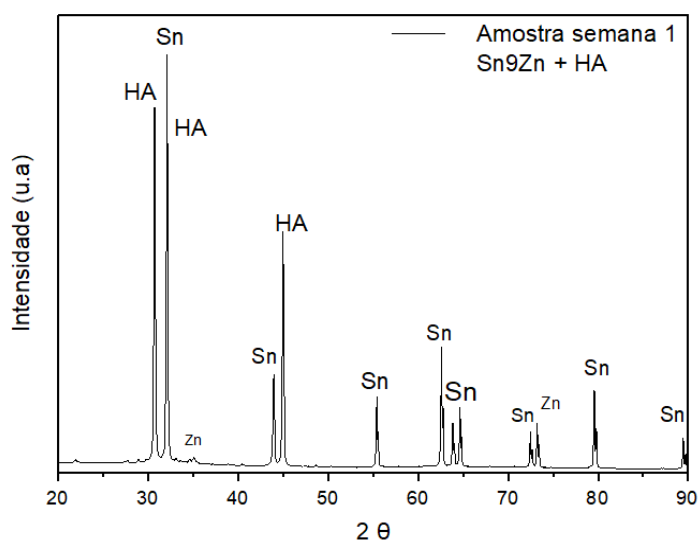
Figura 18 - Amostra Sn-9Zn + HA (semana 4). (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região D



Fonte: Do autor

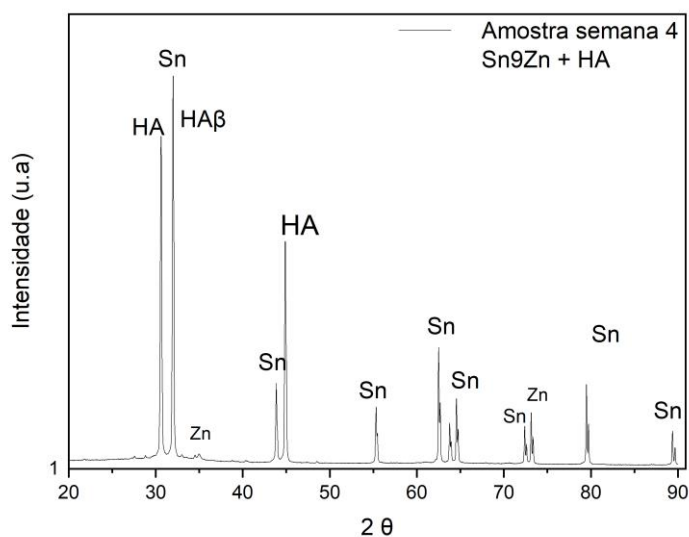
As Figuras 19 e 20 mostram os difratogramas de difração de raios X (DRX) para as amostras de Sn-9Zn + HA da semana 1 e semana 4.

Figura 19 - Difratoograma de difração de Raio X da amostra Sn-9Zn + HA (semana 1)



Fonte: Do autor

Figura 20 - Difratoograma de difração de Raio X da amostra Sn-9Zn + HA (semana 4)



Fonte: Do autor

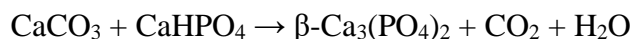
Através dos difratogramas de difração de raios X foi possível confirmar a presença de Sn e Zn, nos principais picos característicos em $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 45^\circ, 55^\circ$ e entre 60° e 90° , bem como a presença de hidroxiapatita, na primeira semana e não observou variação significativa após a quarta semana.

A Figura 20 apresentou o beta fosfato tricálcico (β -TCP), cuja fórmula química é $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, uma cerâmica de fosfato de cálcio (GOUVEIA, 2008; SANTOS et al. 2009).

Em estudos realizados por Magalhães Junior (2020) em ligas de Sn-9Zn também foi observado o beta fosfato tricálcico.

O β -TCP é a fase com maior probabilidade de resultados satisfatórios no desenvolvimento de implantes biocerâmicos dentre as três fases polimorfas do fosfato tricálcico (β , α e α'), pois possui melhor estabilidade química e resistência mecânica (COSTA, 2009; PEREIRA; SANTOS; FERNANDES, 2015; RYU et al., 2002; SANTOS et al. 2009;).

A fase β -TCP ocorre em altas temperaturas (superiores a 800°C), através da decomposição térmica de hidroxiapatita deficiente em cálcio, ou pode ser sintetizada pela interação no estado sólido de ortofosfato de cálcio acidificado, segundo a equação abaixo (PEREIRA; SANTOS; FERNANDES, 2015; SANTOS et al. 2009; ZAVAGLIA, 2011):



As amostras de Sn-9Zn não passaram por tratamento térmico, portanto o β -TCP foi sintetizado pela interação no estado sólido de ortofosfato de cálcio acidificado, devido aos compostos presentes na solução de SBF, durante o período de imersão.

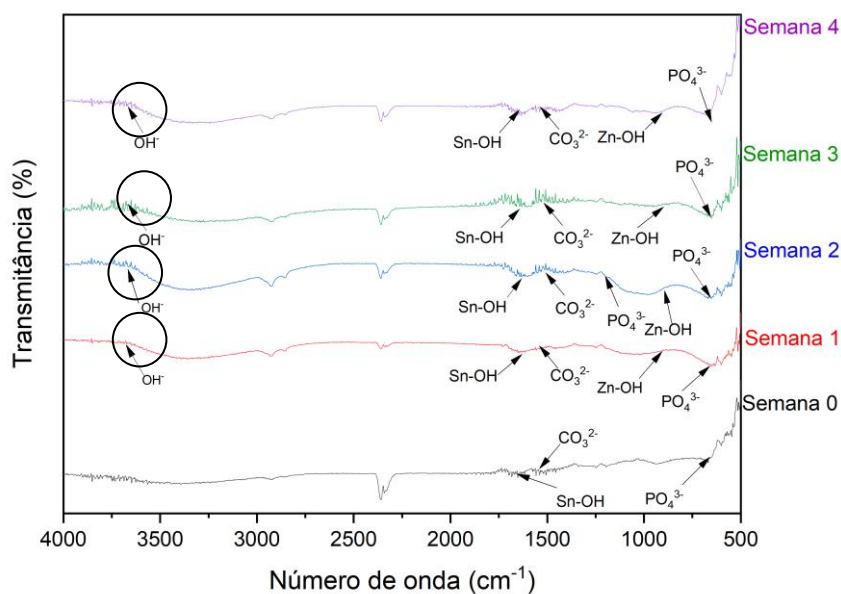
O beta fosfato tricálcico também pode ser usado em cimentos de fosfato de cálcio, materiais biocompatíveis com grandes aplicações na área biomédica (CHOW, 1991; DRIESSENS, 1997; PEREIRA; SANTOS; FERNANDES, 2015; SANTOS et al, 2009).

Estudos realizados em cimentos ósseos poliméricos e cerâmicos, comprovaram a influência da incorporação de fosfatos de cálcio (β -TCP) e hidroxiapatita (HA), pois melhoram a propriedade mecânica do biomaterial (PEREIRA; SANTOS; FERNANDES, 2015; SANTOS et al, 2009;).

A estrutura cristalográfica do β -tricálcio fosfato também foi observada por Gopal e Calvo em 1972 no mineral Whitlockite ($\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$) e posteriormente estudada em detalhes por Dickens e colaboradores em 1974 (LIMA, 2015)

A presença do recobrimento com hidroxiapatita também foi confirmada pela técnica por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de Sn-9Zn + HA da semana 1 a 4 como mostram os espectros na Figura 21. Foi realizado um FTIR na amostra recoberta pelo método biomimético (HA), antes do ensaio de bioatividade e foi chamado de semana 0 (zero), usada como referência.

Figura 21 - Espectro de infravermelho de ensaio de bioatividade para a amostra Sn-9Zn + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



Fonte: Do autor

Os espectros das análises de FTIR mostram as bandas de vibração e estiramento do material, a partir desses dados é possível observar a evolução das bandas características da hidroxiapatita semana a semana, e visualizar a evolução dos ensaios de bioatividade. Observou-se as bandas referente as ligações do grupo CO_3^{2-} próximas à 1500 cm^{-1} e grupo fosfato em 563 cm^{-1} . A banda de 3670 cm^{-1} indica estiramento de O-H, e as bandas de vibração de Sn-OH (1620 cm^{-1}) e Zn-OH (900 cm^{-1}) também foram observadas.

Segundo a Tabela 6, a existência de apatitas no material está ligada à presença de bandas de absorção referentes à vibração dos grupos fosfato (PO_4^{3-}), carbonato (CO_2^{3-}) e estiramento (O-H).

Foi observado um aumento da intensidade das bandas de carbonato e fosfato até a terceira semana, depois ocorreu a estabilização das bandas, pois atingiu o crescimento máximo da hidroxiapatita sobre o substrato metálico. As bandas com maior intensidade é a de fosfato e carbonato, comparando a primeira e quarta semana. Dessa forma, pode-se dizer que ocorreu crescimento de camadas de apatitas ao longo das semanas.

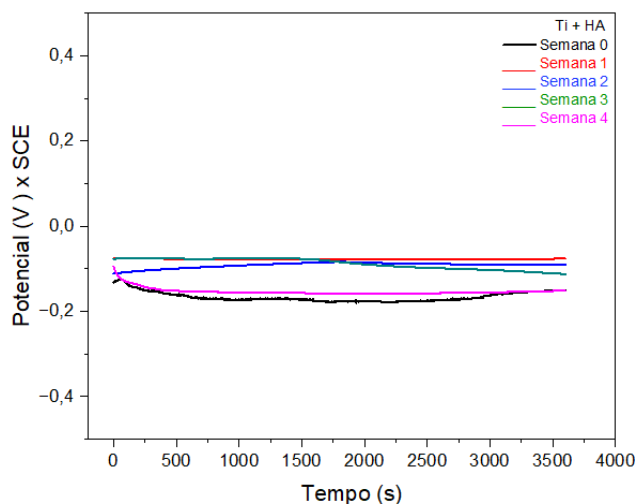
4.2 Ensaio de Corrosão

4.2.1 Amostras Ti c.p.

As curvas obtidas no ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de Ti + HA nas condições: semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4, estão representadas na Figura 22, e os respectivos potenciais de corrosão, a partir dessas curvas, estão apresentados na Tabela 11. Os ensaios foram realizados em solução eletrolítica de 1,5 SBF, a temperatura de 36,5°C e com pH na faixa de 7,4.

A análise de OCP é baseada no comportamento das curvas, ou seja, o aumento de potencial na direção positiva indica a formação de uma camada passiva, enquanto um potencial constante indica que uma camada passiva que se mantém intacta e protetora, e uma diminuição de potencial indica a dissolução da camada passiva (FERREIRA,2020; ELIAZ, 2019b).

Figura 22 - Curvas de OCP para as amostras de Ti + HA para as condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



Fonte: Do autor

Tabela 11 - Potencial de corrosão obtidos no ensaio de OCP para as amostras Ti + HA

Condições	Potencial de corrosão (V)
semana 0	-0,150 ± 0,021
semana 1	-0,104 ± 0,039
semana 2	-0,106 ± 0,038
semana 3	-0,162 ± 0,046
semana 4	-0,163 ± 0,009

Fonte: Do autor

Nas condições observa-se que as curvas obtidas no ensaio de OCP apresentam comportamento linear e semelhantes, indicando a tendência de estabilização da camada de hidroxiapatita e também sugere que estes recobrimentos estão aderentes a superfície do Ti c.p.

A Figura 22 mostra as curvas de potencial de circuito aberto, com valores de potencial de corrosão (E_{corr}) conforme Tabela 11. Observa-se um comportamento constante e linear do potencial em função do tempo, indicando uma tendência de estabilização do filme passivo formada, com característica protetora eficaz na prevenção de fenômenos corrosivos em substratos metálicos para aplicações ortopédicas (ELIAZ, GILEARDI 2018; POPOV, 2015; SOUSA et al. 2018)

Ensaio de circuito aberto realizados por Sousa et al. (2018) para a amostra de Ti c.p. sem revestimento demonstrou uma pequena variação no sentido positivo do potencial, indicando a formação de uma camada superficial passiva de óxido de titânio, apresentando um potencial de corrosão para Ti c.p. de aproximadamente -400mV , inferiores aos obtidos para as condições com revestimento, sugerindo que o revestimento conferiu maior resistência ao processo corrosivo.

A análise quantitativa do processo corrosivo, foi realizada através da curva de polarização de potencial *versus* da densidade de corrente, utilizando o método de extrapolação de Tafel, que consiste em se traçar tangentes às regiões anódica e catódica, gerando um par de valores coordenados, correspondentes ao valor da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e do potencial de corrosão (E_{corr}).

No instante em que a densidade de corrente se torna praticamente constante em relação ao aumento do potencial, obtém-se o parâmetro de densidade de corrente de passivação (I_{pass}), é o indicativo do início da passivação.

A partir do momento no qual há variação na densidade de corrente e estabilização do potencial aplicado, obtém-se o parâmetro potencial de pite (E_{pite}), que é obtido traçando tangentes às regiões passiva e trans passiva (ELIAZ, 2019b).

As curvas de polarização linear para as amostras estão ilustradas na Figura 23 e os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas estão apresentados na Tabela 12.

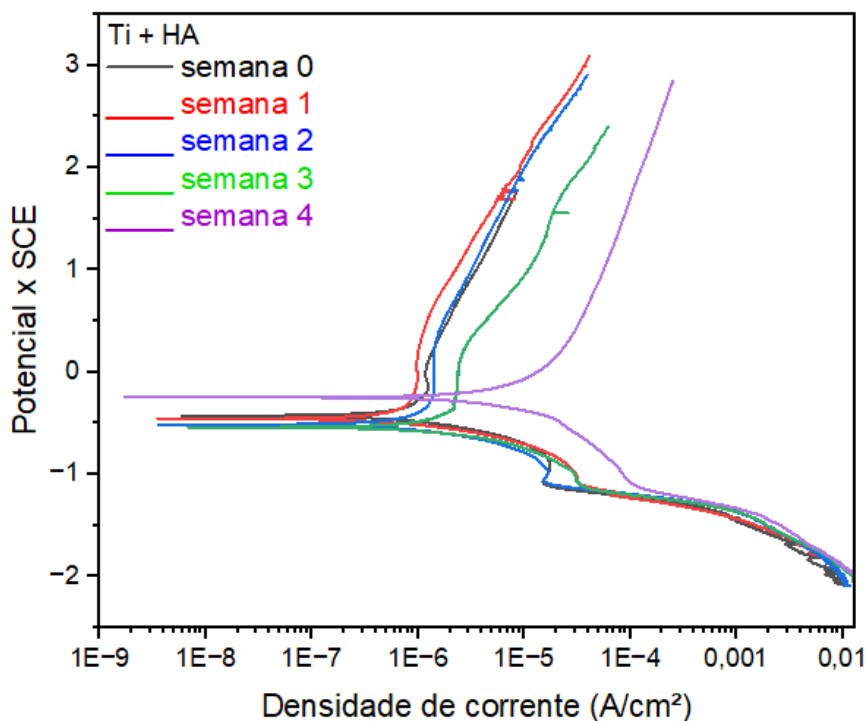
Os valores de densidade de corrente, inicialmente diminuem com o aumento do potencial durante a polarização catódica até atingir o menor valor, e então começa a aumentar novamente durante a polarização anódica. Pode-se observar que a densidade de corrente aumenta acentuadamente com um ligeiro aumento no potencial anódico.

Nota-se que as curvas de polarização para as amostras nas semanas 1, 2 e 3, possuem comportamento similares e em todas não se observa uma região nítida de passivação numa larga faixa de potencial. Foi observado um pequeno patamar de densidade de corrente numa estreita faixa de potencial (-0,352 a -0,138 mV), mas em seguida a densidade de corrente aumenta.

Para a amostra da semana 4 foi observado uma região de passivação ($I_{pass} = 3,501 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) numa larga faixa de potencial, com ausência de aumento brusco de densidade de corrente, isso mostra que não ocorreu formação de pite na superfície e os óxidos presente na superfície são estáveis.

Observa-se também que as curvas de densidade de corrente em função do potencial para as semanas 1, 2, 3 e 4, na região anódica, se deslocam para valores maiores de densidade de corrente, ao longo das semanas (isso significa que a superfície das amostras com o passar das semanas se torna mais suscetíveis à corrosão).

Figura 23 - Curvas de polarização linear para as amostras de Ti + HA, para as condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



Fonte: Do autor

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos para as amostras de Ti + HA, para as condições: semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4. E em meio 1,5SBF, a 36,5 °C e pH 7,4

Condição	E corr (V)	I corr (A/cm ²)	I pass (A/cm ²)
semana 0	-0,389± 0,053	1,896 x 10 ⁻⁶ ± 0,107 x 10 ⁻⁶	*1,109 x 10 ⁻⁶ ± 0,107 x 10 ⁻⁶
semana 1	-0,403± 0,118	1,914 x 10 ⁻⁷ ± 0,828 x 10 ⁻⁷	*1,065 x 10 ⁻⁶ ± 0,107 x 10 ⁻⁶
semana 2	-0,455 ± 0,049	1,725 x 10 ⁻⁷ ± 0,350 x 10 ⁻⁷	*1,134 x 10 ⁻⁶ ± 0,206 x 10 ⁻⁶
semana 3	-0,379± 0,106	3,616 x 10 ⁻⁷ ± 0,916 x 10 ⁻⁷	*3,415 x 10 ⁻⁶ ± 1,117 x 10 ⁻⁶
semana 4	-0,325 ± 0,044	7,499 x 10 ⁻⁷ ± 1,584 x 10 ⁻⁷	*3,501x 10 ⁻⁵ ± 1,938 x 10 ⁻⁵

*numa estreita faixa de potencial

Fonte: Do autor

Os valores de E_{corr} para as condições, indicam que a presença de HA aumenta a resistência à corrosão do material. Além disso, observa-se a presença definida de uma região passiva. Esse comportamento corrobora o observado pela curva de OCP.

Os valores de E_{corr} e I_{corr} foram obtidos por extrapolação de Tafel, e apresentados na Tabela 12. E a amostra da condição da semana 4 apresentou o maior potencial de corrosão (E_{corr}= -0,325V), comparado as demais semanas, sendo um indicativo que o início da corrosão é retardado com a formação das espessas camadas de HA, formada ao longo das semanas. Porém, os valores de densidade de corrente anódica (para a semana 4) aumentam mais acentuadamente, o que indica que a dissolução é maior que nas semanas 1,2 e 3 e conseqüentemente, levará mais tempo para uma possível passivação.

Foi avaliado a morfologia superficial da amostra da semana 4, por MEV, após o ensaio de corrosão por polarização, conforme mostra a Figura 24a. Observa-se que a HA manteve a morfologia globular, apreciável no processo ósseo integrativo e ocorreu a formação de três camadas sobrepostas de HA. Também foi realizada microanálise semiquantitativa por EDS, na região E (Figura 24b), e observou-se a composição (in at%) de C (13,86), O (51,46), Mg (1,37), P (11,57), Ca (19,04) e Ti (1,56), apresentada na Tabela 13. Verificou-se uma redução do teor de C e o aumento do teor dos elementos O e Ti, quando comparado com a microanálise semiquantitativa por EDS, antes do ensaio de corrosão (composição em at% de C=34.26; O=39.47; Mg=2.15; P=7.47; Ca= 11.67 e Ti=0.17)

Avaliando o comportamento das curvas de polarização após o ensaio de corrosão, sugere-se que a solução de SBF consegue ultrapassar a barreira do

recobrimento nas amostras da semana 4, entrando em contato com o substrato metálico, o que justifica a rápida evolução dos potenciais (após o E_{corr}) em densidades de corrente mais elevadas do que para as outras semanas.

Observa-se também pela microanálise por EDS o aumento da presença de Ca e P e O, após ensaio de corrosão, demonstrando que ocorreu a incorporação desses elementos. Isso ocorre, pelo fato dos íons presentes no eletrólito (SBF), tais como Ca^{2+} e PO_4^{3-} , serem facilmente adsorvidos pelo óxido, sendo que a formação de pontes de OH^- altamente polarizadas na superfície do Ti favorecem a substituição catiônica. E o fósforo contido na camada de óxido pode ocorrer na forma de HPO_4^- , PO_4 e PO_3^{3-} (FERREIRA et. al. 2022)

O aumento do teor do oxigênio e do titânio, após o ensaio de corrosão na semana 4 podem promover a formação de óxidos de titânio que retardam o início da corrosão, o que justifica apresentar o maior potencial de corrosão ($E_{corr} = -0,3256V$), em relação as demais semanas.

A formação do CaP é a adsorção preferencial de íons fosfato, a incorporação de P e Ca em um filme de óxido anódico que fornecerá uma base composicional para a formação de CaP, que são fases inorgânicas primárias de tecidos duros com propriedades osteo indutivas em fluidos fisiológicos (RADOVANOVIĆ et. al 2020; SIMKA et. al 2009)

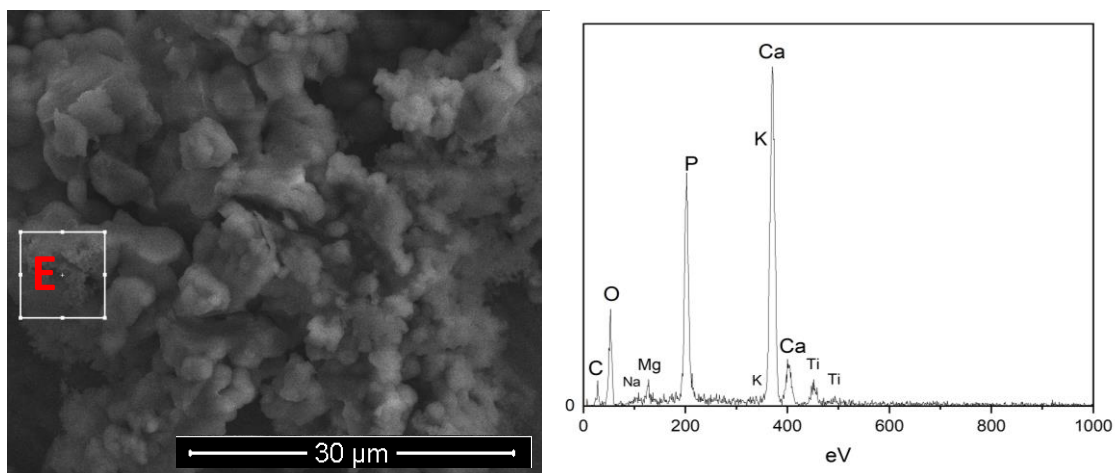
A presença dos íons Ca^{2+} e excesso de OH^- , presentes na solução de SBF, permitirá a transformação de íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} em HA, e diversos são os CaP comercialmente aplicáveis na substituição óssea.

Pode-se usar a razão molar Ca/P como um parâmetro, variando entre 0,5 a 2 (DOROZHKIN, 2011; GLAZOV et. al 2021).

A apatita biogênica do tecido ósseo tem razão molar Ca/P entre 1,33–1,77 (GLAZOV et. al. 2021; RADOVANOVIĆ et. al. 2020), intervalo que se deve à incorporação de íons adicionais, os desvios da estequiometria são típicos não apenas para apatitas naturais, mas também para CaP apatíticos sintéticos.

Avaliando a razão molar Ca/P, antes e após o ensaio de corrosão para a semana 4, obteve-se uma relação de 1,56 e 1,65, respectivamente. Uma vez que a razão estequiométrica Ca/P na hidroxiapatita é em torno de 1,67 (SINGH et. al 2021; GLAZOV et. al 2021), sugere-se que após o ensaio de corrosão houve a presença de HA, sugerindo o favorecimento do processo ósseo integrativo.

Figura 24 - Amostra Ti + HA, semana 4, após ensaio de corrosão por polarização (a) Micrografia obtida por MEV e (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região E



(a)

(b)

Fonte: Do autor

Tabela 13 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Ti c.p. + HA

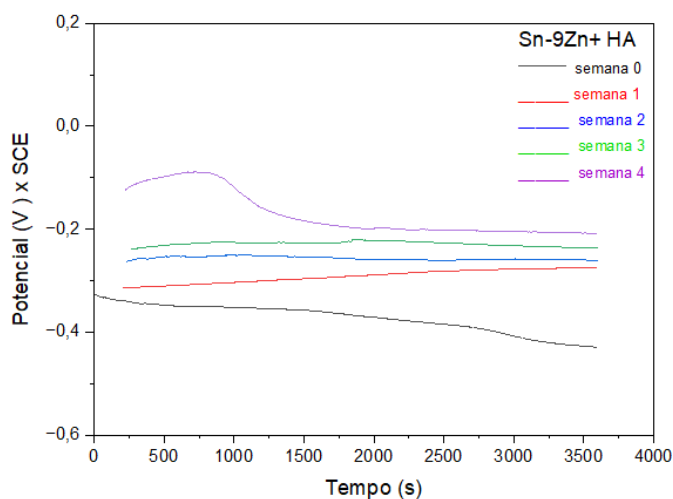
Região A	Ti c.p. + HA	
	Semana 4	
Elemento	% massa	%atômica
Carbono	7,40	13,86
Oxigênio	36,61	51,46
Sódio	0,94	0,92
Magnésio	1,49	1,37
Fósforo	15,94	11,57
Potássio	0,37	0,21
Cálcio	33,93	19,04
Titânio	3,32	1,56

Fonte: Do autor

4.2.2 Amostras Sn-9Zn

As curvas obtidas no ensaio de OCP para as amostras de Sn-9Zn + HA nas condições: semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4, estão representadas na Figura 25, e os respectivos potenciais de corrosão obtidos a partir dessas curvas estão apresentados na Tabela 14.

Figura 25 - Curvas de OCP para Sn-9Zn + HA nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



Fonte: Do autor

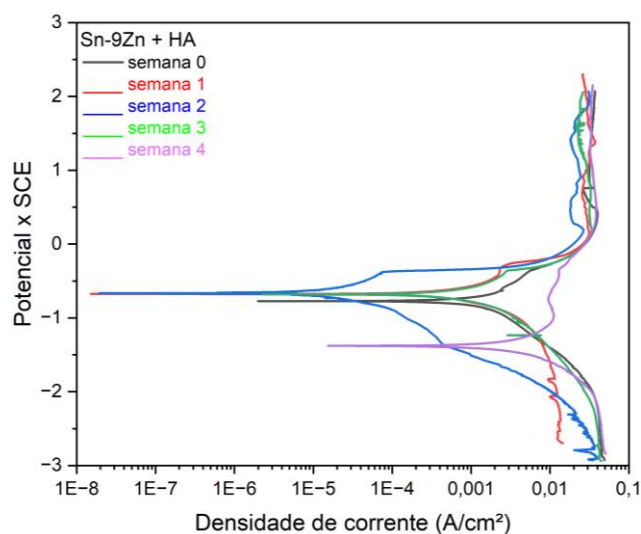
Nas condições observa-se que as curvas obtidas no ensaio de OCP apresentaram comportamento linear a partir de 1250 s, indicando a tendência de estabilização da camada de hidroxiapatita. Porém, na quarta semana observa-se que ocorreu um decaimento do potencial com o tempo, em torno de 774,661 s, e depois estabilizou o potencial em função do tempo, isso pode ser decorrente do rompimento da camada de hidroxiapatita que permeava o substrato.

Tabela 14 - Potencial de corrosão obtidos no ensaio de OCP para as amostras Sn-9Zn + HA

Condições	Potencial de corrosão (V)
semana 0	$-0,348 \pm 0,002$
semana 1	$-0,278 \pm 0,040$
semana 2	$-0,426 \pm 0,004$
semana 3	$-0,394 \pm 0,049$
semana 4	$-0,363 \pm 0,020$

Fonte: Do autor

Figura 26 - Ensaio de corrosão por polarização nas amostras de Sn-9Zn + HA, nas condições: semana 0, semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4



Fonte: Do autor

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para as amostras de Sn-9Zn + HA, nas condições: semana 1, semana 2, semana 3 e semana 4

Condição	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{pass} (A/cm ²)
semana 0	$-0,792 \pm 0,015$	$2,769 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	$0,039 \pm 0,003$
semana 1	$-0,736 \pm 0,126$	$1,124 \times 10^{-4} \pm 0,94810^{-4}$	$0,029 \pm 0,002$
semana 2	$-0,596 \pm 0,069$	$6,533 \times 10^{-5} \pm 0,859 \times 10^{-5}$	$0,027 \pm 0,001$
semana 3	$-0,690 \pm 0,010$	$2,767 \times 10^{-4} \pm 0,359 \times 10^{-4}$	$0,021 \pm 0,013$
semana 4	$-1,190 \pm 0,249$	$7,443 \times 10^{-4} \pm 2,955 \times 10^{-4}$	$0,036 \pm 0,002$

Fonte: Do autor

A Figura 26 apresenta as curvas de polarização linear, onde observa-se uma pequena região de passivação em uma larga faixa de potencial nas condições semana 0, 1, 2 e 3.

Os valores de E_{corr} e I_{corr} foram obtidos por extrapolação de Tafel assim como foi realizado nas amostras de titânio, e apresentados na Tabela 15. A amostra da condição da semana 4 apresentou o menor potencial de corrosão ($E_{corr} = -1,190V$) como apresentado na Tabela 15 e na Figura 26, comparado as demais semanas. Isso ocorreu devido aos ângulos que se formaram na microestrutura da apatita, o que causa a formação de sítios ativos e acelera a corrosão do material.

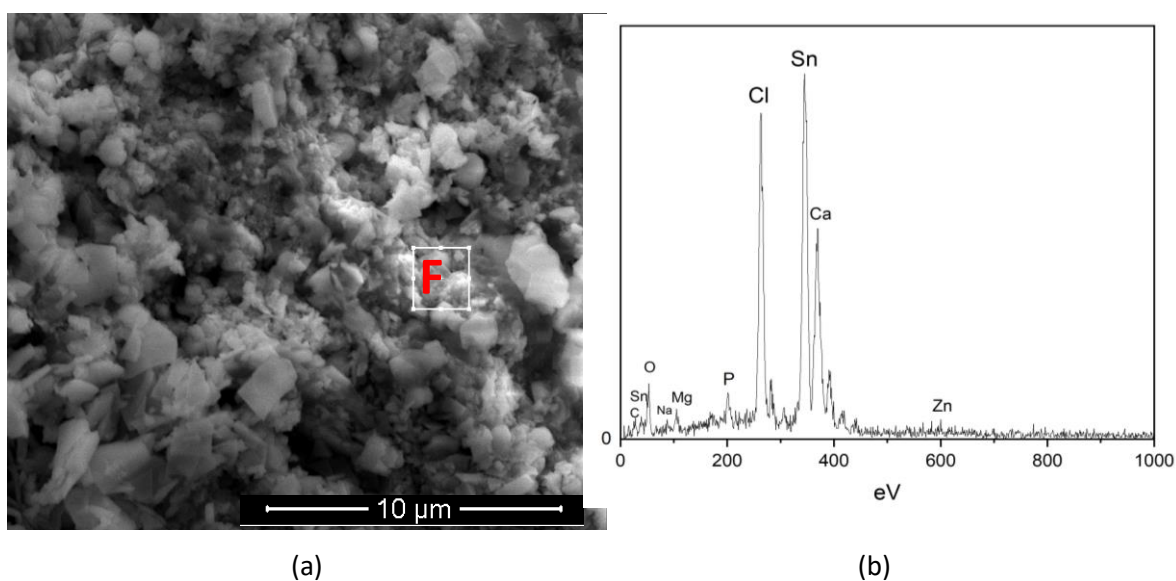
Foi avaliado a morfologia da superficial da amostra da semana 4, após o ensaio de corrosão por MEV e EDS, como apresentado na Figura 27 e Tabela 16.

Observa-se que a HA manteve em alguns pontos a morfologia globular, apreciável no processo ósseo integrativo, mas também apresentou uma morfologia no formato de cristais. Foi realizada microanálise semiquantitativa por EDS, na região F (Figura 27), após o ensaio de corrosão e observou-se a composição (in at%) de C (14,38), O (30,38), Na (4,07), Mg (0,00) P (2,24), Cl (20,11), Sn (24,9), Ca (2,95) e Zn (0,97).

Quando comparado com a microanálise semiquantitativa por EDS, antes do ensaio de corrosão (composição em at% de C=9,63; O=22,63; Na=2,34; Mg=2,34; P=1,94; Cl=0,85; Sn=55,93; Ca= 4,75 e Zn=1,92), observa-se uma redução do teor de Mg, Sn, Ca e o aumento do teor dos elementos C, O, Na, P e principalmente Cl, elemento presente na solução de SBF, que precipitou em forma de cristais na superfície da amostra após a corrosão.

O aumento da presença de P e O, após ensaio de corrosão, demonstra que ocorreu a incorporação desses elementos. Isso ocorre, pelo fato dos íons presentes no eletrólito (SBF), como PO_4^{3-} , ser facilmente adsorvidos pelo óxido. E o fósforo contido na camada de óxido pode ocorrer na forma de HPO_4^- , PO_4 e PO^{3-} (FERREIRA et. al. 2022)

Figura 27 - Amostra Sn-9Zn + HA, semana 4, após ensaio de corrosão por polarização, (a) Micrografia obtida por MEV; (b) Espectro obtido por microanálise por EDS na região F.



Fonte: Do autor

Tabela 16 - Microanálise semiquantitativa por EDS de Sn-9Zn + HA

Região A	Sn-9Zn + HA	
	Semana 4	
Elemento	% massa	%atômica
Carbono	3,70	14,38
Oxigênio	10,40	30,38
Sódio	2,01	4,07
Magnésio	0,00	0,00
Fósforo	1,49	2,24
Cloro	15,26	20,11
Estanho	63,26	24,9
Cálcio	2,53	2,95
Zinco	1,36	0,97

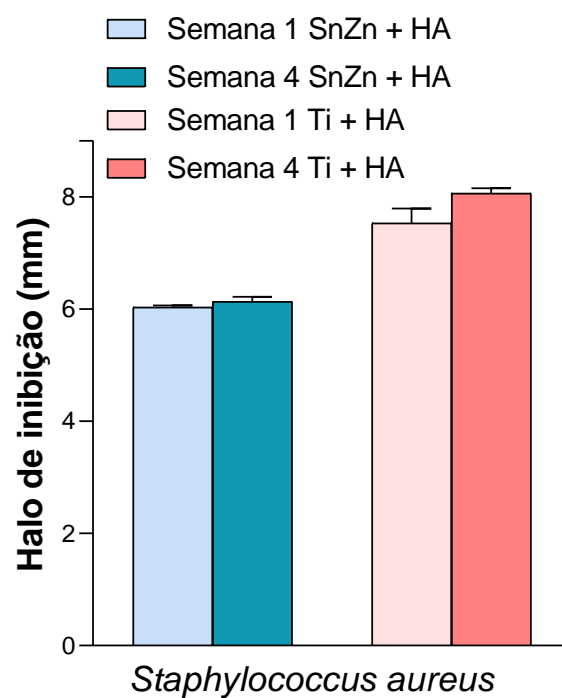
Fonte: Do autor

4.3 Ensaio Microbiológico

Os resultados obtidos por meio do teste de disco-difusão para as condições estudadas estão apresentados nas Figuras 28 e 29 e na Tabela 17.

Observou-se que as amostras de Sn-9Zn + HA e Ti + HA, apresentaram um pequeno aumento nos halos de inibição (mm) em relação as amostras de controle (semana 1), sendo maior para Ti + HA. Isso ocorreu devido as camadas de apatita que se depositaram na superfície do substrato metálico durante o tempo de imersão em SBF, o que protegeu mais as amostras de Ti c.p do que as amostras de Sn-9Zn.

Isso indica que se as amostras estudadas forem implantadas, apresentariam menor chance de infecções, devido à diminuição da viabilidade bacteriana.

Figura 28 - Zona de inibição das condições para a cepa de *S. aureus* (Teste de disco-difusão)

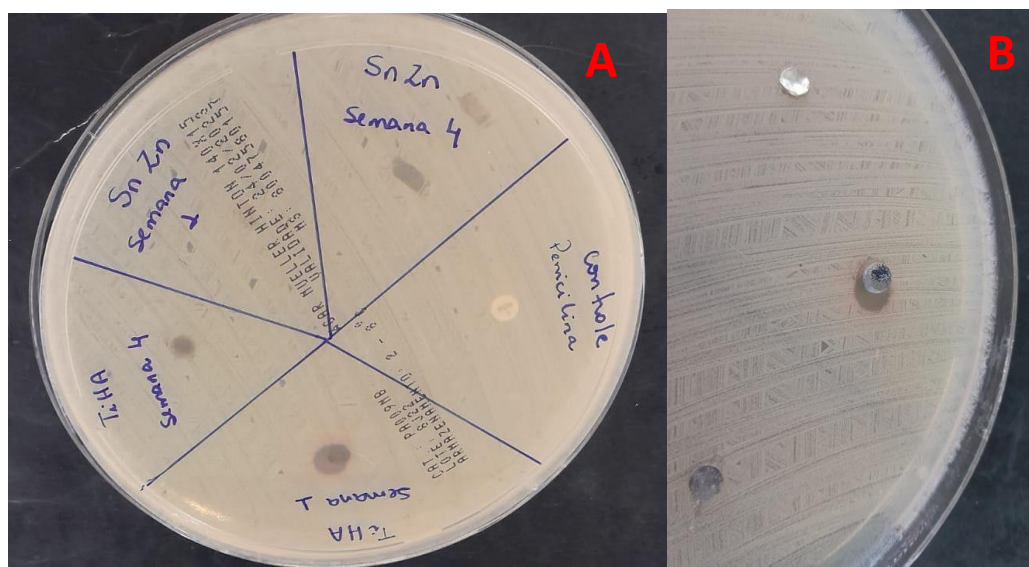
Fonte: Do autor

Tabela 17 - Zona de inibição das condições Sn-9Zn + HA e Ti + HA para a cepa de *S. aureus* em (Teste de disco-difusão)

Condição	Zona Inibição (mm ²)	
	Sn-9Zn + HA	Ti + HA
semana 1	6,033 ± 0,047	7,533 ± 0,368
semana 4	6,133 ± 0,124	8,066 ± 0,124

Fonte: Do autor

Figura 29 - Resultado do ensaio de halo de inibição (a) Sn-9Zn + HA e Ti + HA da semana 1 e semana 4
(b) Ti + HA semana 1 e semana 4



Fonte: Do autor

A zona de inibição das amostras observadas na semana 4, apresentaram aumento em relação à semana 1, devido a camada de hidroxiapatita que protegeu o material da atividade microbiana. A camada na semana 4 para as amostras apresentou uma maior homogeneidade devido ao tempo de imersão em SBF.

5. CONCLUSÃO

Concluiu-se através da caracterização microestrutural, que o método biomimético utilizado no recobrimento das amostras de Ti c.p. e Sn-9Zn, promoveu a formação da camada de hidroxiapatita.

Observou-se também, que ao final das quatro semanas do ensaio de bioatividade, ocorreu o crescimento e o desenvolvimento de camadas de apatitas com estrutura globular apreciável para o processo ósseo integrativo na superfície das amostras (Ti c.p. e Sn-9Zn). Desta forma, o sistema proposto apresenta características favoráveis para aplicação em implantes médicos.

Os resultados apresentados nas curvas de polarização, indicaram que o recobrimento proposto, na condição semana 4, deixou o substrato metálico mais resistente ao processo corrosivo em SBF, apresentando maior potencial de corrosão para o Ti c.p ($E_{corr} = -0,325V$), e menor para Sn-9Zn ($E_{corr} = -1,190V$). Portanto, o recobrimento biomimético de HA demonstrou maior eficiência na proteção das amostras de Ti c. p.

Nos ensaios microbiológicos as amostras (Sn-9Zn e Ti c.p), apresentaram um pequeno aumento nos halos de inibição, sendo maior para Ti c.p. Isso indica que as amostras quando implantadas, apresentam menor chance de infecções, devido à diminuição da viabilidade bacteriana, ou seja, a cepa *S. aureus* é considerada sensível ao antibiótico.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realização de pré-calcinação na superfície dos substratos;
- b) Promover a incorporação de bactericida no recobrimento da hidroxiapatita;
- c) Utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- d) Realizar teste de adesão na superfície do recobrimento;
- e) Realizar microscopia eletrônica de transmissão (MET) no recobrimento;
- f) Realizar ensaio de biofilme, viabilidade bacteriana e ensaios *in vivo*.

REFERÊNCIAS

ABE, Y. *et al.* Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **J. Mater. Sci.:Mat.Med.** n.1, p.-536-540, 1990.

ALMEIDA, S. T.; VALENTIM, A. L.; DIEFENBACH, N. Lian Gong como prática fisioterápica preventiva do envelhecimento. **Estudos interdisciplinares do Envelhecimento**, Porto Alegre, v.6, n.1, p.103-110, 2004.

ANDIA, Denise Carleto *et al.* Tecido ósseo: aspectos morfológicos e histofisiológicos. **Revista de Odontologia da Unesp**, Araraquara - SP, v. 2, n. 35, p. 191-198, 2006.

APARECIDA, A. H. **Recobrimento de Apatitas Empregando-se o Método Biomimético**: Estudo da Influência dos Íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na Formação de Hidroxiapatita. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BALOUIRI, M.; SADIKI, M.; IBNSOUDA, S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 6, n. 2, p. 71–79, 2016.

BAUER, José Roberto de Oliveira. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BELIAEV, D. V. **A Handbook of the Metallurgy of Tin**. [s.l.] Macmillan, 1963.

BEZERRA, Everton de Oliveira Teotônio *et al.* Avaliação de não conformidade de próteses de quadril fabricadas com ligas de titânio e aço inox. **Revista Matéria**, Campina Grande, Pb, v. 22, n. 01, p. 1-11, dez. 2016.

BONA, E. A. M. D. *et al.* Comparação de métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração inibitória mínima (cim) de extratos vegetais aquosos e etanólicos. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 81, n. 3, p. 218–225, 2014.

BORELLI, Vanessa; MEDEIROS, Fabiana; MAIA, Midierison; MEDEIROS, Ricardo; HIGA, Olga Zazuco. **BIOCOMPATIBILIDADE DE BIOMATERIAIS: ESTUDO**

EXPLORATÓRIO SOBRE A APLICAÇÃO DA NORMA ISO 10.993. In: COLAOB, 6., 2009, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Colaob, 2009. p. 1-12.

BRAGA, Francisco José Correa. **Materiais aplicados na medicina e odontologia**. São Paulo: Artliber, 2015.

BRONZINO, J. D.; PETERSON, D. R. **The Biomedical Engineering Handbook**. 4 ed.; Florida: CRC Press, 2015.

CALLISTER, W.D. Jr.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**; 8. ed., LTC, 2012.

CERANEWS. Alemanha: Springer-Verlag Gmbh, v. 1, 2016.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29-38, 2009.

CHOFI, Milton *et al.* Prótese Metal/Metal: Uma tendência? **Revista Bras Ortop**, São Paulo, v. 32, n. 10, p. 760-766, out. 1997.

CHOW, L. C.; Development of self-setting calcium phosphate cements. *J. Ceram. Soc. Jap.*, v. 99 (10), p. 954-964, 1991.

DIAS, V. M.; MAIA FILHO, A.L.M.; SOLVA, G.; SOUSA, E.; CARDOSO, K. R. **Recobrimento de hidroxiapatita em aços inoxidáveis austeníticos pelo método biomimético**. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil, p. 4589 – 4596, 2010.

DRIESSENS, F. C. M; FERNANDEZ, E.; GINEBRA, M. P.; BOLTONG, M. G.; PLANELL, J. A.; Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements. *Anal. Quim. Int. Ed.*, v. 93, p. S38-S43, 1997.

DOROZHKIN S.V., Calcium Orthophosphates, *Biomatter*, 2011, 1, p 121– 164

ELIAS, Carlos Nelson; FERNANDES, Daniel Jogaib; MACHADO, Vagner de Oliveira; ALMEIDA, Ana Caroline Crema de; CARVALHO, Paulo Sérgio Perri de. COMPARAÇÃO ENTRE OS IMPLANTES DENTÁRIOS E IMPLANTES ORTOPÉDICOS. **Caderno Científi Co [Implante]**, Rio de Janeiro, p. 817-826, jul. 2017.

ELIAZ, N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 407, 2019a.

ELIAZ, N.; GILEADI, E. **Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2019b.

ERAKOVIĆ, S. et al. Corrosion Stability and Bioactivity in Simulated Body Fluid of Silver/Hydroxyapatite and Silver/Hydroxyapatite/Lignin Coatings on Titanium Obtained by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 6, p. 1633–1643, 2013.

FATICHI, Alberto Zanesco. **Caracterização de ligas de Ti-35Nb-xZr com superfícies nanotubulares para aplicações biomédicas**. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - Unicamp, Campinas, 2017.

FERREIRA, C. C. et al. Improvement of Titanium Corrosion Resistance by Coating with Poly-Caprolactone and Poly-Caprolactone/Titanium Dioxide: Potential Application in Heart Valves. **Materials Research**, v. 20, suppl 1, p. 126–133, 2018.

FERREIRA, Carolina Cruz; SOUSA, Lucíola Lucena de; BARBOZA, Carla Sérgio; MARQUES, Rodrigo Fernando Costa; MARIANO, Neide Aparecida. Modifications in the Surface of Titanium Substrate and the Incorporation of an Essential Oil for Biomaterial Application. **Journal Of Materials Engineering And Performance**. Jkkkkk, p. 1-11. nov. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-022-07603-9>. Acesso em: 10 jan. 2023.

FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B.; OLIVEIRA, N. DE. Os Alótropos do Estanho **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA** Atualidades em Química. v. 34, n. 3, p. 124–130, 2012.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987.

FORT WAYNE METALS. **Order titanium from the experts**. 2000. Disponível em: <https://fwmetals.com.br/materials/titanium/cp-titanium/>. Acesso em: 10 jun. 2020.

GARCIA, Leonardo Richeli. **Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**. 2008. 148 f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GIL, F.J.; PLANELL, J.A.. **Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones**. 1993. Curso de Ingeniería Metalúrgica, Dpto. de Ciencia de Los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 1993.

GILBERT, J. L.; MALI, S. **Medical implant corrosion: Electrochemistry at metallic biomaterial surfaces**. In: ELIAZ, N. Degradation of Implant Materials. New York: Springer, 2012. cap. 1, p. 1–28.

GLAZOV I.E. et al., Effect of Platelet-Poor Plasma Additive on the Formation of Biocompatible Calcium Phosphates, *Mater. Today Commun.*, 2021, 27, p 102224

GOUVEIA, D. S.; Obtenção de Pós Nanométricos de Hidroxiapatita Sintetizados com Magnésio Utilizando Ultra-Som. Tese (Doutorado em Pesquisas Energéticas e Nucleares) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

IVANOVA, E. P.; BAZAKA, K.; CRAWFORD, R. J. **New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

ISO/TR 10993-19, Biological evaluation of medical devices — Part 19: Physico-chemical, morphological and topographical characterization of materials

JIANG, J. et al. Oxidation behavior of Sn-Zn solders under hightemperature and high-humidity conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1–2, p. 244–251, 2008.

JING, Y. et al. Effects of 0.1 wt% Ni addition and rapid solidification process on Sn-9Zn solder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 12, p. 4868–4872, 2013.

JUDAS, Fernando *et al.* **Estrutura e dinâmica do tecido ósseo**. Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra (Coimbra, Portugal): Clínica Universitária de Ortopedia, Huc, 2012. Color

KNÖRICH, C. G.; COUTO, A.A. Caracterização microestrutural e mecânica do titânio puro e da liga ti-6al-4v utilizada em aplicações biomédicas. **Cbecimat (Xvi Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto Alegre - Rs, p. 1-15, 28 nov. 2004

KOKUBO, T. **Bioceramics and their clinical applications**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2008.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. Simulated Body Fluid (SBF) as a Standard Tool to Test the Bioactivity of Implants. In: BÄUERLEIN, E. (Org.). **Handbook of Biomineralization**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, cap. 7, p.97–109.

KOKUBO, T.; YAMAGUCHI, S. Novel bioactive materials developed by simulated body fluid evaluation: Surface-modified Ti metal and its alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 44, p. 16–30, 2016.

LANDUCI, Michel Cinto. **CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BIOMATERIAIS METÁLICOS**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2016.

LIMA, Thiago Augustus Remacre Munareto. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO MESO E MACROPOROSOS PARA SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS**. 2015. 155 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Se, Brasil, 2015.

LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C.; ESTEVES, A. A. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ obtidas a partir do processo sol-gel. **Revista FOCO**. v.6, n.8, p.55-72, 2015.

LOVE, B. **Biomaterials: a systems approach to engineering concepts**. Cambridge: Academic Press, 2017.

M.B. Radovanović, Ž.Z. Tasić, A.T. Simonović, M.B. Petrović Mihajlović, and M.M. Antonijević, Corrosion Behavior of Titanium in Simulated Body Solutions with the Addition of Biomolecules, *ACS Omega*, 2020, 5, p 12768–12776

MACHADO, A. M. O.; GALES, A. C. **Interpretação de dados microbiológicos**. 2008. Disponível em: <

http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controle/rede_rm/cursos/atm_racional/modulo2/objetivos.htm>. Acesso em: 29 out. 2022.

MAGALHÃES JÚNIOR, Hélio de. **ESTUDO DA APLICAÇÃO DAS LIGAS SN-ZN OBTIDAS POR MELT SPINNING PARA ENGENHARIA TECIDUAL**. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

MÉNDEZ, C.M. et al. Electrochemical behavior of Sn-Zn alloys with different grain structures in chloride-containing solutions. **Arabian Journal of Chemistry**. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.12.019. No prelo 2017.

MESQUITA, Pedro Manuel Vasconcelos. **Avaliação do comportamento de células osteoblásticas na presença de diferentes superfícies de implantes**. 2009. 316 f. Tese (Doutorado em Medicina Dentária) - Universidade do Porto, Porto, 2009.

MORAIS, Liliane Siqueira de *et al.* Liberação in vivo de íons metálicos por mini-implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 290-297, 15 set. 2006.

N. Singh, U. Batra, K. Kumar, and A. Mahapatro, Investigating TiO₂-HA-PCL Hybrid Coating as an Efficient Corrosion Resistant Barrier of ZM21 Mg Alloy, *J. Magnes. Alloy.*, 2021, 9, p 627-646

NAVARRO M, MICHIARDI A, CASTAÑO O, PLANELL J A. Biomateriais em ortopedia. **Journal of The Royal Society Interface**. 2008.

NASCIMENTO, Luciano. **Em 2018, houve 69 mil acidentes em rodovias federais: painel cnt registrou que 14 pessoas morreram por dia**. Painel CNT registrou que 14 pessoas morreram por dia. 2019. Disponível em: [https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-09/em-2018-houve-69-mil-acidentes-em-rodovias-federais-diz-pesquisa#:~:text=Em%202018%2C%20foram%20registrados%20nas,%2C%20lan%C3%A7ado%20hoje%20\(19\)](https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2019-09/em-2018-houve-69-mil-acidentes-em-rodovias-federais-diz-pesquisa#:~:text=Em%202018%2C%20foram%20registrados%20nas,%2C%20lan%C3%A7ado%20hoje%20(19)). Acesso em: 10 jun. 2020.

N. Eliaz and E. Gileadi, *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications*, 2nd ed. Wiley, Hoboken, 2018

OLIVEIRA, Luciana Soares de Andrade Freitas *et al.* Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, Bahia, v. 1, n. 9, p. 37-44, 2010

ONG, K. L.; LOVALD, S.; BLACK, J. **Corrosion and degradation**. In: ONG, K. L.; LOVALD, S.; BLACK, J. Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice. Florida: CRC Press, 2014. cap. 12, p. 281–316.

ORTHOINFO (org.). **Artroplastia total de quadril**. 2015. Disponível em: <https://orthoinfo.aaos.org/pt/treatment/artroplastia-total-de-quadril-total-hip-replacement/>. Acesso em: 10 jun. 2020.

ORÉFICE, R. L.; SILVA JUNIOR, P.E. Compósitos bioativos obtidos a partir da inserção de vidro bioativo em matriz de Poli(Metacrilato de Metila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 109-115, 2001.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves. Titânio. **Química Nova**, São Paulo, n. 23, p. 5-5, maio 2006.

PÉRILLAUD-DUBOIS, C. et al. Performance of rapid antimicrobial susceptibility testing by disk diffusion on MHR-SIR agar directly on urine specimens. **European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases**, v. 38, n. 1, p. 185–189, 2019.

PINTO, Gilberto Ribeiro Riguetti. **CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO COM ADIÇÃO DE Nb, Zr , Pd PARA FINALIDADES BIOMÉDICAS**. 2005. 72 f. Dissertação (Mestrado engenharia metalúrgica e de materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PIRES, Ana Luiza Resende; BIERHALZ, Andréa Cristiane Krause; MORAES, Ângela Maria. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, Campinas, v. 7, n. 38, p. 957-971, 29 maio 2015.

POUND, B. G. Corrosion behavior of metallic materials in biomedical applications. II. Stainless steels and Co-Cr alloys. **Corrosion Reviews**, v. 32, n. 1-2, p.21-41, 2014.

POPOV B.N., Basics of Corrosion Measurements. In Corrosion Engineering 181–237 (Elsevier, 2015). doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00005-7>

PRASAD, K. et al. Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 884, 2017.

RAMOS, C. R. Estanho na Amazônia: o apogeu e o caso da produção. **Novos Cadernos NAEA**, v. 6, n. 2, p. 39–60, 2003.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, 1998.

RENWICK, Sally. Engineering materials: design, properties and fabrication. Reino Unido: **Clanrye International**, 2018.

REN, G.; WILDING, I. J.; COLLINS, M. N. Alloying influences on low melt temperature SnZn and SnBi solder alloys for electronic interconnections. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 665, p. 251–260, 2016.

RICCI, V. P. **Caracterização do recobrimento biomimético de hidroxiapatita dopado com nitrato de prata recoberto com quitosana sobre substrato de titânio**. 2017. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais– Instituto de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

RIGO, E.C.S. et al.; Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. v.15, n.1-2, p.21-29, 1999.

ROBIN, A.; **Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution**, *Materials and Corrosion*, v. 59, n. 12, p. 929-933, 2008.

RODRIGUES, Luciano Brito. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, Bahia, v. 9, n. 2, p. 63-76, jul. 2013.

RODRIGUES, S. M. M. B. **Desenvolvimento de Novos Produtos em Estanho**. 2009. 1–148 f. Universidade do Porto. 2009.

ROHANOVÁ, D. et al. Assessment of in vitro testing approaches for bioactive inorganic materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p.53-59, 2016.

ROSA, Daniel Figueiredo Facioli. **Artroplastia total de joelho: prótese de joelho. Prótese de joelho.** 2017. Disponível em: <https://rsaude.com.br/joinville/materia/artroplastia-total-de-joelho-protese-de-joelho/11791>. Acesso em: 10 jun. 2020.

RUSSI, Luis Gustavo Cordioli. **LIGAS DO SISTEMA Sn-Zn OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA.** 2018. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

RYU, H. S.; YOUN, H. J.; HONG, K. S.; CHANG, B. S.; LEE, C. K.; CHUNG, S. S. An Improvement in Sintering Property of β -tricalcium Phosphate by Addition of Calcium Pyrophosphate. *Biomaterials*, v.23, p. 909-914, 2002.

SABER-SAMANDARI, S. et al. In vitro evaluation for apatite-forming ability of cellulose-based nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 434–442, 2016.

SAINI, M. Implant biomaterials: A comprehensive review. **World Journal of Clinical Cases**, v. 3, n. 1, p. 52-57, 2015.

SANTOS, Matheus Araújo; CARDOSO, Márcio José Batista; FARIAS, Klaydson Antonio Sousa; SANTOS, Kleilton Oliveria; MORĐA, Otto Cumberbatch; FOOK, Marcus Vinicius Lia. Influência da incorporação da HAp e β -TCP no cimento ósseo wollastonita/brushita. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 1-10, 13 maio 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0711>.

SCHOLZ, Em.; BLANCHFIELD, J.P.; BLOOM, L.D.; COBURN, B.H.; ELKINGTON, M.; FULLER, J.D.; GILBERT, M.e.; MUFLAHI, S.A.; PERNICE, M.F.; RAE, S.I.. The use of comosite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review. **Elsevier**, Bristol, Uk, v. 71, n. 16, p. 1791-1803, 14 nov. 2011.

SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; CORRER-SOBRINHO, L. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, v. 63, n. 3, p. 178–183, 2013.

SOUSA L.L. et al., Titanium Coating with Hydroxyapatite and Chitosan Doped with Silver Nitrate, *Mater. Res.*, 2018, 20, p 863–868

SOUZA, J. C. M. et al. Nanostructured surfaces of cranio-maxillofacial and dental implants. In: SOUZA M J. C. M. et al. **Nanostructured Biomaterials for Cranio-Maxillofacial and Oral Applications**. Cambridge: Elsevier Inc, cap. 2, p.13–40, 2018a.

SOUZA, K. G. et al. The Influence of Zinco on Bone Repair: A Literature Review. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 474–486, 2018b.

SRIDHAR, T. M.; RAJESWARI, S. Biomaterials corrosion. **Corrosion Reviews**, v. 27, p.1-46, 2009.

VERCIK, L. C. de O. *et al.* Recobrimento de apatitas "in vitro" sobre titânio influência do tratamento térmico. **Eclética Química**, Araraquara - Sp, v. 28, n. 1, p. 25-31, 2003.

STEINEMANN, S. G., MAUSLI, P. A., SZMUKLER, S. M., SEMLITSCH, M., POHLER, O., HINTERMANN, H. E., PERREN, S. M., “ β titanium alloys for surgical implants”, *Titanium '92*, v. 3, pp.2689-2696, 1993.

SIMKA W. et al., Modification of Titanium Oxide Layer by Calcium and Phosphorus, *Electrochim. Acta*, 2009, 54, p 6983–6988

VILLAMIL, Ruth Flavia Vera *et al.* Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira Ortopedia**, São Paulo, v. 37, 11 dez. 2002.

YANG, T. et al. Cytocompatibility and antibacterial activity of titania nanotubes incorporated with gold nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p. 597–606, 2016.

YANG, Y. et al. Safety and efficacy of PLGA (Ag-Fe₃O₄)-coated dental implants in inhibiting bacteria adherence and osteogenic inducement under a magnetic field. **International Journal of Nanomedicine**, v. 13, p. 3751–3762, 2018.

ZAFAR, M. S. et al. Bioactive Surface Coatings for Enhancing Osseointegration of Dental Implants. In: KAUR, G. **Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. cap. 11, p. 313–329.

ZAVAGLIA, F. C.; Síntese, Caracterização e Processamento de Beta Fosfato Tricálcico para Manufatura de Implantes Personalizados. Dissertação (Mestrado em engenharia dos materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2011.

ZHANG, Xingdong; WILLIAMS, David. **Definições de biomateriais para o século XXI**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 290 p. pp. 49-59.

ZHANG, J.; GU, C.; TU, J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent. **Surface And Coatings Technology**. v. 320, n.10, p.640-647, 2016.

ZHONG, X. et al. Titanium Surface Priming with Phase-Transited Lysozyme to Establish a Silver Nanoparticle-Loaded Chitosan/Hyaluronic Acid Antibacterial Multilayer via Layer-by-Layer Self-Assembly. **PLoS ONE**, v. 11, n. 1, p. 1-17, 2016.

APÊNDICE A – Produção bibliográfica

Trabalhos apresentados em Eventos Científicos

BARBOZA, C. S.; VIEIRA, I. Z. E. ; FERREIRA, C.C.; JUNIOR, H.M. ; MARIANO, N.A. . Bioatividade em fitas metálicas e titânio como biomateriais avançados.. In: no 8º Simpósio Integrado UNIFAL – o Bicentenário da Independência sob múltiplas perspectivas, 2022, Poços de Caldas.

VIEIRA, I. Z. E. ; FERREIRA, C.C.; BARBOZA, C. S.; SOUSA, L.L; MARIANO, N.A. AVALIAÇÃO DA BIOATIVIDADE DE RECOBRIMENTOS HÍBRIDOS EM LIGAS DE TITÂNIO .. In: no 8º Simpósio Integrado UNIFAL – o Bicentenário da Independência sob múltiplas perspectivas, 2022, Poços de Caldas.

BORGES, S.H.; JUNIOR, H.M.; BARBOZA, C. S.; MARIANO, N.A. ENSAIO DE CORROSÃO EM SOLUÇÃO CORPÓREA DE FITAS METÁLICAS PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAL .. In: no 6º Simpósio Integrado UNIFAL - MG, 2020, Poços de Caldas.

Artigos publicados em periódicos

FERREIRA, Carolina Cruz; SOUSA, Lucíola Lucena de; BARBOZA, Carla Sérgio; MARQUES, Rodrigo Fernando Costa; MARIANO, Neide Aparecida. Modifications in the Surface of Titanium Substrate and the Incorporation of an Essential Oil for Biomaterial Application. **Journal Of Materials Engineering And Performance**. p. 1-11. nov. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-022-07603-9>. Acesso em: 10 jan. 2023.