

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

ALEXANDRE PISANI

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECANICAS DE TRAÇÃO DE FITAS DE Sn-
Zn OBTIDAS POR *MELT SPINNING***

Poços de Caldas-MG

2021

ALEXANDRE PISANI

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECANICAS DE TRAÇÃO DE FITAS DE Sn-Zn OBTIDAS POR *MELT SPINNING*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas – *Campus* Poços de Caldas – MG. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

Poços de Caldas-MG

2021

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

Pisani, Alexandre.

Avaliação de propriedades mecânicas de tração de fitas de Sn-Zn obtidas por melt spinning / Alexandre Pisani. - Poços de Caldas, MG, 2021. 68 f. : il. -

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2021.
Bibliografia.


1. biomateriais. 2. ligas Sn-Zn. 3. propriedades mecânicas. I. Ramos, Alfeu Saraiva, orient. II. Título.

ALEXANDRE PISANI

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO DE FITAS DE Sn-
Zn OBTIDAS POR MELT SPINNING

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

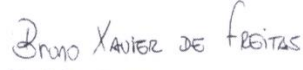
Aprovada em: 09 de Novembro de 2021


Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - MG


Prof.^a Dr.^a Neide Aparecida Mariano

Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - MG


Prof. Dr. Bruno Xavier de Freitas

UNESP - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - FEG - Guaratinguetá-SP

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela base espiritual proporcionada, sem a qual não teria conseguido alcançar os objetivos.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo dado durante todo meu desenvolvimento como indivíduo, além do suporte necessário para terminar a pesquisa.

À minha esposa Juçara e sua filha Amanda pela paciência e motivação para conclusão deste trabalho.

À minha filha Clara, pela compreensão e apoio dado durante a execução desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos pela amizade, conhecimentos, ideias e apoio durante todo o período do curso.

Ao Laboratório de Análises Clínicas São Sebastião, situado em Mococa-SP, na pessoa de seu proprietário Sr. Amilton Resende Sticca.

Ao prof. Geovani Rodrigues da UNIFEI-Itajuba pela viabilização de ensaios.

Ao Laboratório de caracterização de materiais da UNIFEI-Itajuba na pessoa do Sr. Jonas Mendes pela realização de ensaios MEV e EDS

Ao Prof. Dr. Carlos Antonio Reis Pereira Baptista do DEMAR- Departamento de Engenharia de Materiais – EEL/USP – Lorena/SP pela disponibilidade em viabilizar a realização dos ensaios de tração.

Ao Laboratório de materiais da EEL – USP – Lorena/SP , na pessoa do técnico Sr. Francisco Paiva, pela execução dos ensaios de tração.

Aos colegas da ETEC João Baptista de Lima Figueiredo – Mococa pelo apoio desde o início dos estudos.

Ao Centro Paula Souza – São Paulo/SP pelo apoio disponibilizando horas para realização dos estudos.

Aos professores e técnicos do PPGCEM UNIFAL que contribuíram para minha formação acadêmica.

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

À UNIFAL, FAPEMIG, FAPESP, e CNPq pelo aporte educacional.

RESUMO

Membranas de titânio têm sido utilizadas para reconstrução do buco-maxilo-facial devido suas boas características de biocompatibilidade e resistência à corrosão. No entanto, a formação de tecidos ósseos na sua superfície causa uma protuberância e também uma sensação de desconforto. Assim, os estudos envolvendo a preparação de biomateriais metálicos reabsorvíveis têm acontecido, dentre os quais se destacam as ligas de Sn, Zn e Mg. Técnicas de solidificação rápida por *melt spinning* podem produzir fitas com espessuras próximas de 50 μm , com microestruturas refinadas, o que pode contribuir para aumentar a resistência mecânica das fitas. Nesse contexto, o presente trabalho visa a avaliação das propriedades mecânicas de tração de fitas de Sn-Zn produzidas por *melt spinning*. As fitas de Sn-Zn foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por energia dispersiva e ensaios de tração. O efeito da imersão em meio de SBF nas propriedades mecânicas de tração das fitas de Sn-Zn foi também realizado. Apesar dos resultados indicarem que nenhuma alteração significativa de massa foi encontrada após a imersão no meio SBF. Entretanto, as propriedades mecânicas de tração das fitas Sn-Zn produzidas por *melt spinning* foram reduzidas após a imersão no meio SBF, o que pode estar relacionado com a formação de defeitos microestruturais. As fitas Sn-5Zn produzidas por *melt spinning* apresentaram maiores valores de resistência mecânica e menores valores de deformação normal, quando comparadas com as fitas Sn-3Zn, o que está relacionado com as maiores quantidades de estruturas eutéticas finas formadas pelas fases β -Sn e Zn.

Palavras chave: biomateriais; ligas Sn-Zn; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Titanium membranes have been used for bucco-maxillo-facial reconstruction due to their good biocompatibility and corrosion resistance characteristics. However, the formation of bone tissue on its surface causes a bulge and also a feeling of discomfort. In this way context, studies involving the preparation of resorbable metallic biomaterials have been taking place, among which the Sn, Zn and Mg alloys stand out. Rapid solidification techniques by melt spinning can produce ribbons with thicknesses close to 50 μm , with refined microstructures, which can contribute to increase their mechanical strength. In this context, the present work aims to evaluate the tensile mechanical properties of Sn-Zn ribbons produced by melt spinning. The melt-spun Sn-Zn ribbons will be characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dispersive energy spectrometry and tensile tests. To evaluate the effect of immersion in SBF medium of Sn-Zn ribbons on their tensile mechanical properties was also achieved. Results have indicated that no significant mass change was found after immersion in SBF medium. However, the tensile mechanical properties of melt-spun Sn-Zn ribbons were reduced after immersion in SBF medium, which can be related with the formation of microstructural defects. The melt-spun Sn-5Zn ribbons presented higher values of mechanical strength and lower values of normal strain, when compared with the melt-spun Sn-3Zn ribbons, which was related to the greater amounts of thin eutectic structures formed by the β -Sn and Zn phases.

Keywords: biomaterials; Sn-Zn alloys; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aspectos microscópicos das fitas Sn3Zn obtidas por <i>melt spinning</i> : (a)Face Brilhante; (b) Face Opaca.	42
Figura 2 - Detalhe do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.....	43
Figura 3 - Corpos de prova imersos em solução corpórea SBF.....	43
Figura 4 - Detalhe da garra utilizada para fixação dos corpos de prova durante os ensaios de tração.....	44
Figura 5 - Difrátogramas da liga Sn3Zn. a) amostra com imersão em líquido SBF; b) amostra sem imersão em líquido SBF.....	47
Figura 6 - Difrátogramas da liga Sn5Zn. a) amostra com imersão em líquido SBF; b) amostra sem imersão em líquido SBF.....	48
Figura 7 - Micrografia da liga a) Sn3Zn; b) Sn5Zn.....	49
Figura 8 - Espectro EDS liga Sn3Zn com imersão em SBF.....	50
Figura 9 - Espectro EDS liga Sn5Zn com imersão em SBF.....	50
Figura 10 - Mapeamento dos elementos Sn e Zn. a) liga Sn3Zn; b)Sn5Zn.....	51
Figura 11 - Fractografia Sn-3Zn. a) lado direito; b) centro; c) lado esquerdo.....	52
Figura 12 - Fractografia Sn-5Zn. a) lado direito; b) centro; c) lado esquerdo.....	52
Figura 13 - Curvas tensão-deformação de tração dos corpos de prova do Grupo 1 (liga Sn3Zn com imersão em líquido SBF).....	53
Figura 14 - Curvas tensão-deformação de tração dos corpos de prova do Grupo 2 (liga Sn3Zn sem imersão em líquido SBF).....	53
Figura 15 - Curvas tensão-deformação de tração dos corpos de prova do Grupo 3 (liga Sn5Zn com imersão em líquido SBF).....	55
Figura 16 - Curvas tensão-deformação de tração dos corpos de prova do Grupo 4 (liga Sn5Zn sem imersão em líquido SBF).....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação de massa antes e depois da imersão em líquido SBF.....	46
Tabela 2 - Composição química das amostras de ligas Sn-Zn utilizadas.....	49
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 1.....	55
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 2.....	56
Tabela 5 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 3.....	57
Tabela 6 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 4.....	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	09
2	OBJETIVOS.....	10
2.1	OBJETIVO GERAL.....	10
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1	BIOMATERIAIS.....	11
3.2	BIOMATERIAIS REABSORVÍVEIS.....	19
3.2.1	Biomateriais metálicos reabsorvíveis.....	32
3.3	SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA.....	38
3.3.1	Resfriamento via <i>melt spinning</i>.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1	ANÁLISES DO MATERIAL APÓS IMERSÃO.....	46
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	47
5.3	ANÁLISES DE MEV.....	48
5.4	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	52
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Paralelamente ao crescimento da utilização dos biomateriais pelos profissionais da saúde, também cresce a quantidade de pesquisas de melhoria ou desenvolvimento de novas alternativas. Biomaterial é o nome que se dá ao material sintético ou natural que são utilizados para reparar ou substituir algum órgão ou função do corpo humano. Podem ser classificados quanto à sua origem como sendo metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Os materiais metálicos são utilizados há muito tempo como implantes, principalmente, pelas suas características mecânicas e também superficiais que contribuem para a interação com o hospedeiro, possibilitando a substituição, reforço ou estabilização de tecidos que sofram constantes exigências mecânicas. Diante das possibilidades que os biomateriais metálicos oferecem, faz-se necessário pesquisas e estudos relacionando as ligas metálicas com aplicações na área médica, posto que a expectativa de vida da população está cada vez maior e com isso crescem o número de cirurgias relacionadas à velhice especialmente na área odontológica e ortopédica. Com o avanço da engenharia de materiais crescem as opções que os pesquisadores e cientistas podem oferecer como alternativa para que os indivíduos tenham uma melhor qualidade de vida quando necessitem de algum procedimento clínico relacionado a implantes (POTTER; MALMQUIST; ELLIS, 2012).

Ao contrário de algumas décadas atrás quando a corrosão era uma preocupação para o uso dos metais como biomateriais, hoje em dia, já na terceira geração de biomateriais, a corrosão é um processo requerido para que sejam desenvolvidos os biomateriais metálicos reabsorvíveis, aliando essa característica que há algum tempo já existe principalmente nos biomateriais poliméricos, com a resistência mecânica que é característica dos metais (NAVARRO *et al*, 2008).

O estanho (Sn) é utilizado, hoje em dia, em estudos de ligas metálicas para biomateriais com a finalidade de contribuir com propriedades relacionadas à corrosão, principalmente em conjunto com o titânio (Ti). O zinco (Zn) por sua vez contribui com sua capacidade antimicrobiana a qual irá auxiliar na recuperação da região implantada (HEYLAND *et al*, 2008).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visou à avaliação das propriedades mecânicas de tração de fitas Sn-3Zn e Sn-5Zn (% em peso) produzidas por solidificação rápida (*melt-spinning*).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O desenvolvimento deste trabalho envolveu as seguintes etapas:

- a) Caracterização microestrutural das fitas, como-recebidas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- b) Preparação dos corpos de prova (cdps) para serem submetidas aos ensaios de tração nas condições de como-recebidas e após imersão em solução corpórea simulada.
- c) Realização dos ensaios de tração das fitas Sn-Zn.
- d) Análise das curvas tensão-deformação, para a obtenção de suas propriedades mecânicas (tensão de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, tensão de ruptura e deformação normal total).
- e) Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fraturas dos corpos de prova rompidos nos ensaios de tração, para identificar o tipo e o mecanismo de fratura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMATERIAIS

O termo biomaterial vem sendo definido de diferentes formas por diferentes autores ao longo dos últimos anos. Em poucas palavras, pode ser definido como um material sintético ou natural usado para substituir todo ou parte de um sistema vivo, ou para funcionar em contato íntimo com ele. O departamento de bioengenharia da Universidade de Clemson nos Estados Unidos, definiu formalmente um biomaterial como "uma substância sistemática e farmacologicamente inerte projetada para implantação ou incorporação em sistemas vivos" (BLACK,1982). Uma outra definição compartilhada por especialistas na área é de que biomaterial é um material inviável ao corpo humano usado em um dispositivo médico, destinado a interagir com os sistemas biológicos (RATNER, 2004).

Em outras definições, temos biomaterial com sendo "materiais de origem sintética ou natural atuando em contato com tecidos, sangue e fluidos biológicos, utilizados em aplicações protéticas, de diagnóstico, terapêuticas ou de armazenamento, sem afetar negativamente o organismo vivo e seus componentes" (BRONZINO, 2000). Também temos biomaterial sendo definido por "qualquer substância (que não seja droga) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possa ser usada por qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo" (HELMUS; GIBBONS; CEBON, 2000). Ainda podemos definir biomaterial como "dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos (incluindo fluidos biológicos), com aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas, podendo ser constituídos de compostos de origem sintética ou natural, assim como de materiais naturais quimicamente modificados, tanto na forma de sólidos, quanto de géis, pastas ou mesmo líquidos, não sendo necessariamente fabricados, como válvulas cardíacas de porcos e retalhos de pele humana tratados para uso como implantes". (PIRES; BIERHALS; MORAES, 2015). Podem ainda ser considerados como biomateriais todo material que entra em contato contínuo ou intermitente com fluidos corpóreos (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006).

Há milhares de anos já se tem indícios do uso de biomateriais nas civilizações. Olhos, dentes, orelhas e narizes artificiais já foram encontrados em múmias

egípcias, enquanto que chineses e indianos usavam tecidos, ceras e colas para reconstruir partes defeituosas do corpo. Com o decorrer dos anos, a evolução na engenharia de materiais e na medicina permitiu o uso de vários biomateriais em diferentes aplicações (PATEL; GOHIL, 2012).

Os biomateriais se diferenciam dos outros materiais por conter uma combinação de propriedades químicas, físicas, biológicas e mecânicas que torna possível sua utilização no corpo humano.

Uma das formas mais comuns de se determinar as propriedades mecânicas é separar uma amostra e medir a tensão aplicada e a deformação resultante dessa ação. Os materiais também são testados esmagando-os por compressão ou dobrando-os. A terminologia é essencialmente a mesma em qualquer caso, apenas a maneira de se calcular os resultados é diferente. Protocolos padronizados de testes foram desenvolvidos para facilitar a comparação de dados gerados em diferentes laboratórios. A grande maioria das normas utilizadas no campo de biomateriais é da American Society para Testes e Materiais (ASTM) (KUHN, 2005).

O biomaterial para ser ideal deve ter suas propriedades físicas semelhantes às do tecido que irá substituir. Diante disso, alguns critérios específicos para as propriedades ideais de um biomaterial genérico foram estabelecidos. Num primeiro critério, o material deve ser quimicamente inerte, biocompatível, não alérgico e não carcinogênico, deve ser viável economicamente e capaz de ser esterilizado sem deterioração da sua composição química, também não deve potencializar o crescimento de microrganismos nem promover reabsorção óssea subjacente ou distorção do osso adjacente aos tecidos. Deve ser radiopaco para permitir avaliação radiográfica. Da mesma maneira, deve ser capaz de ser removido sem danificar os tecidos do ambiente ao seu redor. Finalmente deve ser permanentemente aceito e, se for reabsorvível, ser reabsorvido completamente com substituição pelo osso hospedeiro. Hoje em dia, dificilmente um material atende a todos esses critérios. No entanto, como a ciência dos materiais continua avançando cada vez mais, os materiais, num futuro próximo, devem chegar próximos a essa qualidade (POTTER; MALMQUIST; ELLIS, 2012).

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com a compatibilidade que apresentam com os tecidos corpóreos adjacentes:

Biotolerante: Implantes separados do osso por uma camada mole ao longo da interface. A camada é formada pela liberação por parte do implante de monômeros,

íons e/ou produtos da corrosão. A grande maioria dos biomateriais metálicos e praticamente todos os biomateriais poliméricos sintéticos se encaixam nessa categoria;

Bioinerte: Implantes em contato direto com o tecido ósseo. Apesar desse contato não ocorre nenhuma reação química entre o tecido e o implante. Não há liberação de nenhum componente pelo implante. Alguns biomateriais bioinertes são: alumina, zircônia e carbono;

Bioativo: Ocorre interação entre o implante e o tecido ósseo. Por similaridade química a parte mineral do tecido ósseo se liga ao implante promovendo a osteocondução. Os principais biomateriais dessa categoria são: Ca-fosfato, vitrocerâmicas e hidroxiapatia.

Bioreabsorvíveis: Biomateriais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. São indicados em aplicações onde seja desaconselhável a reintervenção para retirada do implante. São biomateriais dessa categoria: fosfato tricálcico (TCP) e o PLLA (poli-L-ácido láctico) (GOMES, 2010).

Segundo Zavaglia e Da Silva (2016), a seleção de um biomaterial para uma determinada aplicação no corpo humano deve atender aos requisitos de características físicas, químicas, mecânicas e biológicas. Algumas características biomateriais podem ser mencionadas: deve ser biocompatível, isto é, sua presença não deve causar danos ao sistema biológico, deve ser biofuncional, com características mecânicas e físico-químicas adequadas para a aplicação pretendida e o biomaterial deve ser esterilizável, sendo que esta última característica não é um grande problema para materiais metálicos e cerâmicos, mas requer muito cuidado quando se trata de um material polimérico.

Três gerações de pesquisas estão claramente marcadas nos últimos 60 anos: materiais bioinertes (primeira geração), matérias bioativos e biodegradáveis (segunda geração) e materiais planejados para estimular respostas específicas no nível molecular (terceira geração). Essas gerações não devem ser interpretadas de forma cronológica, mas sim de forma conceitual, pois cada geração representa uma evolução nos estudos dos requisitos e propriedades dos materiais envolvidos. Uma pesquisa realizada nos dias de hoje pode ser considerada da primeira ou segunda geração sem que isso signifique que esteja ultrapassada (NAVARRO *et al.*, 2008).

No início da utilização de materiais sintéticos em aplicações biomédicas, o único objetivo era "alcançar uma combinação adequada de propriedades físicas para corresponder às do tecido substituído com uma resposta tóxica mínima do hospedeiro" (HENCH, 1980). Dessa forma, Hench classificou esses materiais como 'biomateriais de primeira geração' pois eram inertes para reduzir ao mínimo a resposta ou a reação do organismo aos corpos estranhos.

Entre os anos de 1980 e 2000 aparece a segunda geração de biomateriais. Essa geração de biomateriais foi definida pela busca e desenvolvimento de biomateriais com capacidade de interagir com o ambiente biológico vizinho ao implante com o objetivo de melhorar a resposta biológica à presença do implante na interface tecido/superfície oferecendo comportamento bioativo ao biomaterial. Também nessa segunda geração ocorre o desenvolvimento de materiais bioabsorvíveis com capacidade de sofrer degradação progressiva enquanto o novo tecido se regenera e cura (NAVARRO, 2008).

Os biomateriais de terceira geração são os materiais capazes de provocar respostas celulares específicas no nível molecular (HENCH; POLAK, 2002). Esses biomateriais se comportam simultaneamente como bioativos e biodegradáveis, além disso, existe a possibilidade de que materiais bioabsorvíveis tornam-se bioativos e vice-versa. Esses materiais devem ter propriedades que combinam com a capacidade de sinalizar e estimular atividades e comportamentos celulares específicos (AGRAWAL; RAY, 2001; HUTMACHER *et al.*, 2000; TEMENOFF; MIKOS, 2000;). Estudos de materiais que atuam como entregadores de substâncias bioquímicas e medicamentos em determinados locais do corpo humano também são alguns campos de interesse nessa terceira geração.

Os biomateriais também podem ser classificados, de acordo com sua origem, em cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos.

Cerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, que têm boa resistência à compressão e são, normalmente, biologicamente inertes, o que os tornam úteis para aplicações médicas. Exemplos de cerâmicas incluem silicatos, óxidos metálicos, carbonetos, sulfetos, hidretos refratários, selenetos e estruturas de carbono, como diamante e grafite. Tradicionalmente conhecido por ser um material extremamente difícil de se processar devido a sua elevada dureza, as cerâmicas são limitadas por sua aparente fragilidade e por ter propriedades mecânicas pobres. Em contrapartida, apresenta como vantagens, seu alto ponto de fusão, baixa condutividade elétrica e

baixa condutividade térmica (CALLISTER, 2002). Por conta disso, mesmo sendo materiais semelhantes ao componente mineral do osso permitindo assim uma ampla utilização como biomaterial, os biocerâmicos, por sua característica rígida e quebradiça, não devem ser utilizados em aplicações onde terão que suportar algum tipo de carga, como por exemplo no caso de enchimento de defeitos ósseos.

Segundo Lemons (1996), teoricamente, os biomateriais cerâmicos são adequados para implantes musculoesqueléticos e em situações onde interações com o tecido ósseo são desejadas pois esses materiais podem ser compostos de elementos normais ao ambiente biológico, podem permitir a obtenção de estruturas controladas, é possível permissão controlada de condutividade elétrica e térmica, pode ser usado como barreira entre materiais estranhos e tecidos, permitir a obtenção de materiais com densidade e cores similares aos ossos e permitem modulo de elasticidade parecido ao do osso.

Os biomateriais cerâmicos, também chamados de biocerâmicos, podem atuar de várias formas no organismo. Podem ter a característica de serem bioinertes, ou seja, não geram nenhum tipo de resposta do tecido vizinho ao implante, mantendo suas propriedades físicas e mecânicas por um longo tempo após a implantação. Podem ser degradáveis ou reabsorvíveis quando são incorporados ao tecido próximo ao implante ou simplesmente dissolvido no corpo humano, e também podem ser utilizados com a intenção de ter a capacidade de se ligar quimicamente e interagir com o tecido do corpo presente na sua interface atuando como um biocerâmico com características bioativas (BAEHR *et al.*, 1995). Alumina, zircônia, nitratos de silicone e carbonos são exemplos de biocerâmicos com comportamento inerte. Alguns tipos de vidros e hidroxiapatitas são biocerâmicos com atuação bioativa, e os fosfatos de cálcio e aluminatos de cálcio são biocerâmicos degradáveis ou reabsorvíveis (ATALA *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de biomateriais poliméricos pode ser considerado como um processo evolutivo. Os relatórios sobre as aplicações de polímeros naturais como biomateriais datam de milhares de anos (HUTMACHER; HURZELER; SCHLIEPHAKE, 2000).

Os polímeros são macromoléculas orgânicas de origem natural ou sintética, normalmente na forma de cadeias longas e flexíveis compostas por estrutura que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia chamadas de mero. Quando o material tem somente um mero que se repete é chamado de monômero, e quando mais de

um tipo de mero se repete, temos o polímero (CALLISTER, 2002). Devido a essas características, os polímeros têm uma versatilidade muito grande no que se refere à relação entre a composição química e suas propriedades, por isso é um dos tipos de material mais utilizado como biomaterial apresentando várias possibilidades de aplicação como instrumentos cirúrgicos, dispositivos implantáveis, revestimentos de dispositivos, cateteres, enxertos, biomateriais injetáveis entre outros.

Metais normalmente são combinações de elementos metálicos chamados de ligas metálicas. São materiais inorgânicos que possuem arranjo atômico onde seus elétrons a nenhum átomo em particular, formando uma nuvem de elétrons (CALLISTER, 2002).

As características dessas ligações atômicas determinam as principais propriedades dos metais tais como boa condutividade térmica e elétrica e não transparência à luz. Os metais possuem uma boa resistência mecânica, mas são deformáveis com certa facilidade, tornando-o útil em várias aplicações estruturais (PADILHA, 1997).

Dessas propriedades, a condutividade, a força mecânica e especialmente a resistência às cargas aplicadas, torna os metais ideais para muitas aplicações médicas incluindo próteses para substituição de ossos, dispositivos de fixação, implantes dentários e dispositivos ativos como *stents*, fios guia e eletrodos.

Quanto a biocompatibilidade, nem todos os materiais são biologicamente aceitos pelos tecidos vizinhos, e os metais têm uma característica importante que é a corrosão em ambientes fisiológicos. A corrosão é uma reação química que leva à deterioração do material resultando em um enfraquecimento progressivo e a liberação de produtos devido à corrosão, podendo gerar, a princípio, efeitos adversos no organismo. Alguns metais ou ligas metálicas como os aços inoxidáveis, as ligas à base de cobalto, o titânio, o cromo, o alumínio, o zinco, o ouro e a platina, por mecanismos diferentes, não estão sujeitos aos possíveis problemas causados pelas reações de corrosão.

A maioria dos metais puros não são úteis como biomateriais devido a problemas de biocompatibilidade e corrosão. Embora os metais nobres exibam uma excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, eles geralmente não têm resistência mecânica ideal. Diante disso, o uso desses metais para aplicações de biomateriais representa uma pequena quantidade do total usado. Porém alguns metais puros encontraram aplicação como biomateriais como o magnésio (Mg),

tântalo (Ta) e o grupo de metais da platina (platina, irídio, paládio, rutênio, etc.). O magnésio tem propriedades mecânicas muito vantajosas, mas baixa resistência à corrosão. Excepcionalmente, os produtos da corrosão do magnésio não são tóxicos e são rapidamente absorvidos pelo organismo, tornando-se então, essencialmente um metal biodegradável.

As ligas são misturas homogêneas de dois ou mais metais e podem combinar propriedades desejáveis desses metais e se tornarem assim ideais para uso como biomateriais. As ligas de titânio são as ligas metálicas mais usadas como biomateriais por causa de sua alta relação resistência-peso, devido a boas propriedades mecânicas e uma baixa densidade, bem como a sua alta biocompatibilidade devido à formação de uma camada de óxido aderente à superfície conforme comentado anteriormente (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006).

Apesar de haver poucos materiais metálicos com propriedades adequadas para serem utilizados como biomateriais, as possibilidades de aplicações são consideráveis (RODRIGUES, 2013).

Essa condição faz com que sejam realizadas inúmeras pesquisas com os materiais metálicos, e com o desenvolvimento da engenharia de materiais, cada vez mais metais e ligas metálicas devem ser usados como biomateriais, principalmente porque a maior limitação a esse tipo de material, que é a corrosão, passa a ser considerada como necessária quando começamos a falar de materiais bioreabsorvíveis. Muitos estudos também visam permitir uma melhor interação com o organismo humano, modificando a superfície da liga metálica para que ela se torne bioativa através de, por exemplo, revestimentos superficiais (BRUKE *et al.*, 1996).

Materiais compósitos são combinações de dois ou mais materiais em uma escala macroscópica, permitindo que as propriedades físicas e mecânicas desejáveis de cada um dos materiais sejam aproveitadas, já que nessa combinação os constituintes não se dissolvem ou se descaracterizam totalmente atuando em conjunto, fazendo com que as propriedades dos compósitos sejam superiores às dos constituintes individualmente (SILVESTRE, 2001).

Diferentemente das misturas homogêneas, como as ligas metálicas, em que cada um dos componentes mantém suas propriedades, os materiais compósitos são geralmente compostos de pelo menos uma fase descontínua fixada dentro de uma fase contínua. A fase descontínua é chamada de material de reforço e é usualmente

mais rígida e resistente que a fase contínua que é chamada de matriz (CALLISTER, 2002).

A transferência de forças na interface dos materiais é fundamental para o comportamento geral dos compósitos. Junto com a interação interfacial, outros fatores importantes para os materiais compósitos incluem a forma, orientação e volume dos materiais do compósito. Existem dois tipos de materiais compósitos utilizados como biomateriais, os particulados e os fibrosos. Os compósitos particulados ocorrem quando há a inclusão de pequenas partículas na matriz contínua. Estes materiais são tipicamente isotrópicos, tendo maior tenacidade em todas as direções em detrimento da flexibilidade / rigidez. Exemplos desses materiais são cateteres de borracha reforçados com sílica em forma de partículas (SiO_2) e matrizes cerâmicas com partículas de sílica usado como compósitos odontológicos. Materiais porosos são uma classe especial de compósitos particulados onde a fase de inclusão é o ar. Usado em aplicações de tecidos moles e duros, compósitos porosos promovem crescimento interno de tecidos. Quanto aos compósitos fibrosos, ocorrem quando fibras são adicionadas em uma matriz contínua. Polietileno reforçado com carbono para substituição da articulação é um exemplo de um compósito fibroso. Uma classe especial de compósitos fibrosos são os laminados, composto de múltiplas lâminas de fibra organizadas de forma empilhada (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006).

3.2 BIOMATERIAIS REABSORVÍVEIS

Biomateriais reabsorvíveis são os materiais utilizados na fabricação de dispositivos que após serem implantados em um organismo vivo, tem a propriedade de serem decompostos, através de diferentes mecanismos como hidrolíticos, enzimáticos, corrosivos, entre outros, dependendo da natureza do material escolhido e gradualmente desaparecer do mesmo (PARIDA; BEHERA; MISHRA, 2012). Alguns termos como biodegradáveis, bioerodíveis e bioabsorvíveis também são utilizados para definir esse tipo de biomaterial. Apesar dos esforços no sentido de se estabelecer qual o termo mais adequado, percebe-se que ainda há certa diferenciação entre os pesquisadores (ALEXANDER *et al.*, 1996).

A tendência atual prevê que, nos próximos anos, muitos dos dispositivos utilizados como implantes permanentes usados para aplicações terapêuticas

temporárias serão substituídas por dispositivos biodegradáveis que podem ajudar o corpo a reparar e regenerar os tecidos danificados. A principal razão para essas alterações são as questões de biocompatibilidade a longo prazo dos implantes permanentes disponíveis e muitas questões éticas e técnicas associadas a cirurgias de revisão (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Apesar de todos os avanços obtidos ultimamente, os biomateriais permanentes podem apresentar alguns inconvenientes quando aplicados em determinadas situações. Esses inconvenientes decorrentes dos implantes utilizando biomateriais permanentes podem ser inflamação, formação de trombos, proteção indesejada contra estresse, uma nova intervenção para remoção do dispositivo que já não esteja mais sendo funcional, exigindo procedimentos invasivos e custos adicionais (HEIDEN *et al.*, 2015). Ainda podem ocorrer situações como migração a longo prazo do implante, dor associada à fratura, interferências induzidas pelo campo magnético do material com equipamento de imagem padrão e a restrição colocada no desenvolvimento de novos tecidos em pacientes jovens (PIETRZAK; SARVER; VERSTYNEN, 1996).

Em tecidos rígidos como os ossos, normalmente os implantes são fabricados a partir de biomateriais com atuação permanente e aplicados em situações que necessitam suporte de cargas, tendo como exemplo placas ósseas, grampos, parafusos e pinos nos casos de fraturas, e implantes odontológicos (DENKENA; LUCAS, 2007).

Nessas circunstâncias, seria interessante substituir alguns dos implantes vasculares, ortopédicos, ou de qualquer outra área médica, seja produzido em material cerâmico, polimérico, metálico ou compósito que possuem utilidade temporária, por biomateriais reabsorvíveis (HEIDEN; WALKER; STANCIU, 2015).

A escolha de um material para ser usado como biomaterial reabsorvível depende da análise de alguns requisitos importantes que devem estar presentes no material. A biocompatibilidade, que é a relação entre as implicações do ambiente orgânico no material e a reação que o material gera no organismo, a biodegradabilidade ou bioreabsorção que é o fenômeno em que o material é degradado, solubilizado ou absorvido em fluidos orgânicos, desaparecendo do local de implantação, bem como a velocidade de degradação do material são características desafiadoras para o desenvolvimento e fundamentais para a escolha de um biomaterial (PEREIRA; VASCONCELOS; ORÉFICE, 1999; TABATA, 2009). O

foco principal da pesquisa relacionada com materiais biodegradáveis está voltado para o desenvolvimento de materiais biocompatíveis com as devidas características de resistência e degradação que permitam seu uso regular no tratamento de problemas ortopédicos em pacientes humanos (AN *et al.*, 2000).

Segundo Cao e Wang (2009), os biomateriais com esses requisitos satisfeitos proporcionam uma interação benéfica com o organismo onde é implantado, desde que o material não estimule uma resposta inflamatória sustentada ou tóxica após ser implantado; o tempo de degradação do material permita a ocorrência do processo de regeneração ou cicatrização do local comprometido; o material apresente propriedades mecânicas que satisfaça a aplicação para a qual foi indicado e que qualquer variação das propriedades mecânicas decorrentes da sua degradação no organismo, seja compatível com o processo de regeneração ou cicatrização do local de implantação; e que sua degradação não gere produtos tóxicos ao organismo e que sejam facilmente metabolizados ou liberados do corpo.

Após cumprir a função clínica para a qual foi projetado, o implante confeccionado com biomateriais reabsorvíveis não precisa ser removido cirurgicamente do corpo humano, sendo assim é indicado em aplicações de curto prazo que exigem apenas temporariamente a presença do dispositivo evitando problemas relativos à segurança de dispositivos implantados permanentemente. Por um outro lado, os implantes confeccionados a partir de biomateriais reabsorvíveis geram uma preocupação potencial relacionada à toxicidade dos produtos de degradação do dispositivo já que todos os produtos de degradação do implante são liberados ou absorvidos no corpo do paciente. Dessa forma o design de um implante reabsorvível requer atenção cuidadosa ao teste de toxicidade potencial dos produtos de degradação (KOHN; ABRANSOM; LANGER, 2013).

Quando se começou a utilizar biomateriais de forma mais ampla nas intervenções clínicas, isso por volta da década de 50, buscava-se materiais bioinertes que pudessem substituir um tecido danificado e prover suporte mecânico com mínima resposta biológica do paciente, portanto as pesquisas eram focadas totalmente no material. Com o passar do tempo, os objetivos passaram a ser a bioatividade dos biomateriais aumentando a vida do implante através da sua interação com o tecido próximo e, mais recentemente ainda, o objetivo foi no desenvolvimento de materiais reabsorvíveis, com capacidade de serem incorporados ou absorvidos pelo organismo focando também no aspecto biológico, e

ultimamente, tem-se trabalhado com o conceito de biomimética, buscando-se materiais que participem de forma ativa no processo de recuperação, atuando no tecido de forma específica, com estimulação em nível celular (RATNER *et al.*, 2013).

Com o significativo aumento do conhecimento científico sobre as interações tecido-implante, o avanço das pesquisas na área de engenharia de tecidos, bem como desenvolvimentos recentes em biologia e fisiologia, surgiu um novo conceito para biomateriais biofuncionais ou bioativos. Existe a expectativa que esses novos biomateriais bioativos promovam interações positivas entre os locais de implantação e os dispositivos implantados. O grupo de biomateriais reabsorvíveis é resultado desse novo conceito para biomateriais bioativos do qual se espera que exerçam a função planejada para o auxílio no processo de cicatrização de um tecido ou órgão doente e que após o cumprimento dos objetivos, se degradem lentamente até serem eliminados ou absorvidos pelo organismo. O estudo de biomateriais reabsorvíveis, hoje em dia, é uma das frentes mais interessantes de pesquisa no segmento dos biomateriais. O avanço da ciência e engenharia de materiais, especialmente para tratamentos térmicos, superficiais e mecânicos, e de técnicas cada vez mais modernas e flexíveis nos processos para obtenção dos materiais, permite o ajuste da estrutura interna para atender às propriedades esperadas dos materiais. A ideia inicial de que os implantes devam ser inertes e resistentes à corrosão foi alterada pelo surgimento dessa nova classe de biomateriais reabsorvíveis. Algumas situações clínicas específicas precisam apenas de implantes temporários para a cura e depois não são mais funcionais. Este suporte temporário só pode ser fornecido por um implante confeccionado com biomateriais reabsorvíveis que permitem que o implante se degrade progressivamente após cumprir sua função. Os materiais poliméricos foram os primeiros biomateriais reabsorvíveis inicialmente propostos. Esses materiais para uso como biomateriais têm sido investigados desde 1988 (STACK *et al.*, 1988). Entre os polímeros propostos estavam poli (ácido láctico) (PLLA), poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) e poli (ε-caprolactona) (PCL). Já a utilização dos metais como biomateriais reabsorvíveis é uma ideia recente e podem ser considerados como um novo conceito que realmente quebra o paradigma estabelecido de que biomateriais metálicos devem, necessariamente, ser resistentes à corrosão. Em termos de propriedades mecânicas, os metais são considerados mais adequados em comparação aos polímeros para algumas aplicações específicas que exigem alta resistência mecânica como por exemplo parafusos e

pinos de fixação óssea interna e para “*stents*” coronários. Ligas à base de Mg e Fe são os dois grupos de materiais metálicos inicialmente propostos para atuarem como biomateriais reabsorvíveis.

O interesse em biomateriais reabsorvíveis aumentou muito na última década principalmente por duas importantes características que esses materiais apresentam e que os biomateriais não reabsorvíveis não são capazes de proporcionar. A primeira característica é que os biomateriais reabsorvíveis não irão provocar reações crônicas permanentes pela presença de corpos estranhos no organismo devido ao fato de serem gradualmente eliminados ou absorvidos pelo corpo humano sem deixar quaisquer vestígios de materiais do implante. A segunda característica é a capacidade que esses materiais demonstraram em regenerar tecidos através da interação de seu produto de corrosão com determinadas células presentes na região do implante, esses estudos deram origem a um novo ramo de pesquisa chamado engenharia de tecidos. Em outras palavras, implantes cirúrgicos confeccionados a partir de biomateriais reabsorvíveis específicos e com uma geometria orientada, podem ser usados como suporte temporário para a regeneração do tecido. Essa abordagem para a reconstrução de tecidos lesionados, doentes ou envelhecidos é um dos campos mais promissores, em relação aos biomateriais, para os próximos anos (PARIDA; BEHERA; MISHRA, 2012).

Por ser uma área de pesquisa relativamente nova, o desenvolvimento de biomateriais reabsorvíveis apresenta uma variedade limitada de opções disponíveis para uma ampla variedade de propriedades do material. Diante disso, o projeto e a síntese de novos biomateriais reabsorvíveis é atualmente um importante desafio dos pesquisadores, em particular no que diz respeito à engenharia de tecidos, onde o desenvolvimento de novos biomateriais que podem fornecer respostas celulares pré-determinadas e controladas é um componente crítico e necessário nas aplicações mais práticas da engenharia de tecidos (JAMES; KOHN, 1996).

Em uma perspectiva prática, Kohn, Abransom e Langer (2013), sugerem listar cinco tipos principais de implantes reabsorvíveis:

- Dispositivo de suporte temporário: é usado nas situações em que o tecido natural foi enfraquecido por doença, lesão ou cirurgia e requer algum suporte artificial. Uma ferida cicatrizante, um osso quebrado ou um vaso sanguíneo danificado são exemplos de tais situações. Suturas, dispositivos de fixação óssea e enxertos vasculares seriam exemplos dos dispositivos de suporte correspondentes.

Em todos esses casos, o implante degradável forneceria suporte mecânico temporário até que o tecido natural se reestabeleça e recupere sua força. Para que um dispositivo de suporte temporário funcione adequadamente, ao mesmo tempo em que o tecido natural cicatriza, o implante degradável deve ir se enfraquecendo gradualmente para que haja um equilíbrio na transferência de stress do implante para o tecido reconstruído. Esse equilíbrio entre a taxa de degradação do dispositivo de suporte temporário e a cicatrização do tecido adjacente representa um dos principais desafios no design de tais dispositivos.

- Barreira temporária: tem seu principal uso clínico na prevenção de aderências. As aderências são formadas entre duas seções de tecido por coagulação do sangue no espaço extravascular, seguido de inflamação e fibrose. Se esse processo natural de cicatrização ocorrer entre superfícies que não deveriam se unir, a adesão resultante poderá causar dor, comprometimento funcional e problemas durante eventuais cirurgias subsequentes. As aderências cirúrgicas representam uma das complicações mais significativas de inúmeros procedimentos cirúrgicos, como cirurgia cardíaca, espinhal e tendínea. Uma barreira temporária pode assumir a forma de um filme fino ou de um dispositivo semelhante a uma malha que seria colocada entre os tecidos propensos à adesão no momento da cirurgia. Para cumprir seus objetivos, uma barreira temporária teria que impedir a formação de tecido cicatricial conectando seções adjacentes de tecido, seguidas pela lenta reabsorção do material da barreira (HILL *et al.*, 1993). Outro exemplo importante de uma barreira temporária está no campo da reconstrução da pele. Estão disponíveis vários produtos que geralmente são chamados de “pele artificial” (BEELE, 2002). Nesses casos, o objetivo é estimular o crescimento de uma derme funcional. Esses produtos são utilizados no tratamento de queimaduras e outras lesões profundas da pele e representam uma aplicação importante para dispositivos do tipo barreira temporário.

- Dispositivo implantável de administração de medicamentos: é necessariamente um dispositivo temporário, pois o dispositivo acabará ficando sem medicamento ou a necessidade de administração de um medicamento específico será eliminada assim que a doença for tratada. O desenvolvimento de sistemas implantáveis de administração de medicamentos é provavelmente a aplicação mais amplamente investigada de polímeros degradáveis (LANGER, 1990). Imagina-se que a aceitação futura de dispositivos implantáveis de administração de

medicamentos por médicos e pacientes dependa da disponibilidade de sistemas reabsorvíveis que não necessitem ser explorados cirurgicamente. Diante disso, para esse tipo de implantes, os polímeros, como o poli (ácido lático) e o poli (ácido glicólico) têm sido amplamente investigados na formulação de dispositivos de liberação controlada implantáveis. Nesse cenário, uma gama muito ampla de outros polímeros reabsorvíveis também foram investigadas. Particularmente digno de nota é o uso de um tipo de polianidreto na formulação de um dispositivo implantável intracraniano para a administração de BCNU (um agente quimioterapêutico) a pacientes que sofrem de glioblastoma multiforme, uma forma geralmente letal de câncer no cérebro (CHASIN *et al.*, 1990).

- Andaime de engenharia de tecidos: Na recente área de engenharia de tecidos, os dispositivos são geralmente construídos com design chamado andaimes, o termo em inglês *scaffold* é bastante utilizado e é usado para descrever um implante reabsorvível projetado para atuar como uma matriz extracelular artificial, fornecendo espaço para as células crescerem e se reorganizarem em tecido funcional (JAMES; KOHN, 1996). Foi observado que os dispositivos implantáveis não funcionam tão bem quanto o tecido nativo e também não irão manter a funcionalidade do tecido nativo por longos períodos de tempo. Dessa forma a engenharia de tecidos surgiu como um campo interdisciplinar que utiliza biomateriais reabsorvíveis, entre outros substratos e produtos biológicos, para desenvolver tratamentos que permitirão que o corpo se cure sem a necessidade de dispositivos artificiais permanentemente implantados. No caso ideal, um andaime de engenharia de tecidos é implantado para restaurar a função de tecido perdida, manter a função de tecido ou aprimorar a função de tecido existente (LANGER; VACANTI, 1993). Para os andaimes de engenharia de tecidos, a interconectividade dos poros é uma característica essencial, pois as células necessitam de espaço para migrar e se espalhar por todo o andaime permitindo a formação de tecido funcional *in vivo*, seguido pela reabsorção segura do material utilizado na fabricação do andaime. Como em outras aplicações de implantes reabsorvíveis, um dos principais desafios no projeto de andaimes de engenharia de tecidos é a necessidade de ajustar a taxa de degradação dos andaimes à taxa de cicatrização de tecidos. A degradação prematura do material do andaime pode ser tão prejudicial ao processo de cicatrização quanto um andaime que permaneça intacto por períodos excessivos de tempo. O uso futuro de andaimes de engenharia de tecidos tem o potencial de

revolucionar a maneira como a perda de função do tecido relacionada ao envelhecimento, trauma e doença pode ser tratada.

- Dispositivos multifuncionais: como o nome indica, combinam várias das funções mencionadas anteriormente em um único dispositivo. Nos últimos anos, tem havido uma tendência em direção a aplicações cada vez mais sofisticadas para biomateriais reabsorvíveis. Geralmente, esses aplicativos vislumbram a combinação de várias funções no mesmo dispositivo e exigem o design de materiais feitos sob medida com uma faixa estreita de propriedades predeterminadas.

Partindo da definição de que os materiais reabsorvíveis são projetados para fornecer suporte temporário durante o processo de cicatrização de um tecido doente ou danificado e degradar progressivamente a partir de então (HERMAWAN, 2012), conclui-se que seja importante que esses materiais forneçam propriedades mecânicas apropriadas para o uso pretendido e resistência à corrosão adequada para degradação progressiva e também requer que os materiais possuam biocompatibilidade e bioatividade aceitáveis dentro do corpo humano, como biomateriais de nova geração (HENCH; POLAK, 2002).

Embora os materiais poliméricos bioreabsorvíveis sejam dominantes no mercado médico atual, as ligas metálicas à base de Mg, à base de Fe e à base de Zn foram propostas como materiais reabsorvíveis melhores para aplicações de suporte de carga devido a sua combinação superior de resistência e ductilidade sobre os polímeros reabsorvíveis. Diante de tantas possibilidades, obviamente, os critérios específicos de projeto e seleção de materiais reabsorvíveis dependem das aplicações pretendidas (CHEN *et al.*, 2014). Nesse contexto, as pesquisas e o desenvolvimento de biomateriais reabsorvíveis englobam os materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos.

Os materiais cerâmicos bioreabsorvíveis, são incorporados ao tecido vizinho, ou podem até mesmo ser completamente dissolvidos no organismo após certo período de tempo e são indicadas para diversas situações, como por exemplo, em aplicações onde o implante tem a necessidade de baixos coeficientes de atrito para a lubrificação de próteses de juntas, superfícies de válvulas de coração que evitam coagulação do sangue, materiais que estimulem o crescimento ósseo e aqueles que podem entregar drogas para tratamentos terapêuticos (BAEHR, 1995). Estes materiais podem ser produzidos em diferentes formatos, em camadas ou

coberturas finas em implantes metálicos, redes porosas, compostos com componentes polímeros formando um compósito.

Os materiais cerâmicos bioreabsorvíveis participam do processo metabólico do organismo e apresentam a característica de sofrerem degradação por ações químicas ou biológicas, sendo lentamente substituídos por células em crescimento. São também estáveis a longo prazo e minimizam a possibilidade de perda de propriedades do implante. O fosfato tricálcico e o gesso estão incluídos nesta classe de cerâmicas (HENCH; BEST, 2013).

Os fosfatos tricálcicos (TCP), com fórmula química $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$, não são estáveis em soluções aquosas e em presença de umidade, sendo reabsorvidos pelo organismo entre 6 e 15 semanas após o implante, dependendo de algumas características como a porosidade, cristalinidade, pureza e rugosidade superficial do biomaterial (KAWACHI; BERTRAN; ALVES, 2000). As formas alotrópicas α e β -TCP exibem a mesma propriedade de osteocondução, porém a fase α -TCP apresenta maior bioatividade, sendo este fato atribuído ao arranjo estrutural desta fase, que possibilita que maior quantidade de íons Ca_2^+ e $(\text{PO}_4)_3^-$ seja trocada com o meio biológico. Ambos os fosfatos de cálcio descritos estão em estudos para aplicação como andaimes na área de engenharia tecidual, porém, como o TCP se degrada mais rapidamente pois sofre simultaneamente ação de mecanismos celulares e químicos, a previsão e o controle de sua taxa de degradação são mais difíceis. (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Os cimentos de fosfatos de cálcio (CFC) é uma outra classe de biomateriais cerâmicos reabsorvíveis que tem despertado interesse na área médica. Estes materiais são biodegradáveis e multicomponentes, constituídos por uma fase sólida inorgânica que pode ser composta por um ou mais fosfatos de cálcio e uma fase líquida, geralmente água ou soluções aquosas, os quais, ao serem misturados, formam uma pasta que enrijece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal, como resultado da precipitação de um ou vários fosfatos de cálcio. Durante a reação de precipitação, os cristais de Ca-P crescem e se entrelaçam, proporcionando, assim, a rigidez mecânica do cimento (BOHNER, 2000). A facilidade de manipulação e sua atoxidade acompanhado da possibilidade de serem injetados, o bom ajuste ao local de implante dentre outras características, tornam os cimentos de fosfatos de cálcio atrativos para utilização como enxertos e substitutos ósseos. Além disso, há a possibilidade de incorporar fatores de

crescimento para estimular reações biológicas específicas e de fármacos para a liberação controlada em locais pré-determinados do organismo (GINEBRA; TRAYKOVA, PLANELL, 2006; ZHANG *et al.*, 2014). Entre as desvantagens deste material estão a baixa resistência mecânica em comparação com o osso normal e o fato de não apresentar microporosidade, o que dificulta o crescimento celular em seu interior (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Os materiais biocerâmicos reabsorvíveis possuem uma resistência mecânica significativamente menor em comparação com os materiais biocerâmicos não reabsorvíveis, dessa forma, a composição física e química da biocerâmica determina a resposta biológica de cada material (PRAKASAM *et al.*, 2017).

O progresso notável da cerâmica em anos recentes resultou no desenvolvimento de materiais biocerâmicos reabsorvíveis com propriedades químicas, físicas e mecânicas que são satisfatórios para as aplicações biomédicas tornando o campo de aplicação muito amplo tendo como exemplo ortopedia, odonto-estomatologia, oftalmologia, cirurgia plástica e cirurgia cosmética. (HEYES *et al.*, 2005).

O interesse em materiais poliméricos reabsorvíveis existe há mais de 30 anos, mas sua aplicação clínica de forma mais generalizada é relativamente recente (BURSTEIN, 2008). Inicialmente foi observado que os polímeros tinham a capacidade de ser modelados e transformados em dispositivos médicos que poderiam, eventualmente, ser absorvidos pelo corpo. Entretanto, o exato mecanismo de absorção ou degradação ainda era incerto, o que gerou, no início de sua aplicação, o relato de muitas complicações com o uso de homopolímeros. Com o uso de copolímeros, foram observadas menores reações inflamatórias. Esses polímeros reabsorvíveis, no início, não foram amplamente utilizados devido a alguns fatores como o longo período de tempo até a reabsorção, a quantidade de inflamação causada e as questões relacionadas à sua estabilidade mecânica. No final da década de 80 e no início da década de 90 do século passado, o interesse pelo uso de polímeros reabsorvíveis foi retomado com a mistura de diferentes polímeros com características de reabsorção passando a ser dependentes da proporção da mistura entre ambos possibilitando uma grande melhora nessas limitações (MAIA, 2010).

De maneira geral, os polímeros podem ser de origem natural ou sintética, e são um dos biomateriais reabsorvíveis mais utilizado nos últimos anos. Os

polímeros sintéticos são geralmente degradados por hidrólise simples, enquanto os polímeros naturais são principalmente degradados pela ação de enzimas (TABATA, 2009). De forma geral, os polímeros degradáveis por hidrólise são geralmente preferidos como implantes devido às suas variações mínimas no local do dispositivo e de paciente para paciente em comparação com polímeros enzimaticamente degradáveis (KATTI, 2002). Particularmente os biopolímeros sintéticos reabsorvíveis tem sido utilizado pela engenharia tecidual para o desenvolvimento de andaimes, conhecidos como *scaffolds*, tridimensionais para confecção de cartilagens, ligamentos, meniscos e discos intervertebrais (NAVARRO, 2008), também são aplicados na ortopedia e como dispositivos implantados para liberação de fármacos (OH *et al.*, 2006). Esse grupo de biopolímeros apresenta como vantagens o fácil controle de síntese, origem ilimitada, não sofrem degradação mediada por células, são biodegradáveis e biocompatíveis. As desvantagens são pouca resistência mecânica, sofrem redução de tamanho ao longo do tempo, a interação célula-polímero é questionável, possuem superfície hidrofóbica e existe a possibilidade de reação tóxica local pela liberação de produtos ácidos de degradação (ABUKAWA *et al.*, 2006; OH *et al.*, 2006; PRECHEUR, 2007). Ainda como vantagens dos biopolímeros em relação aos biocerâmicos e biometálicos a facilidade de fabricação para produzir formas geométricas diversas (sólidos, filmes, membranas, entre outras), o processamento secundário, o custo razoável e a disponibilidade em encontrar materiais com propriedades mecânicas e físicas desejadas para aplicações específicas (WONG; BRONZINO; PETERSON, 2012,).

Ao selecionar um determinado biopolímero para aplicação médica, diversos critérios devem ser levados em conta devido ao fato de que cada polímero pode apresentar propriedades particulares que irão direcioná-lo para uma aplicação específica (ANGELOVA; HUNKELER, 1999). Os fatores que devem influenciar nas propriedades dos biopolímeros resultando em compostos com comportamento distintos e conseqüente potencial para ser utilizado em diferentes finalidades são as formas que as cadeias poliméricas podem assumir, a disposição das unidades monoméricas, a presença ou não de átomos ou grupos funcionais particulares, a rigidez estrutural, a polaridade da cadeia e a massa molar do polímero (HEATH; COOPER, 2013).

Para solucionar as desvantagens tanto dos biopolímeros, como das biocerâmicas, novos estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver biomateriais sintéticos híbridos ou compósitos, que possuam as vantagens das cerâmicas e polímeros, porém com melhores taxas de reabsorção após a implantação e melhor resistência mecânica (WAN; NACAMULI; LONGAKER, 2006).

A análise do mecanismo de degradação dos polímeros é um fator relevante no direcionamento de sua aplicação específica, devendo-se observar a cinética do processo, que irá definir o tempo de duração do implante dentro do organismo, a alteração progressiva de sua funcionalidade, já que progressivamente e de forma irreversível a estrutura e a composição do biopolímero serão modificados ao longo do tempo; também devem ser analisados as características dos produtos gerados ao longo de sua decomposição que podem, eventualmente, ser citotóxicos (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Todo esse cuidado se deve às diferenças significativas na forma de degradação dos biopolímeros, por exemplo, os polímeros sintéticos e naturais se degradam de formas distintas, por meio de hidrólise e através de enzimas, respectivamente (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Na área de engenharia de tecidos, os polímeros mais utilizados são os biodegradáveis, como os poliésteres alifáticos saturados, incluindo o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (ácido glicólico) (PGA), bem como o copolímero poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) (PGLA) (GUNATILLAKE; ADHIKARI, 2003). Esses compostos sofrem degradação hidrolítica. Após degradados, os componentes monoméricos de cada polímero são removidos naturalmente pelo organismo através de mecanismos altamente regulados para remover completamente os componentes monoméricos dos ácidos láctico e glicólico, por exemplo. Por conta dessas características, além de serem usados na confecção de andaimes para proliferação celular na engenharia de tecidos, esses polímeros têm sido utilizados também como suturas biodegradáveis, dispositivos absorvíveis de fixação óssea e matrizes para a liberação de fármacos. (REZWAN *et al.*, 2006; TIAN *et al.*, 2012). Além do PLA, PGA e PGLA, também são bastante utilizados como biopolímeros reabsorvíveis o poli-hidroxibutirato (PHB), e policaprolactona (PCL). O PCL é um poliéster alifático que embora seja difícil controlar sua taxa de degradação, é amplamente utilizado em implantes médicos, sendo geralmente empregado no caso de implantes de longo prazo e como sistema de administração de medicamentos. Devido à sua cristalinidade e permeabilidade possui alta flexibilidade e opções de modelagem

para formar formas diferentes de dispositivos. O PHB é outro tipo de polímero biodegradável com alta cristalinidade e, devido à sua fragilidade, não é utilizado para aplicações práticas, mas sim como componente de misturas com outros polímeros a fim de se obter um composto com as propriedades desejadas (PRAKASAM *et al.*, 2017).

Os polímeros reabsorvíveis, notadamente os aplicados à engenharia de tecidos, é uma área dos biomateriais atraente e fascinante, mas ao mesmo tempo muito complexa, pois incluem vários conceitos de tecnologia de polímeros combinados com biologia celular avançada e interações superfície do implante-células adjacentes (LANGER; VACANTI, 1993). Geralmente, os pesquisadores trabalham com a química avançada de polímeros, onde sintetizam, funcionalizam polímeros reabsorvíveis e projetam estruturas porosas ou não, sempre avaliando a resposta celular à presença desse material no organismo. Nesse contexto surge uma área de pesquisa que ainda gera muitos questionamentos, onde se busca cada vez mais detalhes sobre as interações entre células e materiais de implante para que se possa avançar nessa área e desenvolver produtos comerciais novos e aprimorados na engenharia de tecidos e também nas outras áreas onde são aplicados os biopolímeros reabsorvíveis (PAPPALARDO; MATHISEN; FINNE-WISTRAND, 1993).

Os biomateriais metálicos reabsorvíveis quebram um paradigma de que biomateriais metálicos necessariamente tem que ser resistentes à corrosão e surge como uma alternativa interessante para implantes biomédicos. O lado favorável da corrosão dos implantes metálicos é usado para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aplicações vantajosas em cirurgias ortopédicas, pediátricas e cardiovasculares, nas quais se teria dificuldade de remoção do dispositivo sem danificar o tecido saudável (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Nos últimos anos, houve muito destaque sobre novas tecnologias médicas baseadas no uso de metais reabsorvíveis como implantes. Assim como as outras classes, os implantes metálicos se dissolvem completamente no corpo após cumprir a função necessária, eliminando assim os potenciais efeitos nocivos dos implantes permanentes (HERMAWAN, 2018). A norma ASTM F3160-16 (ASTM, 2016) define o termo reabsorvível como "um material ou substância estranha inicialmente distinta que diretamente ou através da degradação pretendida pode passar ou ser metabolizada ou assimilada pelas células e / ou tecido".

3.2.1 Biomateriais metálicos reabsorvíveis

Quando são utilizados implantes metálicos reabsorvíveis, a expectativa é de que o metal sofra uma corrosão gradual e seja reabsorvido pelo organismo, induzindo uma resposta apropriada do hospedeiro em relação aos produtos de corrosão liberados e, em seguida, se dissolva completamente após cumprir a missão de ajudar na cicatrização de tecidos sem resíduos de implantes, tornando desnecessária uma cirurgia futura para correção ou retirada do implante. Os componentes da liga metálica reabsorvível devem ser elementos metálicos que necessariamente podem ser metabolizados pelo corpo humano e demonstre taxas de degradação apropriadas no organismo (LI; ZHENG; QIN, 2014).

O uso de implantes metálicos reabsorvíveis ao invés de implantes metálicos permanentes pode proporcionar meios muito mais eficazes de fixação de fraturas para aplicações em que é esperada a regeneração completa do tecido. Por apresentarem boa biocompatibilidade in vivo, perfil de degradação controlado e força mecânica suficiente para apoiar o osso durante processo de regeneração, as ligas de magnésio (Mg), ferro (Fe) e zinco (Zn), atualmente, são os metais biodegradáveis mais pesquisados para usos ortopédicos e cardiovasculares (PRASSAD *et al.*, 2017). Quando comparados aos polímeros bioabsorvíveis, por exemplo, copolímero de polilactídeo (PLA), poliglicolídeo (PGA) ou ácido polilático-glicólico (PLGA), os metais bioabsorvíveis têm um comportamento mecânico superior uma vez que esses polímeros são quebradiços, e para aplicações em que forças significativas são aplicadas ao implante, podem não ser adequados (ZHAO *et al.*, 2017). Além disso, ao contrário de Mg, Fe e Zn, cujos produtos de biodegradação são naturalmente absorvidos pelas células hospedeiras, os subprodutos da degradação dos polímeros podem ocasionar inflamação do tecido ou até a necrose do mesmo (BOWEN *et al.*, 2016).

Na pesquisa para o desenvolvimento dos metais reabsorvíveis, há uma busca constante por metais e ligas biocompatíveis, que tenham um equilíbrio entre o nível de propriedades mecânicas e de corrosão no ambiente in vivo. Espera-se que um implante metálico mantenha sua integridade mecânica durante o período de cicatrização necessário, enquanto se deteriora progressivamente. Nesse contexto, a pesquisa básica em metais absorvíveis gira em torno de três aspectos principais: (a) estudar a toxicidade dos metais in vitro e in vivo como uma indicação de

biocompatibilidade; (b) aprimoramento das propriedades mecânicas dos metais através do projeto de ligas e processos metalúrgicos; (c) controlar o comportamento de corrosão dos metais modificando seu substrato ou superfície por meio de revestimento ou outros tratamentos de superfície (HERMAWAN, 2018).

Espera-se que os materiais biodegradáveis, independentemente de sua origem, se degradem progressivamente ao longo de um período de tempo. Os metais são rígidos e têm alta resistência mecânica em comparação com os polímeros. Mesmo assim, a expectativa é de que as ligas biodegradáveis à base de magnésio e ferro se degradem com o metabolismo a uma taxa apropriada no corpo humano. Uma liga de Mg porosa, por exemplo, se degrada rapidamente *in vivo*. O nível de porosidade, o tamanho e a interconectividade dos poros, são fatores importantes na utilização de materiais metálicos porosos como biomaterial, já que eles auxiliam a reconstrução do tecido a partir do implante auxiliando a angiogênese (PRAKASAM *et al.*, 2017).

O ferro, o magnésio e o zinco são elementos nutricionais essenciais para um corpo saudável, mas as ligas à base de Mg como implantes biodegradáveis têm algumas vantagens sobre as ligas à base de Fe e Zn, primeiro a ingestão diária recomendada para um adulto é diferente; a de magnésio é 240 a 420 mg por dia e é até 52,5 vezes maior que a do ferro, 8 a 18 mg dia por dia, e que a do zinco, 8 a 11 mg por dia. (CHEN *et al.*, 2014). Além disso, o módulo elástico do magnésio (41 a 45 GPa) é mais próximo do osso natural (3 a 20 GPa) do que o de ferro (211,4 GPa) ou zinco (90 GPa) (BOWEN; DRELICH; GOLDMAN, 2013; PURNAMA *et al.*, 2010). A incompatibilidade dos módulos elásticos pode levar o implante a transportar uma porção maior da carga e causar blindagem ao estresse do osso (SEAL; VINCE; HODGSON, 2009). Essa incompatibilidade biomédica pode resultar em problemas clínicos críticos, como afrouxamento precoce do implante, danos ao processo de cicatrização, espessamento esquelético e inflamação crônica (SALAHSHOOR, 2012). Apesar do progresso que foi feito no desenvolvimento de ligas à base de Mg como implantes biodegradáveis nos últimos anos, alguns desafios fundamentais ainda não foram resolvidos e seu uso é ainda é inibido principalmente por suas altas taxas de degradação e consequente perda de integridade mecânica em níveis de pH entre 7,4 e 7,6 e nos ambientes com alto teor de cloretos de sistemas fisiológicos (KANNAN; RAMAN, 2008).

Nos últimos anos, o Mg e suas ligas foram apontados como uma nova classe de materiais metálicos reabsorvíveis e foram ganhando cada vez mais estudos sobre o uso deles como um potencial material base para aplicações ortopédicas. Kanrani e Flack (2019), enumeram alguns motivos que levaram as ligas de Mg a atraírem interesses por aplicações em implantes temporários, como placas ósseas e parafusos em ortopedia e como stents em na área cardiovascular: (a) o Mg e suas ligas têm uma capacidade natural de biodegradar devido à sua corrosão em soluções aquosas, especialmente se elas contêm íons cloreto (KRAUS *et al.*, 2012; WITTE *et al.*, 2006). Em comparação com o Fe e suas ligas, os implantes de liga Mg degradam mais rapidamente em ambientes fisiológicos. (b) O Mg apresenta excelente biocompatibilidade: os íons Mg (Mg^{2+}) liberados durante o implante e a degradação são utilizados no metabolismo regular e, a princípio, não há limites tóxicos críticos ou efeitos foram relatados para os íons Mg^{2+} (LI *et al.*, 2004; MAGUIRE; COWAN, 2002). (c) O módulo elástico de Mg (40–45 GPa) é próximo à rigidez do osso natural (3–20 GPa) em comparação com materiais metálicos convencionais, como aço inoxidável (200 GPa), ligas à base de cobalto (230 GPa) e ligas de titânio (115 GPa), reduzindo assim o efeito de proteção contra o estresse (NIINOMI *et al.*, 2012). (d) As ligas de Mg são metais excepcionalmente leves, com densidade variando de 1,74 a 2,0 g / cm³, que é muito menor do que a de, por exemplo ligas biomédicas de titânio (4,4-4,5 g / cm³) e próximas às do osso natural (1,8-2,1 g / cm³) (GU *et al.*, 2010), levando a implantes mais leves do que outros biomateriais metálicos.

O Mg é um biomaterial promissor para substituição óssea devido ao seu excelente conjunto de propriedades muito semelhante às propriedades dos ossos tornando-o um suporte ideal para a regeneração do tecido ósseo. No entanto, o uso de Mg em condições fisiológica ainda permanece problemático devido à sua rápida corrosão em ambiente fisiológico. Portanto, ainda é necessário um dispositivo à base de ligas de Mg estrategicamente projetado que retenha sua resistência mecânica por um período de tempo suficiente e corra a uma taxa controlada (KANRANI; FLACK, 2019).

O Zn é outro elemento químico metálico que desempenha um papel significativo no organismo humano. Atualmente, as ligas de Zn estão sendo exploradas para aplicações em stents metálicos bioabsorvíveis, uma vez que a maioria dos tecidos tem boa tolerância ao excesso de íons Zn (BOWEN *et al.*, 2016).

A taxa de corrosão do Zn puro é menor que a do Mg puro. Além do uso de Zn em aplicações de stents, atualmente são investigados zinco puro e ligas de zinco (especificamente Zn-Mg) para fixação de fraturas. Combinando zinco ao magnésio aumenta a taxa de corrosão e, ao mesmo tempo, melhora as propriedades mecânicas da liga (HEIDEN; WALKER; STANCIU, 2015). No entanto, investigações adicionais sobre o comportamento de corrosão dessas ligas no organismo são necessárias para entender completamente os mecanismos de corrosão, como o papel das camadas de óxido de superfície na biodegradação e nas interações tecido-implante (PRASSAD *et al.*, 2017).

Entre os metais biodegradáveis, o ferro tem a menor tendência a se dissolver, com taxas de degradação comparadas ao remodelamento arterial, o que é, em parte, atribuída à formação de uma camada protetora de óxido de superfície, que atua como uma barreira para impedir a rápida degradação (HEIDEN; WALKER; STANCIU, 2015). Embora as propriedades mecânicas superiores e o processo lento de corrosão sejam atributos positivos, eles também podem produzir algumas consequências indesejáveis como uma corrosão incompleta no período de acompanhamento, sugerindo a necessidade de aumentar a taxa de degradação da liga, nunca se esquecendo que a corrosão deve ser cuidadosamente controlada pois a produção de subprodutos da degradação do óxido de ferro e a presença de íons metálicos no tecido próximo ao implante pode superar a ingestão diária recomendada de ferro é de 6 a 20 mg, e ocasionar uma overdose de ferro no organismo, o que, a longo prazo, podem trazer efeitos indesejáveis à saúde do paciente (BOWEN *et al.*, 2016). Devido à sua natureza magnética, a presença de ferro em implantes cirúrgicos pode ocasionalmente interferir na ressonância magnética (RM), que é comumente usada para visualizar a anatomia e os processos fisiológicos do paciente durante o diagnóstico, a cura e a observação de acompanhamento. As propriedades mecânicas do ferro são semelhantes às dos materiais utilizados como implantes permanentes, e, portanto, não oferecem uma correspondência adequada de um osso natural. Para aplicação ortopédica, a taxa de degradação excessivamente lenta pode prejudicar a regeneração do tecido e limitar a transferência de forças para o osso em crescimento, resultando em proteção contra o estresse, o que, por sua vez, resulta em densidade óssea reduzida no local do implante. Essa inconveniência pode ser contornada através da introdução de porosidade controlada na maior parte do implante de Fe (HONG *et al.*, 2016).

Os biomateriais metálicos reabsorvíveis também têm recebido atenção especial por parte dos pesquisadores no desenvolvimento de características que o habilitam para uma nova função. É sabido que muitos elementos metálicos estão essencialmente presentes nos corpos humanos, em quantidades relativamente maiores, como Na, K, Ca e Mg, ou em quantidades mínimas, como Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Cr, Sn, V e Ni, que desempenham funções biológicas mais ou menos importantes para atividades fisiológicas nos corpos. Deficiências desses elementos metálicos nos corpos humanos podem causar algumas doenças. No entanto, a dose excessiva de elementos metálicos pode causar efeito citotóxico no corpo humano. A faixa de quantidade segura para diferentes elementos metálicos nos corpos não são iguais, uns são relativamente altos e outros muito mais baixos. A maneira convencional de suplementar um metal deficiente no corpo é geralmente administrar por via oral ou injetar intramuscularmente alguns medicamentos no corpo que contenham o metal deficiente ou seu composto. Mas isso nem sempre é eficaz, pois pode ser difícil para o elemento metálico complementar alcançar a posição alvo onde é necessário (REN; YANG, 2013).

É sabido que qualquer metal em um ambiente agressivo, incluindo o ambiente fisiológico no corpo humano, mesmo a uma taxa extremamente baixa, irá sofrer corrosão. Isso certamente resultará em uma liberação contínua, mesmo que pequena, de um determinado elemento metálico que está ligado no implante de metal nos tecidos circundantes. A ideia é oferecer a um biomaterial metálico, geralmente usado para aplicação de carga no corpo humano, uma biofunção especial que atuará nos tecidos vizinhos ao implante através da liberação contínua de um elemento metálico especialmente ligado ao implante. A liberação do elemento metálico especial deve estar abaixo do limite de biossegurança do corpo. Nessa situação, é esperado que o duplo implante execute simultaneamente as funções esperadas.

O uso de metais implantáveis ainda insere inúmeros desafios importantes a serem superados. Para metais reabsorvíveis como o Mg e o Fe, o controle sobre o mecanismo e a taxa de biodegradação é crítico já que a degradação prematura pode levar à perda da resistência mecânica antes que o tecido ou função seja totalmente restaurado. Por outro lado, a presença a longo prazo de metais como aço, ligas de Co-Cr ou Ti no corpo pode aumentar o risco de desenvolvimento de reações de hipersensibilidade cutânea e sistêmica nas regiões vizinhas ao implante

e também por conta de uma resistência mecânica relativamente alta desses metais, em comparação com o tecido ósseo natural, pode acarretar em enfraquecimento dos ossos na proximidade levando a osteopenia e posterior osteoporose (IVANOVA, 2014).

Os biomateriais metálicos reabsorvíveis podem ser classificados em metais puros, ligas reabsorvíveis e compósitos com matriz de metal reabsorvível.

Os metais puros incluem os metais compostos principalmente por um elemento metálico, com níveis de impurezas inferiores aos limites de tolerância. As taxas de corrosão dos metais reabsorvíveis nesta categoria são definidas principalmente pelo traço de impurezas no metal puro. As ligas metálicas reabsorvíveis englobam metais reabsorvíveis com várias microestruturas e um ou mais elementos de liga. Considerando a preocupação com a biossegurança dos produtos de corrosão, os elementos de liga e suas quantidades devem ser controlados para não causar efeitos fisiopatológicos e toxicológicos adversos.

Os compósitos com matriz de metal reabsorvível requerem que todos os componentes dentro dos compósitos sejam reabsorvíveis e que o principal componente seja um metal reabsorvível. Fundamentalmente, o aspecto mais importante é que os materiais sejam não-tóxicos para o organismo (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

O futuro dos estudos para os biomateriais reabsorvíveis, devem seguir na direção de pesquisa e desenvolvimento baseada nas exigências clínicas de se obter taxas de degradação controláveis, estabilidade mecânica prolongada e excelente biocompatibilidade, esses objetivos devem ser alcançados através da otimização do projeto da composição química da liga, da regulação da microestrutura e, portanto, das propriedades mecânicas e modificação da superfície da liga (LI; ZHENG; QIN, 2014).

Os critérios de desempenho de um dispositivo BM ideal devem coincidir com o processo de reconstrução do tecido lesionado fornecendo suporte mecânico temporário imitando o desempenho dos implantes metálicos tradicionais e dissolver em prazos mais longos com uma degradação apropriada a uma taxa tolerável para o corpo humano (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

3.3 SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

Em 1960, Duwez e seus colegas de pesquisa desenvolveram uma nova técnica para aumentar a solubilidade sólida e, conseqüentemente, produzir fase sólida cristalina metaestável ou amorfa em alguns sistemas simples de liga eutética binária, sendo então considerados os pioneiros no desenvolvimento desse processo. Nesses trabalhos iniciais, os pesquisadores empregaram uma técnica na qual uma pequena gota de metal fundido atingia uma superfície fria que se movimentava em alta velocidade, resultando em uma pequena porção não uniforme de material solidificado chamado de "*splat*". As taxas de resfriamento para este processo foram estimadas entre 10^5 e 10^6 K/s, muito maiores que as taxas de solidificação convencionais que são 10^2 K/s ou menores (ANANTHARAMAN, 1984; SURYANARAYANA, 1990). Desde a introdução da solidificação rápida de fundidos metálicos por Duwez, uma grande variedade de técnicas foi desenvolvida para obtenção de ligas produzidas por esse processo. A solidificação rápida a partir do estado líquido é uma das mais importantes técnicas de processamento fora das condições de equilíbrio e tem sido frequentemente empregada para melhorar as propriedades e o desempenho das ligas existentes e também para o desenvolvimento de composições inteiramente novas (CHO *et al.*, 1999). Apesar da grande variação de efeitos da solidificação rápida de sistema para sistema, os principais efeitos são: (i) diminuição do tamanho do grão, (ii) aumento da homogeneidade química, (iii) extensão dos limites de solubilidade sólida, (iv) criação de fases cristalinas metaestáveis e (v) formação de vidros metálicos (ALSHMRI, 2012; CAHN, 1991; DAVIS *et al.*, 1994). Alguns desses efeitos ainda podem ser ampliados e/ou melhorados, conforme a necessidade, através da adição de elementos insolúveis que formarão precipitados finos podendo resultar na definição de limites para o tamanho dos grãos, no controle do crescimento dos grãos durante o processo de consolidação e no aumento da resistência da liga (LOCCI; BLOOM; HEBSUR, 1988; WORTNER; CABO, 1987).

O processo de solidificação ocorre quando o material passa do estado líquido para o estado sólido através dos mecanismos de nucleação e crescimento de grãos, resultando em uma baixa mobilidade dos átomos dentro da estrutura do material no estado sólido. Para que a solidificação rápida aconteça deve haver uma série de condições termodinâmicas que são atingidas pelo excesso de energia livre no

fundido resfriado abaixo da temperatura de fusão do material, tornando os seguintes critérios satisfeitos (LAVERNIA; AYERS; SRIVATSAN, 1992.):

- Alto sub-resfriamento antes da ocorrência de solidificação.
- Alta velocidade da frente de solidificação $s \rightarrow l$ durante a solidificação contínua.
- Alta taxa de resfriamento durante a solidificação.

Atualmente, o termo solidificação rápida, é definido, de forma simples, como uma extinção rápida do estado líquido utilizando taxas de resfriamento da ordem de 10^4 K/s ou superior. O conceito de solidificação rápida pode ser expandido quando processos com taxas de resfriamento mais baixas, como algumas técnicas de produção de pó, foram incluídos na definição de solidificação rápida. Dessa forma, a tecnologia de solidificação rápida incorpora um grande número de processos diferentes. Esses processos podem ser classificados em função de seus produtos resultantes, em função da microestrutura resultante ou em função da taxa de resfriamento (LOCCI; NOEBE, 1986).

Os produtos mais comuns obtidos por técnicas de solidificação rápida incluem pós, flocos, fitas, fios e folhas. Um fator essencial associado a quase todas as técnicas atuais de solidificação rápida é que o produto como solidificado é muito pequeno, na ordem de micron, em pelo menos uma dimensão, tornando a relação entre superfície e volume do produto muito grande. Isso é essencial para obter taxas muito altas de resfriamento ou solidificação. Um objetivo importante de todos os processos de solidificação rápida é produzir uma fase sólida de composição uniforme sem segregação em escala micro ou macro de elementos de liga (LAXMANAN, 1987). Vale lembrar que mesmo quando utilizados em aplicações de alta temperatura, as principais vantagens dos materiais produzidos por solidificação rápida continuam sendo uma maior homogeneidade, refinamento de grãos e aumento de resistência mecânica.

Suryanarayana (1999) define a taxa de resfriamento em 10^4 K/s ou maior para que a solidificação rápida aconteça resultando em significativas mudanças microestruturais e constitucionais. As modificações microestruturais incluem refinamento de grãos e efeitos de segregação reduzida, enquanto as alterações constitucionais incluem a formação de soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias e amorfas cristalinas metaestáveis (ANANTHARAMAN; SURYANARAYANA, 1987; LIEBERMANN, 1993). Essas mudanças, isoladamente ou em combinação, melhoram o comportamento mecânico e o desempenho das

ligas que passam pelo processo de solidificação rápida quando comparamos com as ligas obtidas na forma de lingotes, valendo acrescentar que os resultados foram especialmente significativos para metais leves (CHO *et al.*, 1999).

Seguindo na mesma linha, Jurci *et al.* (2007), sugeriram que a solidificação rápida, fora das condições de equilíbrio, podem apresentar fases supersaturadas, fases intermediárias metaestáveis ou, em situações específicas, constituintes amorfos e ainda tem potencial suficiente para superar, com sucesso, os problemas relacionados à segregação produzindo materiais com seus principais constituintes estruturais refinados e isentos de segregação com uma composição química incomum e propriedades mecânicas únicas.

A solidificação rápida impõe uma brusca extração de energia térmica permitindo assim, grandes desvios em relação ao diagrama de equilíbrio, evidenciando as vantagens dos efeitos relacionados às microestruturas, incluindo uma combinação de alterações na morfologia dos grãos como refinamento e forma dos grãos e a forma e localização das fases presentes (KATGERMAN; DOMB, 2004; LAVERNIA; SRIVATSAN, 2010).

Processos de solidificação rápida são considerados ferramentas potenciais para introduzir modificações na microestrutura do material. Essas modificações na estrutura alteram as propriedades mecânicas dos materiais podendo adequar as mesmas para as condições de uso desejadas. Através da solidificação rápida e consequente alteração nas propriedades há a possibilidade de minimizar o efeito indesejável dos compostos intermetálicos frágeis, promovido pela presença de algumas impurezas comuns em ligas metálicas. O resfriamento rápido de uma liga desde o estado líquido até a solidificação, permite a obtenção de materiais com microestruturas que não estão previstas nos diagramas de equilíbrio das ligas. A obtenção de novos materiais com alteração nas microestruturas e com propriedades únicas relacionadas à essa microestrutura obtida, tem relação com composição química da liga e também com o mecanismo de resfriamento rápido. Através de elevadas taxas de resfriamento pode-se obter algumas características interessantes para determinadas aplicações como alteração nos limites de solubilidade sólida de um elemento de liga na matriz, formação de fases metaestáveis e também de mudar a morfologia dos compostos intermetálicos diminuindo a interferência negativa que esses compostos podem trazer ao material (RIOS *et al.*, 2002).

Em alguns textos, taxas de resfriamento na ordem de 10^2 a 10^6 K/h, são consideradas suficientes para o processo de solidificação rápida, aumentando assim a força motriz termodinâmica gerada. Alshmri (2012), relaciona os parâmetros e os efeitos do processo de solidificação rápida com as propriedades que podem ser obtidas; a liga pode se solidificar e apresentar várias fases metaestáveis devido a alteração da velocidade de nucleação e de crescimento de grãos, podendo haver assim, um aumento da solubilidade de metais em ligas, formação de novas fases metaestáveis, refinamento de grãos, aumento na homogeneidade da liga e, se a taxa de resfriamento for suficientemente elevada, a ponto de haver a redução da temperatura do líquido abaixo da temperatura de formação vítrea do material, haverá a formação do sólido amorfo.

Quando acontece alteração na microestrutura do material devido a solidificação rápida, podemos obter várias condições favoráveis para uma mudança significativa nas propriedades mecânicas do material, como por exemplo, se após a solidificação rápida houver refinamento de grãos do material, espera-se maior resistência à fratura e ao impacto e um aumento na ductilidade.

Quando ocorre um aumento da solubilidade de metais nas ligas, propriedades importantes também podem ser alcançadas, por exemplo, com o aumento na homogeneidade química, pode-se melhorar propriedades de resistência à corrosão/oxidação e melhorar as respostas em tratamentos térmicos, da mesma forma que se houver formação de fases cristalinas metaestáveis haverá melhoras em propriedades físicas e mecânicas. Se houver a formação de fases amorfas, além de propriedades físicas e mecânicas, a resistência à corrosão também pode ser melhorada (ALSHMRI, 2012).

3.3.1 Resfriamento via *melt spinning*

Os estudos relacionados à solidificação rápida de metais tiveram início em 1960 com o trabalho de Duwez, Klement e Willens (1960), os quais obtiveram os primeiros vidros metálicos da liga $Au_{75}Si_{25}$, empregando uma técnica, na qual uma gota de metal líquido é lançada sobre uma superfície de cobre. A partir daí, desenvolveram-se novas técnicas com o aprimoramento na área de vidros metálicos (SURYANARAYANA; INOUE, 2013).

Um grande número de dispositivos projetados para a produção de material através do processo de solidificação rápida foi desenvolvido desde então e podem ser classificados de várias maneiras diferentes. JONES (1984) sugere uma classificação dos métodos de solidificação rápida em três grupos: (a) métodos de pulverização, (b) métodos de superfície e (c) métodos de resfriamento. O resfriamento via melt spinning está inserido nesse terceiro grupo.

O processo *melt spinning* foi desenvolvido por Strange e Pim (1908), sofrendo alterações significativas por Pond (1958). A vantagem desse processo está na possibilidade de se produzir fitas delgadas e contínuas, através do lançamento do metal líquido na superfície externa de uma roda, que são arremessadas da mesma através da rotação (RUSSEW; STOJANOVA, 2016).

O objetivo dos métodos de resfriamento é a produção de uma seção muito fina de metal líquido que é resfriada por um bloco de resfriamento maior. Entre esses tipos de métodos, o resfriamento via *melt spinning* é o mais utilizado por causa de suas taxas de resfriamento relativamente altas de até 10^6 K/s, permitindo a produção de tiras contínuas cristalinas ou amorfas metaestáveis. Some-se a isso a possibilidade de um alto volume de produção industrial devido a alta praticidade da técnica (CAHN *et al.*, 1976). Na verdade, o desenvolvimento da técnica de *melt spinning* tem sido o principal responsável pelo progresso acelerado da tecnologia de solidificação rápida desde os anos sessenta do século XIX.

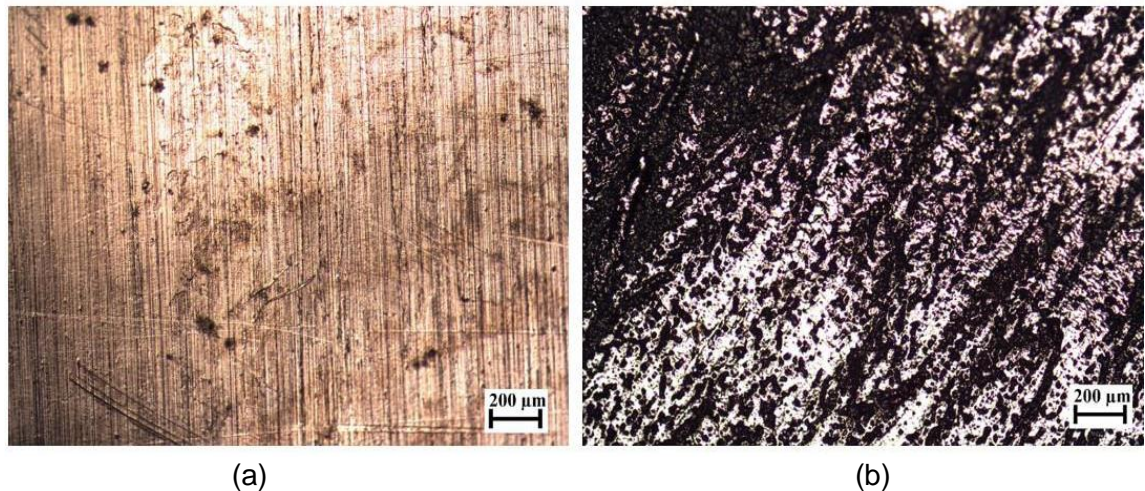
Existem dois tipos baseados no processo de *melt spinning*. O primeiro ocorre quando um fluxo de metal fundido é injetado através de um orifício em meio a fluido de refrigeração (geralmente ar). Esse tipo é chamado de FFMS (*free-flight melt spinning*). O segundo tipo, chamado de CBMS (*chill-block melt spinning*) consiste em ejetar o metal fundido sobre uma superfície de metal, com resfriamento, em rotação. O CBMS é indicado com bons resultados para a produção das fitas contínuas, pois, a distância que o metal fundido percorre até a superfície de resfriamento é possível ser controlada (UZUN; KARAASLAN; KESKIN, 2001).

As demandas cada vez maiores de ligas leves nas indústrias aeroespacial e automobilística foram as principais necessidades que levaram ao desenvolvimento de novos materiais e técnicas avançadas de processamento que exploram o processamento de materiais em condições fora de equilíbrio (ou não-equilíbrio) (SURYANARAYANA, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Fitas Sn-Zn com 3 e 5 %-peso de Zn, previamente produzidas por solidificação rápida (*melt spinning*) (RUSSI, 2018), foram utilizadas e denominadas nesse trabalho como Sn-3Zn e Sn-5Zn, respectivamente. A Figura 1 mostra uma micrografia do material Sn-3Zn (RUSSI, 2018).

Figura 1 - Aspectos microscópicos das fitas Sn3Zn obtidas por *melt spinning*:



Fonte: RUSSI (2018, p.53).

Legenda: (a) Face Brilhante.

(b) Face Opaca.

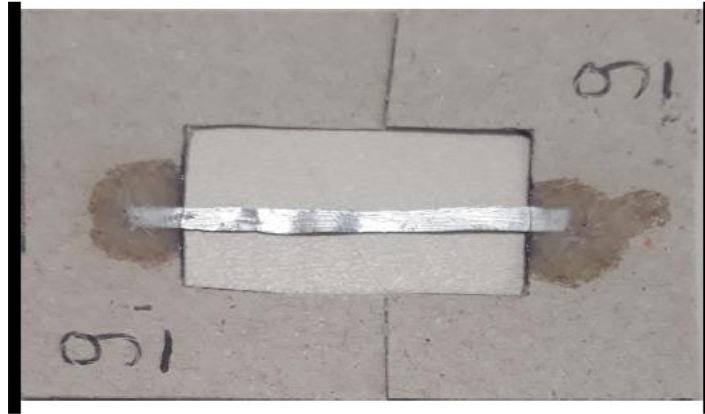
Para a realização de ensaios de tração desses materiais, foram confeccionados corpos de provas com dimensões médias de 3 mm de largura por 40 mm de comprimento, de acordo com a norma ASTM E-8M. Assim, 10 corpos de prova de Sn-3Zn e 10 corpos de prova Sn-5Zn, que foram numerados de CP1-CP10 e CP11-CP20, respectivamente.

Os corpos de prova foram pesados e tiveram suas dimensões (largura e comprimento) medidas em um projetor de perfil Hexagon localizado na ETEC João Baptista de Lima Figueiredo em Mococa/SP, para também identificar porosidade e irregularidades na largura das fitas que poderiam afetar os ensaios de tração.

As extremidades dos corpos de prova foram coladas em uma cartolina para proteção contra o esmagamento da garra na máquina de ensaios, sendo assim de um lado a cartolina e do outro lado a cola exerceram essa função.

A Figura 2 mostra um corpo de prova típico confeccionado para os ensaios de tração.

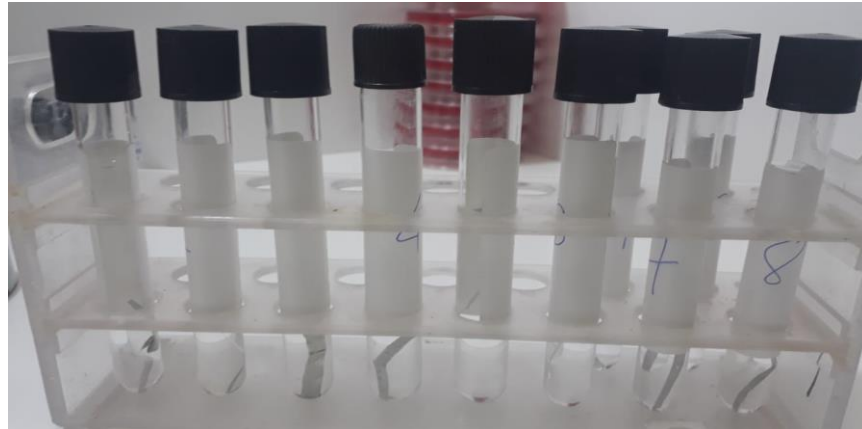
Figura 2- Detalhe do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração



Fonte: Autor (2021).

Para verificar o efeito da permanência em meio corpóreo nas propriedades mecânicas de tração, foram separados 5 corpos de prova de cada composição química, os quais foram imersos em solução corpórea SBF por 43 dias a 36°C. Nessas condições obtivemos 4 situações. Grupo 1: liga Sn-3%Zn com imersão em líquido corpóreo. Grupo 2: liga Sn-3%Zn sem imersão em líquido corpóreo. Grupo 3: liga Sn-5%Zn com imersão em líquido corpóreo. Grupo 4: liga Sn-5%Zn sem imersão em líquido corpóreo. A Figura 3 mostra o esquema com os corpos de prova imersos em fluido corpóreo.

Figura 3 – Corpos de prova imersos em solução corpórea SBF.



Fonte: Autor (2021)

Para verificar possível variação da massa após imersão em solução corpórea SBF, os corpos de prova que foram imersos passaram por nova pesagem.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal instalada na EEL-USP com uma célula de carga na ordem de 1N a 5N, já que se estimava uma tensão de ruptura muito baixa. Os corpos de prova foram preparados para que a garra que os segura durante a execução dos ensaios atuasse de forma correta e evitasse o escorregamento ou esmagamento do corpo de prova durante o ensaio ou a ruptura muito próxima das garras. A Figura 4 mostra os detalhes da garra utilizada para a fixação dos corpos de prova avaliados neste trabalho.

Figura 4 – Detalhe da garra utilizada para fixação dos corpos de prova durante os ensaios de tração.



Fonte: Autor (2021).

Assim, a partir dos dados obtidos nos ensaios de tração, curvas tensão-deformação foram plotadas, e as seguintes propriedades mecânicas foram determinadas para cada corpo de prova: tensão de escoamento (pelo método de deformação residual 0,2%), módulo de elasticidade, resiliência, limite de resistência à tração, tensão de ruptura, deformação total e tenacidade. Seguindo, os valores médios e correspondentes desvios padrões de cada propriedade mecânica foram devidamente calculados para cada liga e condição avaliada.

A caracterização microestrutural das fitas de Sn-3Zn e Sn-5Zn como recebidas (após solidificação rápida por *melt spinning*) e após imersão em solução corpórea SBF foram conduzidos por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foram obtidas imagens da região de fratura após realização dos ensaios de tração e também micrografias das amostras como recebidas, espectrometria por dispersão de energia (EDS) para a determinação dos teores das fases formadas nas fitas foram conduzidos em termos de Sn e Zn para as amostras não imersas e para as amostras imersas foram consideradas também as presenças de Na, Mg e P. Através do EDS foi feito um mapeamento para determinar a localização do Sn e do Zn nas amostras. Os experimentos de DRX das fitas foram realizados em equipamento Rigaku Geiger-Flex disponível na UFSCAR-São Carlos utilizando 40 kV, 40 mA, faixa de varredura (2θ) entre 20 e 90°, passo angular de 0.02, com monocromador curvo de grafite e detector do tipo cintilador SC). Imagens de MEV foram obtidas em um MEV instalado na UNIFEI-Itajubá utilizando o detector de elétrons retroespalhados.

Dessa forma, objetiva-se relacionar o efeito da composição química e da rota de processamento na microestrutura e nas propriedades mecânicas de tração de ligas Sn-Zn potencialmente atrativas para aplicações em diferentes áreas da saúde.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processamento das ligas Sn-3Zn e Sn-5Zn (%-massa) por solidificação rápida (melt spinning) e a necessidade de entender seu comportamento em meio corpóreo, as fitas no estado como-produzidas e após imersão em fluido corpóreo simulado foram então avaliados.

5.1 ANALISES DO MATERIAL APÓS IMERSÃO

Após o período de imersão em líquido SBF, por 1032 horas, as amostras indicam uma pequena tendência de aumento de massa. Os tempos limitados adotados não possibilitaram a identificação de possível degradação destes materiais, enquanto que tal variação pode estar relacionada com uma pequena deposição de substâncias contida no fluido corpóreo simulado. A tabela 1 mostra as massas dos corpos de prova antes e depois que foram submersos em líquido SBF. Os corpos de prova 1 ao 5 correspondem à liga Sn-3Zn e os corpos de prova 11 ao 16 correspondem à liga Sn-5Zn.

Tabela 1 – Variação de massa antes e depois da imersão em líquido SBF

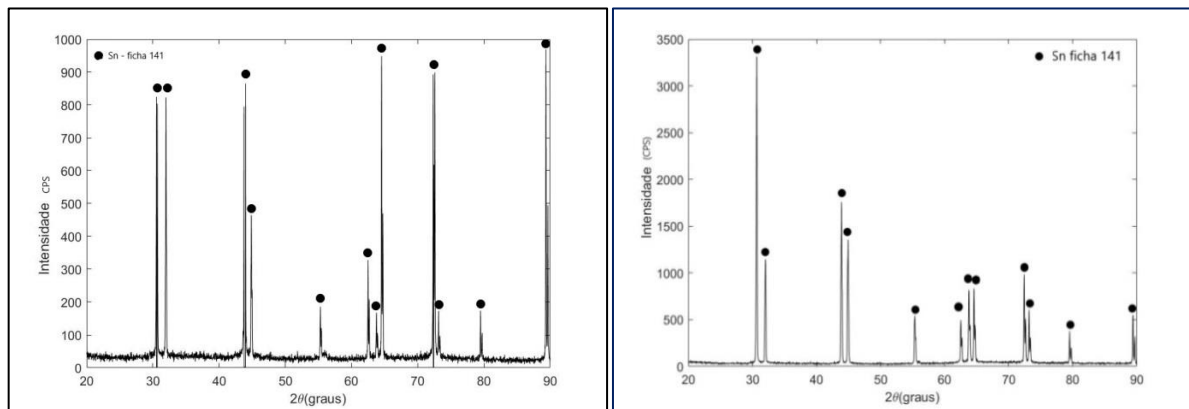
CDP	Antes da Imersão (g)	Após a Imersão (g)	Variação de massa (g)
1	0,0196	0,0198	0,0002
2	0,0214	0,0219	0,0005
3	0,0247	0,0251	0,0004
4	0,0254	0,0258	0,0004
5	0,0193	0,0198	0,0005
11	0,0129	0,0130	0,0001
12	0,0242	0,0249	0,0007
13	0,0236	0,0240	0,0004
15	0,0228	0,0235	0,0007
16	0,0223	0,0228	0,0005

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras solidificadas por *melt spinning* das ligas Sn-3Zn e Sn-5Zn (%-massa), antes e após a imersão em solução corpórea simulada (SBF). Observa-se a formação de picos característicos do estanho e somente um pico referente ao zinco foi identificado na amostra de Sn-5Zn. No caso das amostras analisadas após a imersão em solução corpórea simulada, não foi notada uma diferença da posição dos picos, indicando que não ocorreu a absorção na amostra por elementos químicos presentes na solução corpórea simulada. Entretanto, foi notado que as intensidades relativas dos picos, das amostras de mesma composição química, foram alteradas significativamente, o que pode estar relacionado com a presença de resíduos da solução corpórea simulada adsorvidos na superfície das amostras analisadas. Além disso, foi também notado um deslocamento para esquerda dos picos de Sn, sugerindo que átomos de Zn foram dissolvidos na estrutura cristalina do Sn para formar uma solução sólida, durante o processamento por solidificação rápida. De acordo com o diagrama de fases do sistema Sn-Zn (BAKER, 1992), o estanho não dissolve o zinco, indicando que soluções sólidas supersaturadas foram formadas após *melt spinning* de ligas Sn-Zn.

Figura 5 – Difratogramas da liga Sn-3Zn



(a)

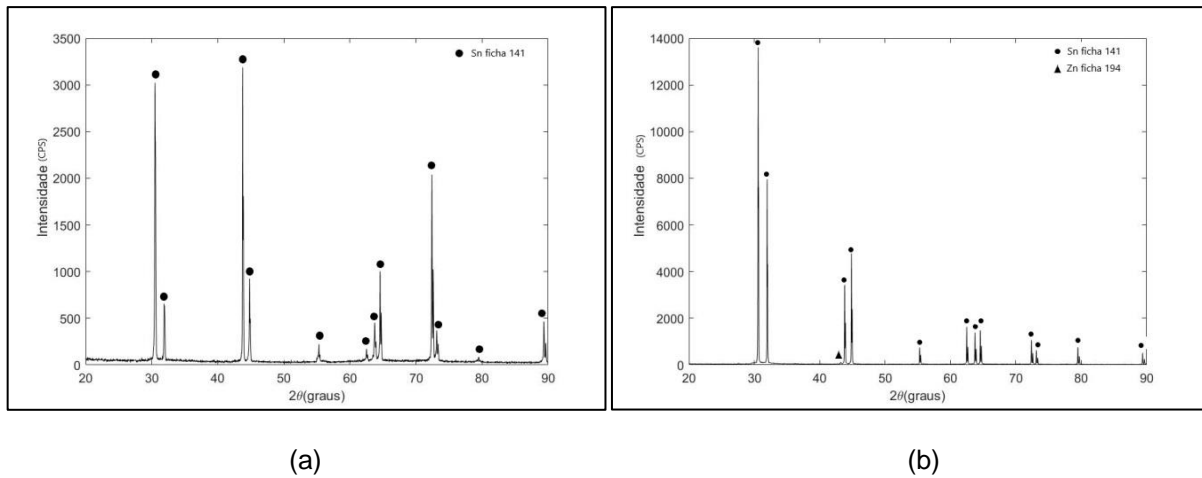
(b)

Fonte: Autor (2021).

Legenda: a) amostra com imersão em líquido SBF.

b) amostra sem imersão em líquido SBF.

Figura 6 – Difratomogramas da liga Sn-5Zn



Fonte: Autor (2021).

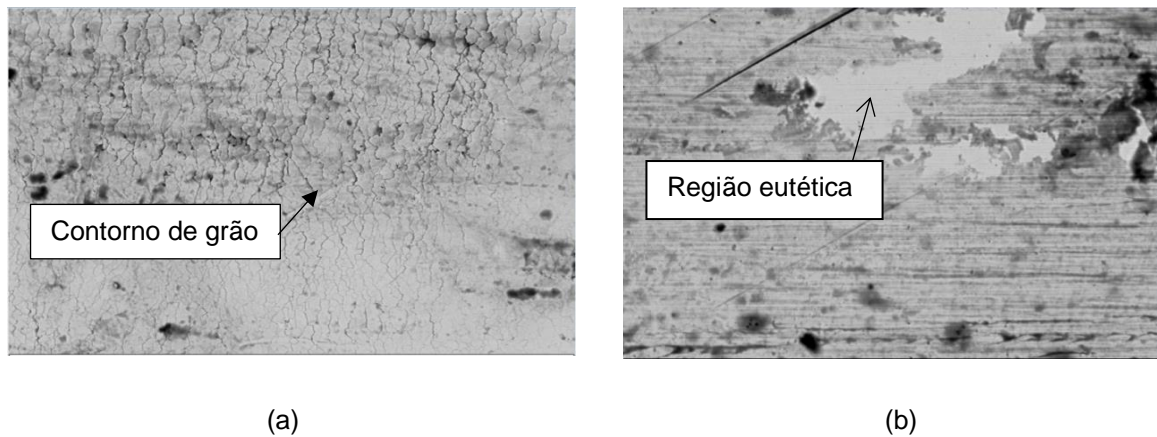
Legenda: a) amostra com imersão em líquido SBF.

b) amostra sem imersão em líquido SBF.

5.3 ANÁLISES DE MEV

Caracterização microestrutural das fitas de Sn-3Zn e Sn-5Zn como recebidas (após solidificação rápida por *melt spinning*) e após imersão em solução corpórea SBF foram conduzidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por dispersão de energia (EDS) realizada na superfície de corpos de prova rompidos após ensaios de tração com o objetivo de identificar o tipo e o mecanismo de fratura. A figura 7 mostra as micrografias das amostras como recebidas com 3% de Zinco (Zn) e com 5% de Zinco (Zn), respectivamente. Podemos observar uma orientação dos grãos devido ao processo de obtenção das fitas.

Figura 7 - Micrografias das ligas Sn-Zn



Fonte: Autor (2021):

Legenda: a) Sn-3Zn.

b) Sn-5Zn.

Através da espectrometria por dispersão de energia (EDS) foram obtidas as composições químicas das amostras conforme tabela 2.

Tabela 2 – Composição química das ligas Sn-Zn utilizadas

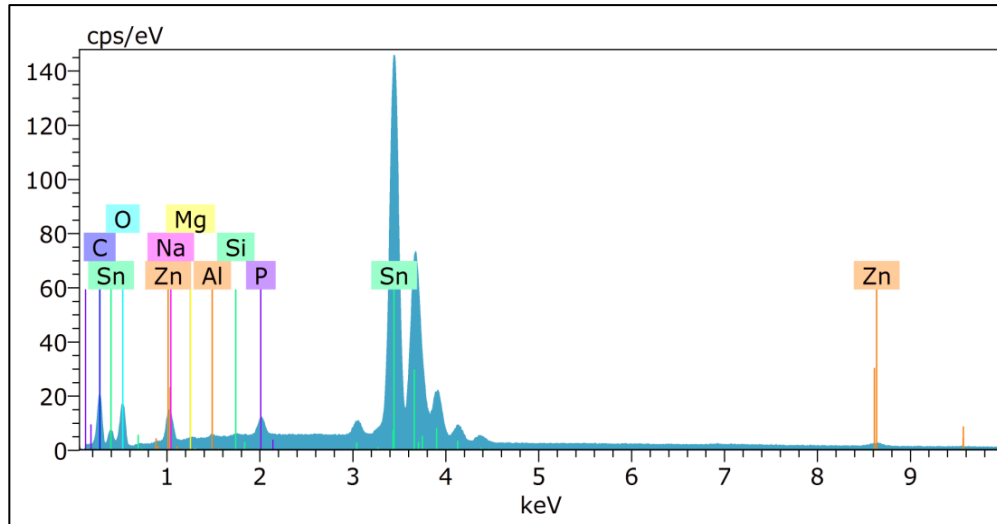
Sn-3%Zn		Sn-5%Zn	
Elemento Químico	%massa	Elemento Químico	%massa
Zinco (Zn)	1,8-1,9	Zinco (Zn)	1,2-2,4
Estanho (Sn)	98,1-98,2	Estanho (Sn)	97,6-98,8

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

O teor de Zn bem abaixo do especificado para a amostra sugere que houve uma evaporação do zinco quando foi adicionado ao banho líquido para a execução do processo de *melt spinning*. (RUSSI, 2018)

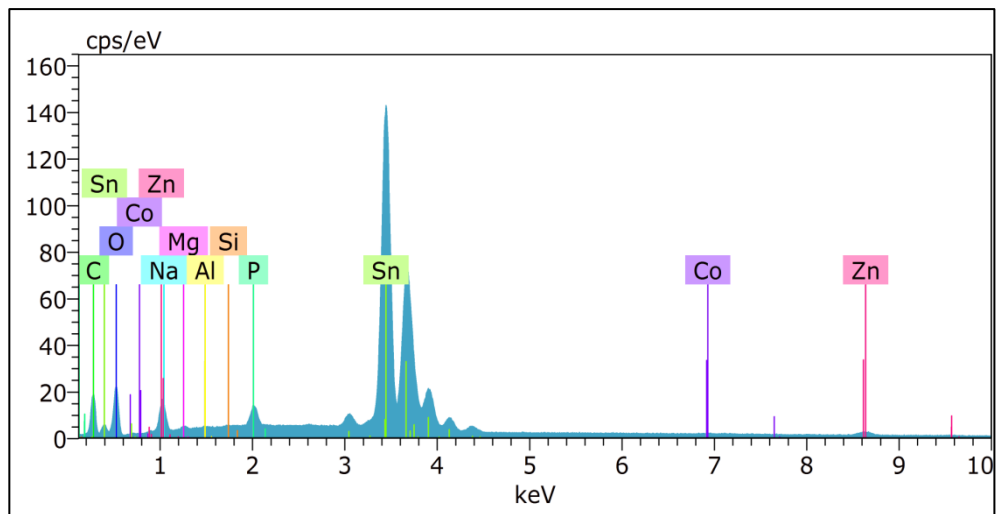
Para as amostras que foram imersas em líquido SBF, foram encontrados traços de sódio (Na), magnésio (Mg) e fósforo (P) indicando a presença de resíduos do fluido nas amostras. As figuras 8 e 9 mostram os espectros de EDS das amostras imersas em líquido SBF, com 3%Zn e com 5%Zn, respectivamente.

Figura 8 - Espectro de EDS da amostra Sn-3Zn imersa em SBF



Fonte: Autor (2021).

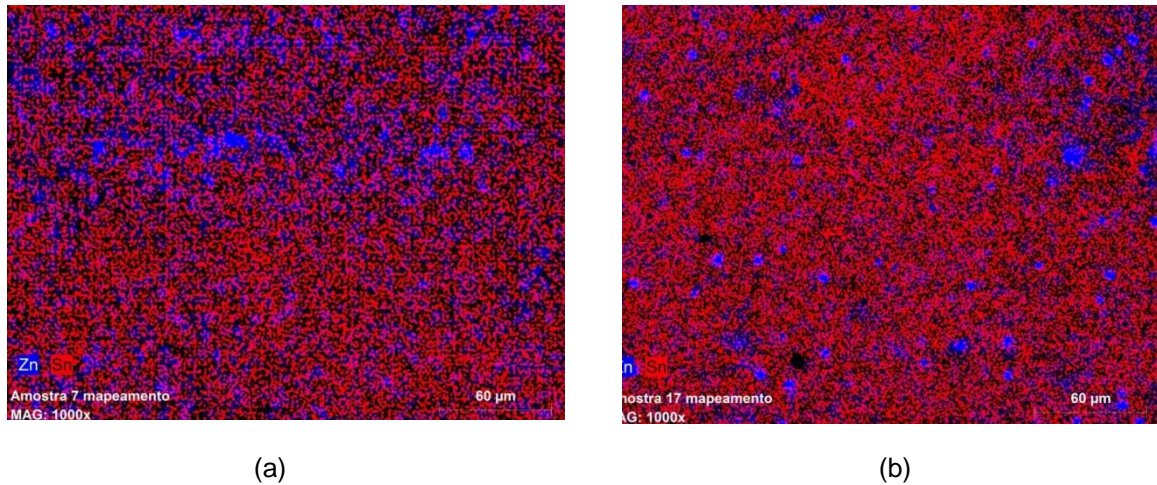
Figura 9 - Espectro de EDS da amostra Sn-5Zn imersa em SBF



Fonte: Autor (2021).

Foi realizado mapeamento de determinada região da amostra para identificação dos locais onde estão presentes o Sn e o Zn. A figura 10 mostra o mapeamento para as ligas Sn-3Zn e Sn-5Zn, mostrando a presença de regiões ricas em zinco (destacadas em azul), homoganeamente distribuídas. Além disso, o zinco foi também identificado nos contornos de grão da matriz de estanho.

Figura 10 – Mapeamento de raios X dos elementos Sn e Zn



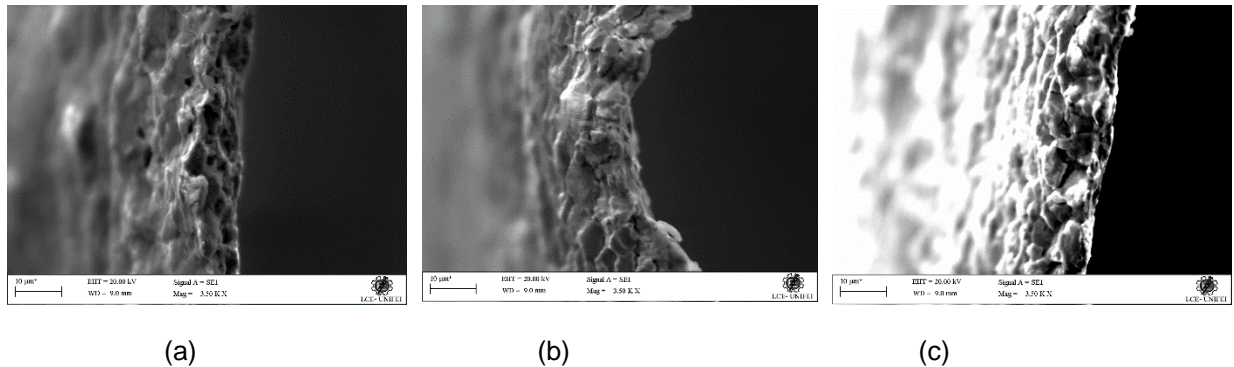
Fonte: Autor (2021)

Legenda: a) liga Sn-3Zn.

b) liga Sn-5Zn.

As fractografias obtidas pelo MEV, representadas nas figuras 11 e 12 indicaram a presença de fraturas dúcteis, com a presença de *dimples* rasos identificados na superfície de fratura, os quais ficaram mais evidenciados nas fitas de Sn-3Zn, o que está em consonância com os maiores valores de deformação plástica exibida após os ensaios de tração. Também indicaram a presença de regiões deformadas e de alguns poros. Não foi identificada qualquer tendência de porosidade acentuada ao longo da fratura. De acordo com a imagem c da figura 12, o mecanismo de fratura ocorreu de forma intergranular. A presença majoritária de zinco nos contornos de grão pode ter contribuído para a ocorrência de trincas, preferencialmente, nestas regiões.

Figura 11 – Fractografias da fita Sn-3Zn após ensaio de tração



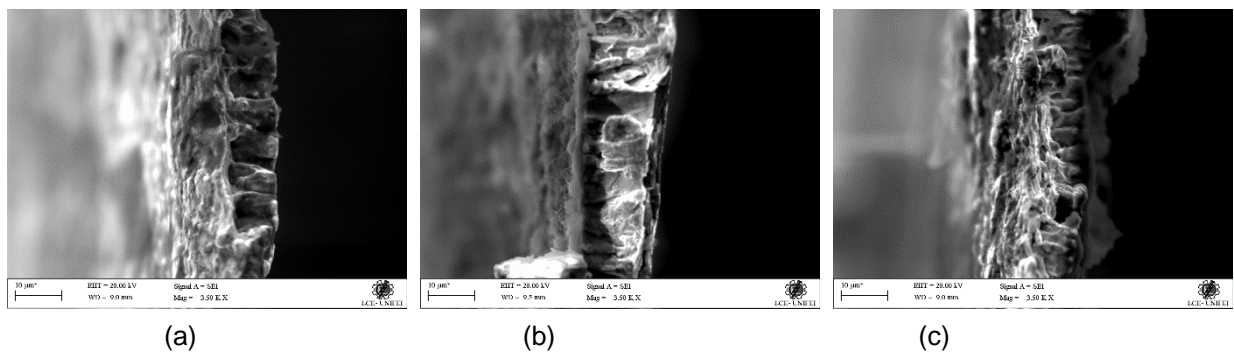
Fonte: Autor (2021).

Legenda: a) lado direito.

b) centro.

c) lado esquerdo.

Figura 12 – Fractografias da fita Sn-5Zn após ensaio de tração



Fonte: Autor (2021)

Legenda: a) lado direito.

b) centro.

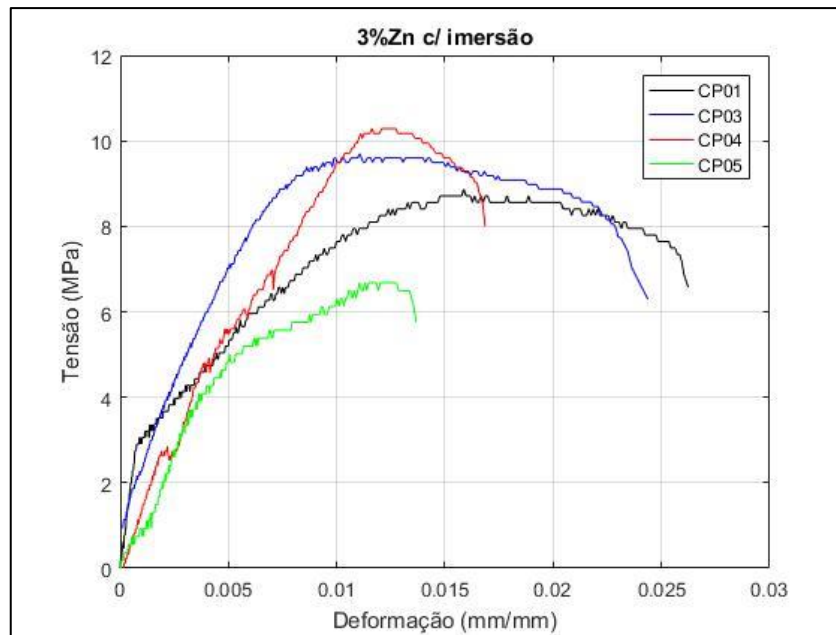
c) lado esquerdo.

5.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Após a execução dos ensaios de tração, foram descartados quatro corpos de prova, pois os resultados se mostraram dispersos quando comparado com outros da mesma composição química e condição (fitas in natura ou após imersão em solução corpórea simulada - SBF).

As curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração das fitas de Sn-Zn estão mostradas nas Figuras 13 a 16. Na Figura 13, as curvas representam o comportamento exibido pelas amostras do Grupo 1, liga Sn-3Zn com imersão em líquido corpóreo (SBF).

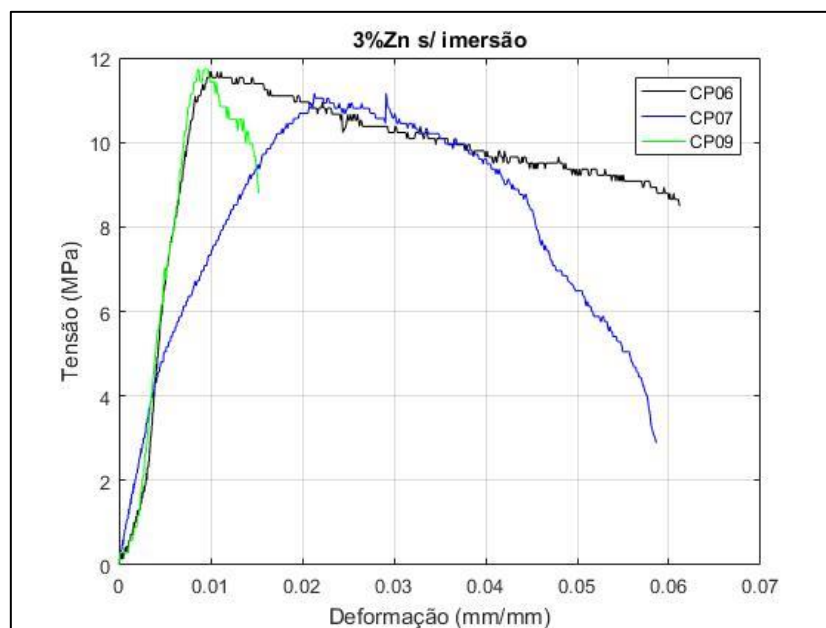
Figura 13 - Curvas tensão-deformação de tração do Grupo 1



Fonte: Autor (2021).

A Figura 14 mostra as curvas tensão-deformação de tração das fitas do Grupo 2, liga Sn-3%Zn sem imersão em líquido corpóreo (SBF).

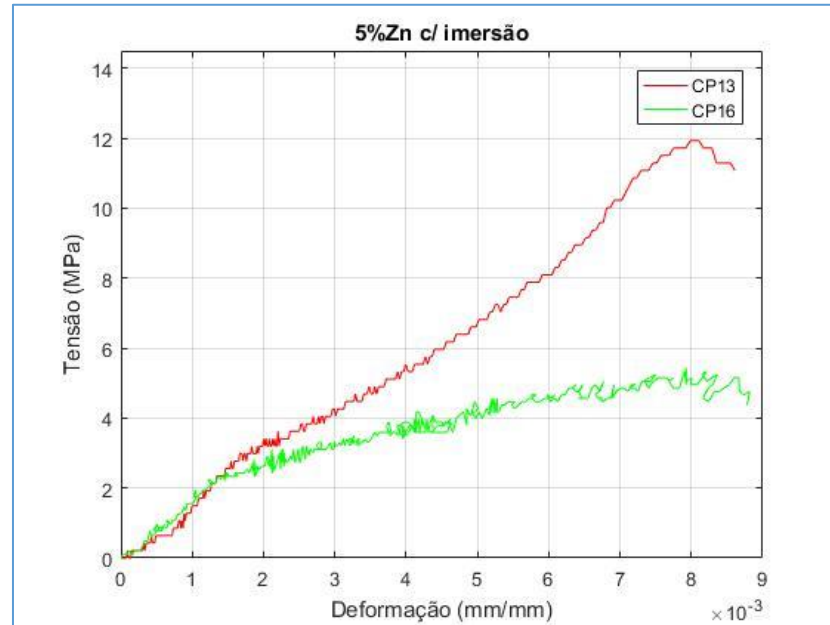
Figura 14 - Curvas tensão-deformação de tração do Grupo 2



Fonte: Autor (2021).

As curvas tensão-deformação de tração das fitas do Grupo 3, liga Sn-5Zn com imersão em líquido corpóreo (SBF), estão apresentadas na Figura 15.

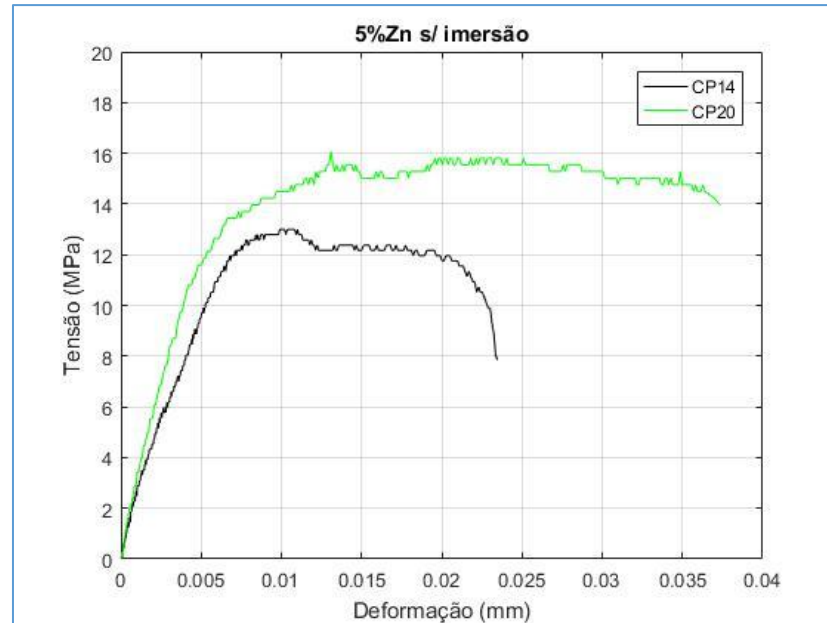
Figura 15 - Curvas tensão-deformação de tração do Grupo 3



Fonte: Autor (2021)

A Figura 16 mostra as curvas tensão-deformação de tração das fitas do Grupo 4, liga Sn-5Zn sem imersão em líquido corpóreo (SBF).

Figura 16 - Curvas tensão-deformação de tração do Grupo 4



Fonte: Autor (2021).

As propriedades mecânicas de tração obtidas para o grupo 1, liga Sn-3Zn com imersão em líquido corpóreo (SBF), estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 1

Propriedades	Faixa de valores	Média	Desvio padrão
Tensão Escoamento (MPa)	4,38-8,20	5,98	1,62
Resiliência (J/mm ³)	0,0044-0,0187	0,0114	0,0059
Modulo de Elasticidade (MPa)	1410-2194	1715	364,1
Limite de Resistencia à Tração (MPa)	6,70-10,28	8,85	1,57
Deformação Normal Total (mm/mm)	0,0137-0,0262	0,02028	0,00599
Tenacidade (J/mm ³)	0,0644-0,19290	0,14035	0,06060

Fonte: Autor (2021).

A Tabela 4 mostra as propriedades mecânicas obtidas das curvas tensão-deformação de tração das fitas do Grupo 2, liga Sn-3Zn, sem imersão em líquido corpóreo (SBF).

Tabela 4: Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 2

Propriedades	Faixa de Valores	Média	Desvio padrão
Tensão Escoamento (MPa)	5,33-11,24	7,97	3,00
Resiliência (J/mm ³)	0,0124-0,0337	0,0198	0,0120
Modulo de Elasticidade (MPa)	1150-2016	1680	464,7
Limite de Resistencia à Tração (MPa)	11,17-11,72	11,52	0,304
Deformação Normal Total (mm/mm)	0,01525-0,06125	0,04500	0,0259
Tenacidade (J/mm ³)	0,1179-0,5765	0,38900	0,24049

Fonte: Autor (2021).

Diante da quantidade de corpos de prova analisados e dos defeitos de processamento presentes nas fitas de Sn-Zn, as propriedades mecânicas de tração apresentaram altos valores de desvio padrão. Apesar disso, a liga Sn-3Zn após imersão em meio SBF tem indicado uma tendência de redução dos valores da tensão de escoamento, limite de resistência à tração, deformação normal e tenacidade, enquanto que os valores de módulo de elasticidade e resiliência não apresentaram uma variação significativa.

As propriedades obtidas a partir das curvas tensão-deformação das fitas do Grupo 3, liga Sn-5Zn com imersão em líquido SBF, estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas de tração de amostras do Grupo 3.

Propriedades	Faixa de Valores	Média	Desvio padrão
Tensão Escoamento (MPa)	3,58-6,28	4,93	1,91
Resiliência (J/mm ³)	0,00165-0,00197	0,00181	0,00023
Modulo de Elasticidade (MPa)	1684-1745	1715	43,134
Limite de Resistencia à Tração (MPa)	5,44-11,93	8,68	4,59
Deformação Normal Total (mm/mm)	0,00861-0,00872	0,00867	7,78E-05
Tenacidade (J/mm ³)	0,03089-0,05235	0,04162	0,01517

Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 6 estão as propriedades mecânicas obtidas pelas curvas tensão-deformação das fitas do Grupo 4, liga Sn-5Zn sem imersão em liquido SBF.

Tabela 6: Propriedades mecânicas de tração das amostras do Grupo 4.

Propriedades	Faixa de valores	Média	Desvio padrão
Tensão Escoamento (MPa)	11,73-13,80	12,77	1,464
Resiliência (J/mm ³)	0,02695-0,03691	0,03193	0,00704
Modulo de Elasticidade (MPa)	2553-2580	2566	19,1
Limite de Resistencia à Tração (MPa)	12,99-16,07	14,53	2,18
Deformação Normal Total (mm/mm)	0,02347-0,03733	0,03040	0,00980
Tenacidade (J/mm ³)	0,24687-0,51667	0,38177	0,19077

Fonte: Autor (2021).

No caso das fitas da liga Sn-5Zn, foi notado que os valores das propriedades elásticas (tensão de escoamento, resiliência, módulo de elasticidade) e plásticas (limite de resistência à tração, deformação normal total e tenacidade) foram reduzidas após imersão em meio SBF. Esse fato pode estar relacionado com a maior quantidade de Zn, que propiciou uma maior quantidade de regiões eutéticas.

As fitas de Sn-5Zn apresentaram maiores valores de resistência mecânica e menores valores de deformação normal, quando comparado com as fitas de Sn-3Zn. Este fato está relacionado com a maior quantidade de estruturas finas eutéticas formadas por β -Sn e Zn.

Os resultados sugeriram que, diante da possibilidade de degradação em meio corpóreo das fitas de Sn-Zn, as propriedades mecânicas foram reduzidas devido a presença de defeitos gerados em meio corrosivo. A redução ficou mais pronunciada na liga Sn-5Zn do que na liga Sn-3Zn provavelmente pelo fato de haver uma maior quantidade de regiões mais rica em Zinco.

6 CONCLUSÕES

As micrografias das amostras em estado bruto de solidificação apresentaram grãos orientados e oriundos do processo de fabricação por *melt spinning*.

Após o tempo de imersão em líquido de simulação corpórea (SBF), não houve degradação do material. Mas uma pequena deposição de substância vinda do líquido SBF foi notada pelo aumento de massa das amostras após o período de imersão, além da identificação elementar de Ca e P em medidas de EDS.

Os teores de zinco nas amostras ficaram abaixo dos valores nominais nas ligas Sn-Zn, indicando que ocorreu uma possível vaporização do zinco durante o processo por *melt spinning*.

Foram observadas fraturas dúcteis, com a presença de *dimples* rasos identificados na superfície de fratura. Também, foi observada a presença alguns poros que, provavelmente, contribuíram para a nucleação preferencial de trincas até a fratura. O mecanismo de fratura ocorreu de forma intergranular. A presença majoritária de zinco nos contornos de grão pode ter contribuído para a ocorrência de trincas, preferencialmente, nestas regiões.

As fitas da liga Sn-3Zn após imersão em meio SBF indicaram uma tendência de redução dos valores da tensão de escoamento, limite de resistência à tração, deformação normal e tenacidade, enquanto que os valores do módulo de elasticidade e resiliência não apresentaram uma variação significativa.

Nas fitas da liga Sn-5Zn, foi notado que os valores das propriedades elásticas (tensão de escoamento, resiliência, módulo de elasticidade) e plásticas (limite de resistência à tração, deformação normal total e tenacidade) foram reduzidos após imersão em meio SBF.

REFERÊNCIAS

- ABUKAWA, H. The engineering of craniofacial tissues in the laboratory: A review of biomaterials for scaffolds and implant coatings. **Dental Clinics Of North America**, [s. l.], v. 50, p. 205-216, 2006
- AGRAWAL, C. M.; RAY, R. B. Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s. l.], v. 55, p. 141-150, 2001.
- ALEXANDER, H. *et al.* **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. New York: Academic Press, 1996.
- ALSHMRI, F. Rapid solidification processing melt spinning of Al-High Si alloys. **Advanced Materials Research**, v.383, n.1, p.1740-1746, 2012.
- ANANTHARAMAN, T.R. **Metallic glasses: Structure, properties, and applications**. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.
- ANANTHARAMAN, T. R.; SURYANARAYANA, C. **Rapidly solidified metals: A technological overview**. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1987.
- ANGELOVA, N.; HUNKELER, D. Rationalizing the design of polymeric biomaterials. **Trends in Biotechnology**, v.17, n.10, p.409-421, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F3160-16: Standard guide for metallurgical characterization of absorbable metallic materials for medical implants**, West Conshohocken, 2016.
- ATALA, A. *et al.* **Principles of regenerative medicine**. Cambridge: Academic Press, 2008.
- BAEHR, G. *et al.* Ceramics – Windows to the future. **Materials Science and Technology**, 1995.
- BAKER, H. Alloy Phase Diagrams, Metals Handbook, vol.3. **ASM handbook. ASM International**, p. 1442. 1992.
- BINYAMIN, G.; SHAFI, B. M.; MERY, C. M. Biomaterials: a primer for surgeons. **Seminars in Pediatric Surgery**, v.15, n.4, p.276-283, 2006.
- BLACK, J. The education of the biomaterialist: Report of a survey, 1980-81. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.16, p.159-167, 1982.
- BOHNER, M. Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. **Injury**, v.31, s.4, p.D37-D47, 2000.

BOHNER, M. Resorbable biomaterials as bone graft substitutes. **Materials today**, v.13, n.1-2, 2010.

BOWEN, P.K.; DRELICH, J.; GOLDMAN, J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. **Advanced Materials**, v.25, n.18, p.2577–82, 2013.

BOWEN, P.K. *et al.* Biodegradable metals for cardiovascular stents: From clinical concerns to recent Zn-alloys. **Advanced Healthcare Materials**, v.5, p.1121–1140, 2016.

BRONZINO, J. D. **The biomedical engineering handbook**, 2.ed. Vol. 2, Boca Raton: CRC Press, 2000.

BRUKE, J.F. *et al.* Orthopedic applications. Application of Materials in Medicine and Dentistry. In: RATNER, B.D. *et al.* **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. New York: Academic Press, p. 283-388, 1996.

BURSTEIN, F. Resorbable distraction of the mandible: technical evolution and clinical experience. **Journal of Craniofacial Surgery**, v.19, i.3, p.637-643, 2008.

CAHN, R. *et al.* Novel splat-quenching techniques and methods for assessing their performance. **Materials Science Engineering**, v.23, n.2-3, p.83-86, 1976.

CAHN, R. W. Glasses and amorphous materials. In: ZARZYCKI, J. (Ed). **Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment**, Weinheim, Germany: VCH – Verlagsgesellschaft, GmbH, 1991. v.9.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CHEN, Y. *et al.* Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, **Acta Biomaterialia**, v.10, i.11, p.4561-4573, 2014.

CHO, S.S. *et al.* Structure and properties of rapidly solidified Mg-Al alloys. **Journal of Materials Science**, v.34, n.17, p.4311-4320.

CINGOLANI A. *et al.* A methodologic approach for the selection of bioresorbable polymers in the development of medical devices: The case of poly(l-lactide-co- ϵ -caprolactone). **Polymers (Basel)**, v.10, 2018.

DAVIS, L.A. *et al.* Mechanical properties of rapidly solidified amorphous and microcrystalline materials: A review. **International of Journal of Rapid Solidification**, v.8, n.2, p.73-131, 1994.

DENKENA, B.; LUCAS, A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining processes. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v.56, p.113-116, 2007.

GINEBRA, M. P.; TRAYKOVA, T.; PLANELL, J. A. Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: a review. **Journal of Controlled Release**, Elsevier, v.113, n.2, p.102-106, 2006.

GOMES, L. S. Biomateriais em artroplastia de quadril: Propriedades, estrutura e composição. In: **O Quadril**. São Paulo: Atheneu, 2010, cap.13, p.121-143.

GONÇALVES, L.A.P. **Efeito Hall Planar e Magnetoimpedância Gigante em Liga Ferromagnética amorfa Co₇₀Fe₅Si₁₅B₁₀**. 2006. 169f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco-CCEN, Recife. 2006.

GU, X.N. *et al.* Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - in simulated body fluid. **Acta Biomaterialia**, v.6, n.12, p.4605–4613, 2010.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1352, 2010.

GUNATILLAKE, P. A.; ADHIKARI, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. **European cells and materials**, v.5, p.1-16, 2003.

HEATH, D. E.; COOPER, S. L. An Introduction to Materials in Medicine. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J. **Biomaterials Science**

HEIDEN, M.; WALKER, E.; STANCIU, L. Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation – A Review. **Journal of Biotechnology & Biomaterials**, V.5, I.2, 2015.

HELMUS, M. N.; GIBBONS, D. F.; CEBON, D. ; Biocompatibility: Meeting a Key Functional Requirement of Next-Generation Medical Devices, **Toxicology Pathology**, vol. 36, p. 70-80, 2008.

HERMAWAN, H., Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications, **Progress in Biomaterials**, v.7, p.93-110, 2018.

HENCH, L. L.; BEST, S. M. Ceramics, Glasses, and Glass-Ceramics: Basic Principles. In: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine**. Oxford: Academic Press, 2013. cap. I.2.4.

HEYLAND, D. K. *et al.* Zinc supplementation in critically ill patients: a key pharmacological nutrient? **Journal of Parenteral & Enteral Nutrition**. v.32, n.5, p.509-519, 2008.

HONG, D. *et al.* Binder-jetting 3D printing and alloy development of new biodegradable Fe-Mn-Ca/Mg alloys. **Acta Biomaterialia**, v.45, p.375–386, 2016.

HUTMACHER, D.; HURZELER, M. B.; SCHLIEPHAKE, H. A review of material properties of biodegradable and bioresorbable polymers and devices for GTR and

GBR Applications. **Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, n11, p.667–678, 2000.

IVANOVA, E.P.; BAZAKA, K.; CRAWFORD, R.J., Metallic biomaterials: types and advanced applications. *In: New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, Woodhead Publishing, UK, p.121–147, 2014.

JONES, H. Microstructure of rapidly solidified materials. **Materials Science Engineering**, v.65, n.1, p.145, 1984.

JURCI, P. *et al.* Microstructural evaluation of rapidly solidified Al–7Cr melt spun ribbons. **Materials and Technology**, v.41 n.6, p.283–287, 2007.

KANNAN, M.B.; ANNAN, M.B.; RAMAN, R.K.S. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid. **Biomaterials**, v.29, n.15, p.2306 - 2314, 2008.

KATGERMAN, L.; DOMB, F. Rapidly solidified aluminium alloys by melt spinning. **Materials Science and Engineering**, v.375–377, p.1212-1216, 2004.

KATTI, D.S. *et al.* Toxicity, biodegradation and elimination of polyanhydrides. **Advanced Drugs Delivery Review**, v.54, n.7, p.933-961, 2002.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, vol.23, n.4, pp.518-522, 2000.

KRAUS, T. *et al.* Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: in vivo studies of their degradation and interaction with bone. **Acta Biomaterialia**, v.8, n.3, p.1230–1238, 2012.

KUHN, L. T., Biomaterials. *In: ENDERLE, J.; BRONZINO, J. Introduction to Biomedical Engineering*. Boston: Academic Press, 2012. 3ed. cap.5, p.220-269.

KUTZ, M. **Applied Plastics Engineering Handbook**. New York: Elsevier Inc., 2011.

LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue Engineering. **Science**, v.260, n.5110, p.920-926, 1993.

LAVERNIA, E.J.; AYERS, J.D.; SRIVARSAN, T.S. Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys. **International Materials Reviews**, v.37, p.1-44, 1992.

J. LAVERNIA, E. J.; SRIVATSAN, T. S. The rapid solidification processing of materials: Science, principles, technology, advances, and applications. **Journal of Materials Science**, v.45, n.2, p.287-325, 2010.

LAXMANAN, V. On producing an alloy of uniform composition during rapid solidification processing. *In: FROES, F.H.; SAVAGE, S.J., (eds.). Processing of*

Structural Metals by Rapid Solidification. ASM International, Metals Park, OH, p. 41, 1987.

LEE, H. B.; KHANG, G.; LEE, J.H. Polymeric Biomaterials. **Biomedical Engineering Fundamentals**, 40.1-40.24, 2006.

LEMONS, J. E. **Polymers: Basic Principles.** Academic Press, Oxford, 2013.

LEMONS, J.E. Ceramics: past, present, and future. **Bone**, 19(1-Suppl.):121S 128S. 1996

LI, L.C.; GAO, J.C.; WANG, Y., Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. **Surface and coatings technology**, v.185, p.92–98, 2004.

LI, H.; ZHENG, Y.; QIN, L. Progress of Biodegradable Metals. **Progress in Natural Science: Materials International**, v.24, n.5, p.414-422, 2014.

LIEBERMANN, H.H., **Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications.** Marcel Dekker, New York, NY, 1993.

LOCCI, I.E.; BLOOM, T.A.; HEB SUR, M.G. Rapid Solidification Research at the NASA Lewis Research Center. *In*: LEE, P. W.; Moll J(eds.). **Rapidly Solidified Materials: Properties and Processing.** ASM International, Metals Park, OH., p. 207, 1988.

LOCCI, I.E.; NOEBE, R.D. The role of rapid solidification processing in the fabrication of fiber reinforced metal matrix composites, **NASA Technical Memorandum 101450**, 1989.

MAGUIRE, M.; COWAN, J., Magnesium chemistry and biochemistry, **Biometals**, v.15, p.203–210, 2002.

MAIA, M. *et al.* Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão de literatura, **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**, v.25, n.3, 2010.

MUSTER, D. Biomateriaux et biomateriels en chirurgie osseuse et dentaire. **Encyclopédie Médico-Chirurgicale - Stomatologie**, v22-014-F-10, Editions Techniques, 2-26, Paris, 1993.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T., Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in polymer science**, v.32, i.8-9, p. 762-798, 2007.

NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J.A., Biomaterials in orthopaedics, **Journal of the Royal Society, Interface**, v.5, p.1137-1158, 2008.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J., Development of new metallic alloys for biomedical applications, **Acta Biomaterialia**, v.8, i.11, p.3888–3903, 2012.

OH, S.; OH, N.; APPLEFORD, M.; ONG, J.L., Bioceramics for Tissue Engineering Applications – A Review, **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v.2, n.2, p.49-56, 2006.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo, Hemus Editora Ltda, 349 p, 1997.

PAPPALARDO, D.; MATHISEN, T.; FINNE-WISTRAND, A., Biocompatibility of Resorbable Polymers: A Historical Perspective and Framework for the Future, **Biomacromolecules**, v.20, i.4, p.1465-1477, 2018.

PARIDA, P.; BEHERA, A.; MISHRA, S.C., Classification of biomaterials used in medicine, **International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS)**, v.1, n.3, p.125-129, 2012.

PATEL, N. R.; GOHIL, P. P. A Review on Biomaterials: Scope, Applications and Human Anatomy Significance. **International journal of emerging technology and advanced engineering**, v.2, ed.4, 2012.

PIETRZAK, W.S.; SARVER, D.; VERSTYNEN, M. Bioresorbable implants -practical considerations. **Bone**. v.19, cap.1, s.1 p.S109-S119, 1996.

PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M., Biomateriais: tipos, aplicações e mercado, **Química Nova**, v.38, n.7, p. 957-971, 2015.

POTTER, J. K.; MALMQUIST, M.; ELLIS, E. Biomaterials for Reconstruction of the Internal Orbit. **Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America**, v. 24, n.4, p. 609-627, 2012.

PRAKASAM, M. *et al.* Biodegradable Materials and Metallic Implants-A Review. **Journal of Functional Biomaterials**, v.8, n.44, 2017.

PRASSAD, K. *et al.* Metallic biomaterials: current challenges and opportunities. **Materials**, v.10, p884, 2017.

PRECHEUR, H.V. Bone graft materials. **Dental Clinics of North America**, v.51, p.729- 746, 2007.

PURNAMA, A. *et al.* Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: state-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation. **Acta Biomaterialis**, v.6, n.5, p.1800–1807, 2010.

RATNER, B. D.; BRYANT, S. J. Biomaterials: Where We Have Been and Where We Are Going. **Annual review of biomedical engineering**, v.6, p.41-75, 2004.

RATNER, B. D. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, Elsevier; 2004,

REYES, J. P. *et al.* Bioceramic Orbital Plate Implant, **Journal of Materials on Line**, 2005.

REZWAN, K. *et al.* Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v.27, n.18, p. 3413-3431, 2006.

RIOS, C.T. *et al.* Solidificação Rápida de Ligas do Sistema Al-Si-Cu. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2002.

RUSSEW, K.; STOJANOVA, L. Most important methods for production of amorphous metallic alloys. **Glassy Metals**, p.9-29, Berlin Heidelberg, Germany, 2016.

RUSSI, L.G.C. **Ligas do Sistema Sn-Zn obtidas por solidificação rápida**. 2018. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2018.

SALAHSHOOR, M.; GUO Y.B. Biodegradable orthopedic magnesium–calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. **Materials**, v.5, p.135-555, 2012.

SEAL, C. K.; VINCE, K.; HODGSON, M. A., Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys - A review of current research, *In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v.4, 2009.

SHEIKH, Z. *et al.* Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications, **Materials (Basel)**, v.8, p.5744–5794, 2015.

SILVESTRE FILHO, G.D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono**: contribuição para o projeto de hastes de implantes de quadril. São Carlos, SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 192 p, 2001.

SURYANARAYANA, C. (ed.). **Non-equilibrium processing of materials**. Oxford UK: Elsevier, 1999.

SURYANARAYANA C., INOUE, A. Iron-based bulk metallic glasses, **International Materials Reviews**. v. 58, n.3, p. 131-166. 2013.

TABATA, Y. Biomaterial technology for tissue engineering applications. **J. R. Soc. Interface**, v.6, p.S311-324, 2009.

TEMENOFF, J. S.; MIKOS, A. G. Tissue engineering for regeneration of articular cartilage. **Biomaterials**, v.21, p.431–440, 2000.

TIAN, H.; TANG, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X., Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application, **Progress in Polymer Science**, v.37, i.2, p. 237-280, 2012.

UZUN, O.; KARAASLAN, T.; KESKIN, M. Production and structure of rapidly Solidified Al-Si Alloys, **Turkish Journal of Physics**, v.25, p.455-466, 2001.

WAN, D.C.; NACAMULI, R.P.; LONGAKER, M.T. Craniofacial Bone Tissue Engineering, **Dental Clinics of North America**, v.50, n.2, p.175-190, 2006.

WITTE, F. *et al.* In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. **Biomaterials**, v.27, i.7, p.1013–1018, 2006.

WONG, J. Y.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials**. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

WORNER, C.H.; CABO, A. On the grain growth inhibition by second phases. **Acta Biomaterialia**, v.3, p.280, 1987.

ZAVAGLIA, C.A.C., DA SILVA, M.H.P. Biomaterials. **Materials Science and Materials Engineering**, Elsevier; 2016.

ZHANG, J. *et al.* Calcium phosphate cements for bone substitution: chemistry, handling and mechanical properties. **Acta Biomaterialia**, v.10, n.3, p.1035-1049, 2014.

ZHAO, D. *et al.* Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. **Biomaterials**, v.112, p.287–302, 2017.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable Metals. **Materials Science and Engineering**, v.77, p. 1-34, 2014.