

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**HÉLIO DE MAGALHÃES JÚNIOR**

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DAS LIGAS SN-ZN OBTIDAS POR MELT  
SPINNING PARA ENGENHARIA TECIDUAL**

**Poços de Caldas**

**2020**

**HÉLIO DE MAGALHÃES JÚNIOR**

**Estudo da Aplicação da Ligas Sn-Zn Obtidas por Melt Spinning para  
Engenharia Tecidual**

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

Orientador(a): Prof. Dr. (a) Neide Aparecida Mariano

**Poços de Caldas**

**2020**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

Magalhães Júnior, Hélio de.

M188e Estudo da aplicação da ligas Sn-Zn obtidas por melt spinning para engenharia tecidual / Hélio de Magalhães Júnior. – Poços de Caldas/MG, 2020.

128 f. –

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.  
Bibliografia.

1. Materiais biocompatíveis. 2. Metais – Processos de solidificação rápida. 3. Estanho. 4. Zinco. 5. Materiais biomiméticos. I. Mariano, Neide Aparecida. II. Título.

CDD – 620.11

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima  
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

HÉLIO DE MAGALHÃES JÚNIOR

**Estudo da Aplicação da Ligas Sn-Zn Obtidas por Melt Spinning para  
Engenharia Tecidual**

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

Aprovada em: 04/03/2020

Prof<sup>a</sup>.: Dr.<sup>a</sup> Neide Aparecida Mariano  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Assinatura:

Prof<sup>a</sup>.: Dr. Alfeu Saraiva Ramos  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Assinatura:

Prof: Dr. Roberto Numes Duarte  
Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia



Assinatura:

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, esse ser único e inigualável, ponto de convergência de todas as coisas, que nos proporciona sabedoria nas decisões difíceis, conforto em todas as circunstâncias, e paixão para alcançar os objetivos, por maior que seja a dificuldade do caminho.

A meus pais, Ednéa e Hélio (*in memoriam*), por todo o amor e carinho dados desde meu nascimento até hoje. Esses seres de plena luz, que me motivam a realizar todos meus sonhos, que me guiam em meus passos, por mais tortuoso que seja meu caminho. O homem que me tornei hoje é graças a todo o conhecimento que eles me proporcionaram, eles me lapidaram da melhor forma possível, e espero dar frutos de todo esse amor vindo deles.

Agradeço também a espiritualidade amiga, pelo auxílio que me foi dado ao longo desses anos, principalmente nos meus momentos mais difíceis. Sou grato por toda ajuda emocional e psicológica que me deram forças para prosseguir em minha empreitada rumo ao autoconhecimento e busca por aperfeiçoamento pessoal.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Neide Aparecida Mariano, pela orientação, pelo conhecimento que me proporcionou, pela amizade, e pelo suporte necessário para que o trabalho fosse realizado.

Ao grupo de materiais metálicos na UNIFAL - Campus Poços de Caldas, e a todos os amigos conquistados no laboratório.

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

“Lembre-se de que você mesmo é o melhor secretário de sua tarefa, o mais eficiente propagandista de seus ideais, a mais clara demonstração de seus princípios, o mais alto padrão do ensino superior que seu espírito abraça e a mensagem viva das elevadas noções que você transmite aos outros. Não se esqueça, igualmente, de que o maior inimigo de suas realizações mais nobres, a completa ou incompleta negação do idealismo sublime que você apregoa, a nota discordante da sinfonia do bem que pretende executar, o arquiteto de suas aflições e o destruidor de suas oportunidades de elevação - é você mesmo.”

(Chico Xavier)

## RESUMO

Utilizados há séculos pelo homem, os biomateriais, geralmente tem a função de reparar, substituir ou auxiliar danos causados em órgãos e tecidos do corpo. A comunidade científica e as empresas da área da saúde estão sempre em busca do estudo e aperfeiçoamento de novos biomateriais, sendo os bioabsorvíveis e biodegradáveis interessantes para aplicações em traumas buco-maxilo-facial. O fato do estanho ser um elemento não tóxico, não alérgico e associado a poucas informações na literatura sobre sua utilização como biomaterial, o presente trabalho teve como objetivo processar e estudar as ligas de Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, obtidas por solidificação rápida via melt spinning. As ligas, na forma de fitas foram estudadas nas condições sem recobrimento, recobrimento de hidroxiapatita (HA) pelo método biomimético e recobrimento com hidroxiapatita e filme polimérico de policaprolactona incorporado com um bactericida a Melaleuca alternifolia (HA+PCL+Mel), para analisar a viabilidade como biomaterial. A microestrutura das fitas foi de grãos refinados e regiões porosas que foram facilitadoras na incorporação de apatitas e na osseointegração. O ensaio de bioatividade mostrou melhor crescimento de camadas de apatitas para as ligas nas Sn-5Zn sem recobrimento, Sn-10Zn recoberta com HA e Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel. A liga Sn-5Zn na condição de recobrimento com hidroxiapatita e policaprolactona incorporado com Melaleuca alternifolia (HA+PCL+Mel) apresentou maior resistência à corrosão e velocidade de passivação. A liga Sn-5Zn recoberta com hidroxiapatita pode ser utilizada na liberação de fármacos devido ao efeito de repassivação.

**Palavras-chave:** Biomateriais. Solidificação Rápida. Ligas Sn-Zn. Recobrimento Biomimético.

## ABSTRACT

Used for centuries by man, biomaterials are frequently used for repairing, replacing or assisting in damage caused on organs and body tissues. The scientific community and healthcare companies has always been working in research and improvement of new biomaterials, being bioabsorbable and biodegradable compelling for treating buccal maxillofacial trauma. Since tin is a non-toxic, non-allergic element and there's few information about its usage as a biomaterial, the main objective of this study is to process and study the alloys Sn-5Zn, Sn-9Zn and Sn-10Zn obtained by rapid solidification via *melt spinning*. The alloys, in the shape of ribbons, have been studied, to evaluate the feasibility as a biomaterial, in the following forms: uncoated, coated with hidroxiapatita (HA) with biomimetic method and coated with hidroxiapatita with polymeric polycaprolactone with *Melaleuca alternifolia* bactericidal (HA+PCL+Mel). The microstructure obtained is made of refined grains and porous areas that facilitate the incorporation of apatites and osseointegration. The bioactivity test showed better growth of apatite layers for the Sn-5Zn alloys uncoated, Sn-10Zn coated with hidroxiapatita and Sn-10Zn coated with hidroxiapatita with polymeric polycaprolactone with *Melaleuca alternifolia* bactericidal. The alloy Sn-5Zn coated with hidroxiapatita with polymeric polycaprolactone with *Melaleuca alternifolia* bactericidal showed greater resistance to corrosion and passivation speed. The Sn-5Zn alloy coated with hydroxyapatite can be used to release drugs due to the repassivation effect.

**Keywords:** Biomaterials. Rapid Solidification. Sn-Zn Alloys. Biomimetic Coating.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Fluxograma da classificação dos biomateriais .....	21
Figura 2- Adaptação do Diagrama de Equilíbrio da Liga Sn-Zn .....	27
Figura 3- Curva de Polarização anódica e catódica .....	31
Figura 4- Curva de Polarização Potenciodinâmica.....	32
Figura 5- Estrutura Química da Policaprolactona.....	35
Figura 6- Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho .....	39
Figura 7- Vista do Equipamento de meltspinning .....	41
Figura 8- Desenho esquemático do embutimento das fitas .....	45
Figura 9- Aspectos da superfície das amostras processadas por melt spinning .....	49
Figura 10- Microscopia ótica das Fitas polidas e sem ataque .....	50
Figura 11- Micrografia obtida por microscopia ótica na face opaca atacada....	52
Figura 12- Micrografia da microestruturas das ligas Sn-4Zn e Sn-8.9Zn, obtidas por solidificação convencional.....	53
Figura 13- Micrografia obtida por MEV ligas do sistema Sn-Zn. ....	54
Figura 14- Micrografia por microscopia ótica das ligas na seção transversal. .	55
Figura 15- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, obtidas por solidificação rápida.....	56
Figura 16- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na transversal da liga Sn-5Zn.....	58
Figura 17- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na transversal da liga Sn-9Zn.....	59
Figura 18- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na longitudinal da liga Sn-10Zn.....	61
Figura 19- Espessuras das ligas obtidas por MEV .....	62
Figura 20- Micrografias obtidas por MEV da liga Sn-5Zn recoberta com HA ...	63
Figura 21- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA .....	64
Figura 22- Micrografia obtida por MEV da liga Sn-9Zn recoberta com HA.....	66
Figura 23- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA na região de análise ponto A.....	67

Figura 24- Micrografias obtidas por MEV da liga Sn-10Zn recoberta com HA .	68
Figura 25- Microanálise semiquantitativa por EDS, da liga Sn-10Zn recoberta com HA, na região de análise ponto A .....	69
Figura 26- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel.....	70
Figura 27- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel.....	71
Figura 28- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel.....	71
Figura 29- Curva típica de DSC, mostrando os pontos de início e fim da fusão para liga Sn-Zn.....	73
Figura 30- Curvas de DSC das ligas. ....	74
Figura 31- Curvas de DSC, mostrando picos endotérmicos para liga Sn-Zn ...	75
Figura 32- Difratograma de raios X para a liga Sn-5Zn sem recobrimento .....	77
Figura 33- Difratograma de raios X para a liga Sn-9Zn sem recobrimento .....	77
Figura 34- Difratograma de raios X para a liga Sn-10Zn sem recobrimento ....	78
Figura 35- Difratograma de raios X para a liga Sn-5Zn com recobrimento de HA .....	79
Figura 36- Difratograma de raios X para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA .....	80
Figura 37- Difratograma de raios X para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA .....	80
Figura 38- Difratograma de raios X para a liga Sn-5Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel .....	81
Figura 39- Difratograma de raios X para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel .....	82
Figura 40- Difratograma de raios-X para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel .....	82
Figura 41- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn sem recobrimento .....	83
Figura 42- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn sem recobrimento .....	84
Figura 43- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn sem recobrimento .....	84

Figura 44- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn recoberta com HA .....	85
Figura 45- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn recoberta com HA .....	86
Figura 46- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn recoberta com HA .....	86
Figura 47- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn+HA+PCL+Mel .....	87
Figura 48- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn+HA+PCL+Mel .....	88
Figura 49- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn .....	88
Figura 50- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn sem recobrimento .....	91
Figura 51- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade.....	92
Figura 52- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn sem recobrimento .....	93
Figura 53- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade.....	95
Figura 54- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn sem recobrimento .....	95
Figura 55- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade.....	97
Figura 56- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn recoberta com HA .....	98
Figura 57- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade .....	99
Figura 58- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn recobertas com HA. ....	100
Figura 59- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade .....	101
Figura 60- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn recobertas com HA .....	103

Figura 61- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade.....	104
Figura 62- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn recobertas com HA+PCL+Mel .....	105
Figura 63- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn recobertas com HA+PCL+Mel .....	107
Figura 64- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel. ....	108
Figura 65- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn recobertas com HA+PCL+Mel, do ensaio de bioatividade.....	110
Figura 66- Micrografia obtida por MEV com análise EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn recobertas com HA+PCL+Mel.....	110
Figura 67- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn recobertas com HA+PCL+Mel, do ensaio de bioatividade.....	112
Figura 68- Curvas de OCP para as ligas Sn-Zn e filme de PCL 3%, na temperatura de 36,5°C e pH 7,4 .....	113
Figura 69- Curva típica de polarização anódica linear e extrapolação das retas de Tafel .....	114
Figura 70- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-5Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4. ....	115
Figura 71- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-9Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4. ....	115
Figura 72- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-10Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4. ....	116
Figura 73- Curvas de Polarização Linear para filme de PCL 3% e ligas de Sn-Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4. ....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferenciação das apatitas quanto a fórmula química e razão Ca/P.	34
Tabela 2- Concentração iônica das soluções em (mmol.dm <sup>-3</sup> ).....	42
Tabela 3- Reagente para preparo das soluções de SBF e 1,5SBF.....	43
Tabela 4- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A e B da liga Sn-5Zn. ....	57
Tabela 5- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A; B e C da liga Sn-9Zn.....	60
Tabela 6- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A e da liga Sn-10Zn. ....	62
Tabela 7- Medidas das espessuras das amostras obtidas por de <i>melt-spinning</i> . ....	63
Tabela 8- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA. ....	65
Tabela 9- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA. ....	67
Tabela 10- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA .....	69
Tabela 11- Microanálise semiquantitativa por EDS das ligas recobertas com HA+PCL+Mel .....	72
Tabela 12- Microanálise semiquantitativa por EDS das ligas recobertas com HA+PCL+Mel .....	72
Tabela 13- Resultados obtidos por DSC para as temperaturas de fusão das ligas. ....	74
Tabela 14- Medidas de microdureza Vickers (HV).....	76
Tabela 15- Bandas de absorção obtidas por FTIR.....	89
Tabela 16- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade.....	92
Tabela 17- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade.....	94
Tabela 18- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade.....	96

Tabela 19- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn com recobrimento de HA do ensaio de bioatividade.....	98
Tabela 20- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade.....	101
Tabela 21- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade.....	102
Tabela 22- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel. ....	106
Tabela 23- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel do ensaio de bioatividade.....	108
Tabela 24- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel do ensaio de bioatividade. ....	111
Tabela 25- Parâmetros eletroquímicos para as ligas em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4.....	117

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CNC – Controle Numérico Computadorizado

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

HA – Hidroxiapatita

HV- microdureza Vickers

ISO – *International Organization for Standardization*

Mel – Melaleuca

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

PCL – Policaprolactona

S.S – Silicato de Sódio

SBF – *Simulated Body Fluid*

Sn - Estanho

T - Temperatura

TCP – Fosfato Tricálcico

Zn – Zinco

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	17
2 OBJETIVOS .....	19
2.1 Objetivos gerais.....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3 Revisão bibliográfica .....	20
3.1 Biomateriais.....	20
3.1.1 Osseointegração .....	23
3.1.2 Biomateriais Metálicos.....	23
3.1.3 Biomateriais Biodegradáveis .....	24
3.2 Estanho, Zinco e Ligas Sn-Zn .....	25
3.3 Solidificação Rápida - <i>Melt spinning</i> .....	29
3.4 Corrosão em Metais .....	30
3.4.1 Polarização Potenciodinâmica .....	31
3.5 Hidroxiapatita e Apatitas.....	33
3.6 Policaprolactona.....	35
3.7 Oléo essencial: <i>Melaleuca alternifolia</i> .....	37
4 Materiais e métodos .....	39
4.1 Processamento das ligas .....	40
4.2 Preparação das Amostras Recobertas.....	41
4.2.1 Recobrimento Biomimético.....	41
4.2.2 Recobrimento Polimérico .....	44
4.3 Caracterização Microestrutural.....	44
4.3.1. Preparação de Amostra para Microscopia .....	44
4.3.2 Microscopia óptica.....	45
4.4 Difração de raios X.....	46

4.5 Microdureza.....	46
4.6 Análise térmica.....	46
4.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	47
4.8 Ensaio de bioatividade .....	47
5 Resultados e Discussão .....	49
5.1 Caracterização Microestrutural – Ligas sem recobrimento.....	49
5.1.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura. ....	49
5.2 Caracterização Microestrutural – Fitas recobertas com HA .....	63
5.3 Caracterização Microestrutural – Fitas recobertas com HA+PCL+Mel .....	70
5.4 Análise Térmica- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	72
5.5 Microdureza.....	75
5.6 Difração de Raios X .....	76
5.6.1 Caracterização para as ligas sem recobrimento. ....	76
5.6.2 Caracterização para as ligas recobertas com HA .....	79
5.6.3 Caracterização para as ligas recobertas com HA+PCL+Mel.....	81
5.7 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	83
5.7.1 Caracterização para as ligas sem recobrimento. ....	83
5.7.2 Caracterização para as ligas recobertas com HA .....	85
5.7.3 Caracterização para as ligas recobertas com HA+PCL+Mel.....	87
5.8 Ensaio de Bioatividade.....	90
6.8.1 Ensaio de Bioatividade para as ligas sem recobrimento. ....	90
5.8.1 Ensaio de Bioatividade para as fitas recobertas com HA. ....	97
5.8.3 Ensaio de Bioatividade para as fitas recobertas com HA+PCL+Mel .....	104
5.9 Ensaio de Corrosão.....	112
5.9.1 Potencial de Circuito Aberto .....	112
5.9.2 Polarização Anódica Linear.....	114

6 Conclusões.....	118
7 Sugestões para trabalhos futuros.....	120
Referências .....	121

## 1 INTRODUÇÃO

O homem, pelo que se tem registros, faz da utilização de biomateriais desde as antigas civilizações. A séculos por exemplo os incas já utilizavam conchas marinhas para substituição de dentes perdidos. Geralmente o uso dos biomateriais estão relacionados a traumas, esmagamento de ossos, perda de dentes e entre outros [1–3].

Os biomateriais são definidos como qualquer material biocompatível, natural ou sintético, usado para substituir, reparar, recompor ou auxiliar parte de um órgão ou tecido. Atualmente, pesquisas em biomateriais vêm aumentando na comunidade científica e por empresas da área da saúde, por meio da criação de novas técnicas e produtos [4,5].

Devido à combinação de suas propriedades mecânicas, tais como resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga, tenacidade, plasticidade e entre outras, os metais são amplamente utilizados como biomateriais, para a fabricação de implantes ortopédicos, de traumas orbitais e buco-maxilo-facial [6–8].

Em alguns tipos de implantes bioabsorvíveis sabe-se que os produtos de corrosão das ligas devem ser não tóxicos e facilmente absorvidos e dissolvidos pelos tecidos circundantes e excretados [9].

O estanho é um elemento não tóxico, não alérgico e pode promover crescimento de tecido. O estudo das ligas de estanho-zinco está mais voltado para o campo da soldagem, principalmente para soldas eletrônicas e de telecomunicações [10].

Há poucas informações na literatura para as ligas de Sn-Zn processadas por *melt spinning*, dessa forma, se faz necessário um estudo desse sistema com aplicação em especial para biomaterial, como implantes, principalmente ligados a traumas buco-maxilo-facial, uma vez que essa liga é dúctil e de fácil trabalhabilidade.

Devido a sua alta atividade, o zinco se oxida facilmente, e em ambientes suscetíveis a corrosão, como o corpo humano, o estudo corrosivo se torna

necessário. Utiliza-se também da aplicação de recobrimentos protetores poliméricos na expectativa de continuar melhorando funções como: durabilidade, adesão adequada e velocidade de integração dos implantes com o tecido ósseo, mesmo se metabolizado pelo organismo no caso de polímeros biodegradáveis. A policaprolactona tem se destacado em pesquisas na área de biomateriais, e a melhoria de suas propriedades foi promovida combinando-as com outros tipos de biomateriais [11–13].

Como sequência de estudos realizados pelo grupo de pesquisa do PPGCEM sobre a liga Sn-Zn, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar a microestrutura das ligas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, obtidas por solidificação rápida via *melt spinning*. Por meio de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), além de microanálise dispersiva de varredura (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR), assim como análise térmica e de microdureza. Também foi realizado ensaios de bioatividade e corrosão, para avaliar a possibilidade da aplicação como biomaterial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Avaliar as características microestruturais e térmicas das ligas de Sn-Zn (5, 9 e 10% em peso de Zn) na forma de fitas, produzidas por resfriamento rápido, utilizando o equipamento de *melt spinner*. E averiguar as características microestruturais, das ligas sem recobrimento, recobertas com Hidroxiapatita e recobertas com policaprolactona (PCL) incorporada com óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*.

### 2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterização microestrutural das ligas por microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV), microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- b) Caracterização mecânica por microdureza Vickers.
- c) Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- d) Realizar incorporação de Hidroxiapatita nas fitas, por recobrimento biomiméticos, avaliando a incorporação pelas técnicas de MEV, EDS, DRX e FTIR.
- e) Realizar recobrimento com o polimérico PCL e incorporação com óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*, avaliando a incorporação pelas técnicas de MEV, EDS, DRX e FTIR.
- f) Realizar ensaio de Bioatividade.
- g) Realizar ensaio de corrosão em meio de SBF (*Simulated Body Fluid*)

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMATERIAIS

A utilização de biomateriais para correção de traumas, esmagamento de ossos, perda dentária e aplicações em outras áreas relacionadas a saúde tem registros que remontam as antigas civilizações [1,2].

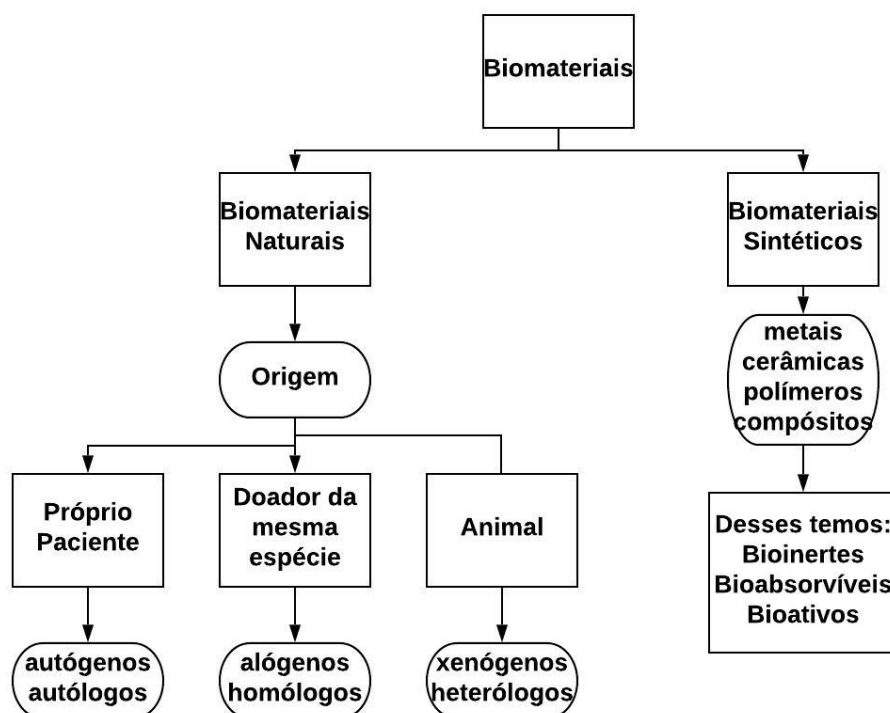
Os incas da América Central usavam pedaços de conchas do mar para substituir os dentes perdidos. Por volta de 500 a.C, os etruscos personalizaram faixas de ouro ligadas a dentes de animais para restaurar a função oral e substitutos para dentes. Por volta de 300 d.C, os fenícios usavam dentes esculpido em marfim, que eram estabilizados por fio de ouro para criar uma ponte fixa [3,14,15].

As pesquisas de biomateriais estão ampliando o campo de atividade na comunidade científica, com novas técnicas e produtos. Existe um grande desafio terapêutico para o tratamento oral e crânio-maxilo-facial, da perda de ossos e dentes devido a infecções, traumas, anormalidades genéticas, anatômicas ou congênitas e outros. A fim de promover melhor cicatrização e regeneração óssea, vários tipos de biomateriais estão sendo desenvolvidos [8,16–19].

Geralmente os biomateriais são definidos como qualquer material biocompatível, usado para substituir, reparar ou auxiliar parte de um órgão ou tecido. Também podem ser definidos como dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos (incluindo fluidos biológicos), com aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas, podendo ser compostos processados por origem natural ou sintética [5,20,21].

Os biomateriais podem ser classificados em origem natural ou sintética, conforme é apresentado na Figura 1.

Figura 1- Fluxograma da classificação dos biomateriais



Fonte: Adaptado de Camilo (2006, p. 39) [22].

Quanto à origem dos biomateriais naturais, os autógenos ou autólogos tem origem do próprio paciente. Os alógenos ou homólogos são provenientes de um indivíduo da mesma espécie. Enquanto os xenógenos ou heterólogos são aqueles advindos de origem animal [5,22].

Os biomateriais naturais têm a vantagem de ser biodegradáveis, apresentar boa citocompatibilidade e propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas, entretanto as técnicas para esterilização desse tipo de material são inúmeras e difíceis de serem realizadas. Além de ser um processo de fabricação oneroso, ainda possibilita o risco de contaminação (por micro-organismos) e possíveis respostas imunogênicas quando usadas como aloenxertos [23].

Quanto aos biomateriais de origem sintética, os bioinertes são aqueles que não ocorrem reações entre o tecido e o implante, entretanto ocorre a formação de um envoltório fibroso mínimo, ou cápsula fibrosa. Os bioabsorvíveis são aqueles que são degradados, solubilizados ou fagocitados, com o decorrer do tempo. Os bioativos são aqueles que induzem a formação de ligações

químicas entre o material e o organismo, gerando o que chamamos de osseointegração [22].

Os biomateriais são utilizados para a reparação ou reconstrução do sistema músculo-esquelético e regeneração de tecidos moles, bem como em vários instrumentos e dispositivos médicos [4].

Geralmente, os biomateriais podem ser divididos em cinco classes principais: metais, cerâmica, polímeros naturais, polímeros sintéticos e compósitos. O potencial de aplicações para biomateriais está aumentando, principalmente pela versatilidade de diferentes propriedades físicas, mecânicas e médicas, necessárias para as aplicações [4].

A escolha de um biomaterial deve seguir algumas características. O dispositivo escolhido deve servir seu propósito sem afetar tecidos ou órgãos corporais, deve ser biocompatível e bioadesivo e possuir propriedades mecânicas adequadas para tolerar a carga fisiológica aplicada. Assim como apresentar boa resistência à corrosão, não ser tóxico, não ser alérgico, estimular a adesão e proliferação celular, não promover crescimento bacterial ou infecção, não ser cancerígeno, promover osseointegração e, finalmente, mostrar boa bioatividade para garantir ligação suficiente na interface material / tecido [24,25].

Outros critérios para selecionar os materiais como biomateriais são baseados em sua química, peso molecular, solubilidade, forma e estrutura, hidrofiliabilidade / hidrofobicidade, lubrificação, energia superficial, degradação por absorção de água e mecanismo de corrosão [25].

Muitos estudos estão focados nas modificações da superfície para obter a capacidade de regeneração óssea. Desenvolvimento de porosidade na superfície, revestimento nanocerâmico, revestimento de hidroxiapatita e tratamentos térmicos são algumas estratégias utilizadas para melhorar a integração óssea com implantes metálicos [6].

### **3.1.1 Osseointegração**

Com base na histologia, a osseointegração é definida como a ancoragem direta de um implante pela formação de tecido ósseo ao seu redor, sem o crescimento de tecido fibroso na interface osso-implante. O sucesso da osseointegração depende de muitos fatores, incluindo principalmente status médico do paciente, qualidade dos ossos, contaminação bacteriana, carga imediata e características da superfície do implante [3].

Diversas técnicas são empregadas atualmente com o objetivo de melhorar a osseointegração como: revestimentos com fases de fosfato de cálcio, imobilização ou uso de moléculas covalentes bioativas (peptídeos ou proteínas), e entre outros [6,26,27].

Apesar dessas modificações químicas/bioquímicas, os parâmetros físico-químicos, como rigidez ou topografia, também demonstraram ser importantes na regulação dos processos celulares e, conseqüentemente, na aceleração da regeneração tecidual [6,26,27].

A topografia da superfície do material do implante promove a disseminação da morfologia celular e a proliferação das células na superfície, afetando a expressão dos genes dos osteoblastos, acelerando a osseointegração [27,28].

Russi (2018), demonstrou que o processamento de fitas metálicas produzidas por melt spinning cria condições favoráveis de topografia na superfície, que promovem a osseointegração [29].

### **3.1.2 Biomateriais Metálicos**

Os biomateriais metálicos, como aços inoxidáveis, ligas de titânio e ligas de cobalto, são amplamente utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, de traumas orbitais, ou maxilo-faciais, devido às suas excelentes combinações de propriedades mecânicas, incluindo resistência mecânica, plasticidade,

tenacidade, módulo de elasticidade, dureza e resistência à fadiga, que são incomparáveis para outros tipos de biomateriais [6–8,17–19].

Kärkkäinen et al. (2018) conseguiram inserir implantes para reconstrução de fratura orbital de malhas de titânio, que foram produzidos por fresagem em equipamento CNC (Controle Numérico Computadorizado), observando a não necessidade de pós operatório. Foi observado que nenhum paciente teve quaisquer complicações relacionadas ao implante, ou infecções pós-operatórias [30].

Grunert teve resultados satisfatórios na utilização de implantes na forma de malhas, de ligas de memória de forma a base de Ni-Ti, para a reconstrução de fraturas orbitais, de modo menos invasivo [31].

### **3.1.3 Biomateriais Biodegradáveis**

Biodegradável é um termo utilizado para dispositivos sólidos e polímeros que devido à degradação de sua macromolécula acabam sofrendo dispersão *in vivo*, mas, todavia sem a eliminação de seus produtos e subprodutos pelo organismo. As propriedades mecânicas, o comportamento biológico e os mecanismos de biodegradação variam para diferentes biomateriais [32,33].

Materiais degradáveis para reparo e regeneração óssea são ativamente procurados e geram muito interesse, pois a natureza biodegradável pode minimizar o problema da recidiva na cirurgia, assim como redução de custo para os pacientes [33].

A necessidade de dosagem farmacológicas eficientes e a minimização de sistêmicos tóxicos estimularam o desenvolvimento de polímeros inovadores implantáveis. O exemplo de um sistema de entrega de drogas controladas é o “*smartbomb*” que atinge células cancerígenas e as destrói [1,24].

As pesquisas por biomateriais metálicos degradáveis vêm crescendo nas últimas décadas. E implantes biomédicos com um papel de curto prazo, como é o caso dos *stents* vasculares, são geralmente o foco de novas aplicações desses tipos de materiais [11].

As ligas de magnésio têm uma vantagem sobre os materiais biodegradáveis existentes (polímeros, cerâmicas ou vidros bioativos), em aplicações que exigem maior resistência à tração, e aonde o módulo de Young tenha que ser mais próximo do osso [34,35].

### 3.2 ESTANHO, ZINCO E LIGAS SN-ZN

Sendo provavelmente um dos primeiros metais manipulados pelo homem, o estanho já era utilizado ao longo da história antiga em decorrência de suas propriedades. O *pewter* é nome dado a um liga de estanho geralmente muito utilizada para artigos decorativos e ornamentais, cuja produção está historicamente ligada à civilização Romana [36–38].

O estanho apresenta três formas alotrópicas, em temperaturas inferiores a 13,2°C apresenta estrutura cristalina cúbica, conhecida como estanho cinzento, ou Sn- $\alpha$ , que é semicondutor, não dúctil e sem aplicabilidade.

Em temperaturas entre 13,2 a 161°C o estanho apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado, conhecida como estanho branco, ou Sn- $\beta$ . As propriedades do estanho beta em temperatura ambiente (20°C) são: massa específica de 7,17 g/cm<sup>3</sup>, modulo de elasticidade entre 41,6 a 44,3 GPa.

Finalmente a partir da temperatura de 161°C, ocorre a forma alotrópica gama (Sn- $\gamma$ ), com estrutura cristalina rômica, é frágil e funde a temperaturas superiores a 231,8°C [39–41].

Na atualidade as aplicações do estanho e suas ligas concentram-se em: 88% às folhas-de-flandres, 40% para operações de soldagem, 28% ao *pewter*, 7% a químicos e 6% ao fabrico de bronze. A liga de bronze (Sn-Cu) é amplamente usada na construção de navios e na indústria química. Soldas de estanho-chumbo, estanho-antimônio, estanho-prata e estanho-zinco também formam uma aplicação importante [36,37].

Nos produtos químicos, o estanho é utilizado como um estabilizador para cloreto de polivinila (PVC) e biocidas, incluindo agentes anti-incrustantes para cascos marinhos. Entretanto, como umas das principais aplicações, as folhas de

flandres encontram seu uso mais importante nas embalagens de produtos alimentícios, cerveja e refrigerantes, mas também são usadas para reter tinta, óleo de motor, desinfetantes, detergentes e polidores. Outras aplicações da folha de flandres incluem filtros, baterias, brinquedos, recipientes para produtos farmacêuticos, cosméticos, combustíveis, tabaco e várias outras mercadorias [40,42].

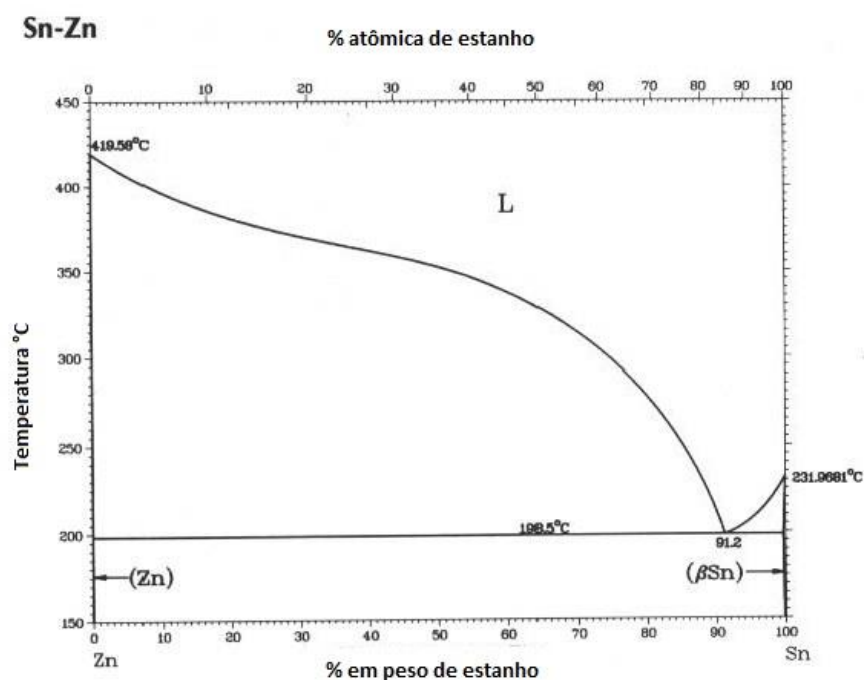
O zinco e as ligas de zinco são usados na forma de revestimentos, peças fundidas, chapas laminadas, trefilados, forjados e extrusões. Outros usos do zinco são a sua utilização para produção de latão, e seu uso como ânodo de sacrifício para ambientes marinhos. O zinco apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, possui módulo de elasticidade de aproximadamente 104,5 GPa e massa específica de  $7,14\text{g/cm}^3$  [40].

O estudo das ligas de estanho-zinco está mais voltado para o campo da soldagem, principalmente para soldas eletrônicas e de telecomunicações. A utilização da liga eutética, cujo diagrama de equilíbrio pode ser visualizado na Figura 2, têm sido empregada na substituição de antigas ligas a base de chumbo, como também das ligas Sn-Ag, Sn-Cu e das SAC (Sn-Cu,Ag). Isso se deve ao baixo ponto de fusão (temperaturas abaixo de  $198,5^\circ\text{C}$ ), à excelente resistência à fluência, à fadiga, propriedades mecânicas adequadas, além do baixo custo na produção [10,43–45].

Jiang et al. (2008) estudaram o comportamento oxidativo na liga Sn-Zn. O comportamento de oxidação das ligas Sn – Zn foi investigado sob condições de alta temperatura e alta umidade. A oxidação das ligas Sn – Zn é atribuída à oxidação do Zn, que se difunde nos limites dos grãos de Sn e forma ZnO [46].

Esses óxidos causam trincas ao longo do contorno dos grãos de Sn, especialmente nas ligas com adição de bismuto [46].

Figura 2- Adaptação do Diagrama de Equilíbrio da Liga Sn-Zn



Fonte: ASM HandBook (1992, p. 372) [47].

Kenevisi e Khole realizaram um estudo investigativo de ligas Sn-10Zn-3,5Bi como solda para a união das ligas Al7075 e Ti-6Al-4V, que são componentes estruturais utilizados em aeronaves e que tem difícil soldabilidade [48].

Kazimierczak et al. (2014), em seus estudos conseguiram diferentes composições para recobrimentos superficiais de Sn-Zn, através de eletrodeposição por meio de banho de citratos. Para obter diferentes composições variou-se o potencial aplicado, densidade de corrente, condições hidrodinâmicas do banho e composição do eletrólito [49].

Shepelevich; Gusakova (2008), estudaram ligas Sn-Zn por solidificação rápida, e observaram que a superfície que estava em contato com o cilindro de cobre do equipamento era lisa e a superfície oposta era rugosa [50].

Um estudo na superfície dessas ligas, mostrou que a superfície rugosa apresentava uma morfologia celular. Ligas com espessura entre 30–40  $\mu\text{m}$ , não apresentaram morfologia celular. E também foi observado que o aumento do teor

de zinco diminui o tamanho de grão. Os autores também realizaram estudos aprofundados na textura das folhas de Sn-Zn solidificadas rapidamente [50].

Vários elementos metálicos são essenciais ao corpo humano e desempenham importantes biofunções, que regulam atividades fisiológicas do organismo. Alguns estão presentes em quantidades expressivas, como o Na, K, Ca e Mg, e outros estão presentes apenas na forma de pequenos traços, como o Sn, Zn, Cu, Fe, Mn, Cr entre outros [7].

Em alguns tipos de implantes bioabsorvíveis sabe-se que os produtos de corrosão das ligas devem ser não tóxicos e facilmente absorvidos e dissolvidos pelos tecidos circundantes e excretados. Os elementos podem ser classificados como elementos tóxicos, alérgicos e nutrientes presentes no corpo humano [51].

Sabe-se que o Sn é um elemento não tóxico, não alérgico e pode promover crescimento de tecido. A ingestão diária de Sn de 1 a 3 mg, pode incentivar a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, que são cruciais para o crescimento [16,51]

Alguns elementos metálicos, também estão envolvidos em reações biológicas, para melhorar a estabilidade do ambiente interno do corpo. O estanho não é facilmente oxidado e resiste à corrosão porque é protegido por um filme de óxido, além de melhorar a resistência à tração e resistência à corrosão das ligas de magnésio. O papel biológico do estanho ainda é pouco conhecido [51].

O zinco está presente no corpo humano em pequenos traços, porém é essencial para centenas de enzimas biológicas e fatores de transcrição, que geralmente são coordenados com aminoácidos. O zinco é facilmente absorvível pelas funções biológicas dentro da célula [21]. E comparado ao magnésio, o zinco e suas ligas têm uma taxa de corrosão mais adequada para aplicações clínicas [52]. Além disso, é frequentemente adicionado em ligas de magnésio, para ajudar a melhorar as propriedades mecânicas e superar os efeitos corrosivos prejudiciais, por meio do endurecimento por solução sólida e por envelhecimento [35].

### 3.3 SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA - MELT SPINNING

Materiais metaestáveis fazem parte da infraestrutura da sociedade moderna. Exemplos desses tipos de materiais incluem carbonetos metaestáveis em aços de engenharia e ferros fundidos, precipitados intermediários em ligas estruturais envelhecidas, vidros óxidos para aplicações estruturais e não estruturais, entre outros [53].

O tratamento térmico de têmpera normalmente é utilizado para alcançar novas propriedades desejadas, entretanto a taxa de resfriamento dessa prática convencional era limitada a  $10^3$  K/s [54]. Nas últimas décadas, novos materiais foram desenvolvidos com diferentes técnicas de processamento, tal como a solidificação rápida (via *splat cooling* ou *melt spinning*), para obter materiais rígidos, leves e com elevada resistência à corrosão [53,55].

As técnicas de solidificação rápida iniciaram em 1960, onde Duwez sintetizou um vidro metálico por solidificação rápida, a partir de uma liga de Au-25Si com taxa de resfriamento da ordem de aproximadamente  $10^6$  K/s [53,55–57].

A solidificação rápida pode ser definida como a transformação do estado líquido para o sólido por remoção do superaquecimento e calor latente a uma taxa de resfriamento de  $10^2$  a  $10^6$  K/s. Segundo Alshmr (2011), essa faixa de temperatura é essencial para que a técnica de solidificação rápida afete a microestrutura e a fase de equilíbrio (o que pode conferir ao material um refinamento microestrutural, um aumento da solubilidade sólida, melhor homogeneidade química, precipitação de fases cristalinas fora do equilíbrio e/ou formação de fases amorfas) [57].

Shepelevich e Gusakova investigaram o efeito da solidificação rápida por *melt-spinnig* na microestrutura de ligas do sistema Sn-Zn, na homogeneidade química, na estabilidade térmica e na estrutura dos grãos, descobrindo que a solidificação rápida produzia estrutura celular diferente da solidificação convencional [50].

Jing et al. (2013) em estudos da liga Sn-9Zn, com adição de Ni e Pr para soldagem, por *melt spinning* viram uma diminuição quase insignificante do ponto de fusão da liga, mas, em contrapartida, obtiveram resultados satisfatórios quanto a molhabilidade e resistência à corrosão. Zhao et al. (2012) também obtiveram resultados baixos quanto a diminuição do ponto de fusão em ligas Sn-9Zn contendo 0,1 % em peso de Cr, como também em ligas contendo 0,1 % em peso de Pt [45,58,59]

### 3.4 CORROSÃO EM METAIS

A corrosão pode ser definida como a reação de um metal com outros elementos do seu meio, convertendo o metal a um estado não metálico (óxido ou de íons metálicos, nos casos de dissolução em meio corrosivo). Quando ocorre tal fenômeno, o metal perde propriedades, como: resistência mecânica, elasticidade e ductilidade. Essas reações podem ter um caráter químico ou eletroquímico do meio. Dos fenômenos de corrosão, os que mais se destacam nos metais são a corrosão sob fadiga e a corrosão sob tensão [60].

O fenômeno essencial corrosivo é o mesmo para todos os metais e ligas, difere-se apenas em grau, mas a natureza é a mesma. Em praticamente todos os casos de corrosão aquosa a reação essencial tem natureza eletroquímica. No mecanismo eletroquímico, os elétrons são cedidos de uma região e recebidos em outra, como no caso de uma pilha [60].

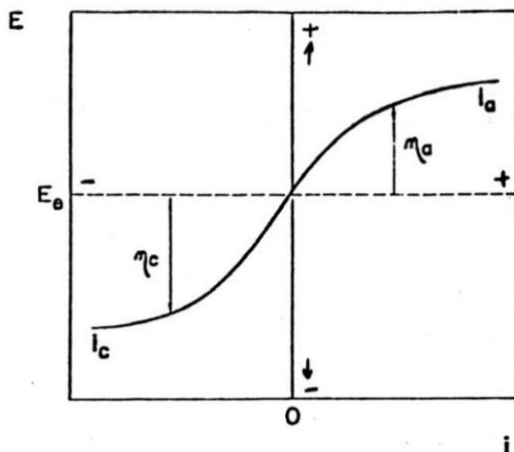
Existem três etapas principais nesse processo corrosivo; o processo anódico, que é a passagem dos íons para a solução; o deslocamento dos elétrons e íons, que é a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas com uma difusão de ânions e cátions na solução; e o processo catódico, que é o recebimento dos elétrons na área catódica, pelos íons ou moléculas na solução [60,61].

### 3.4.1 Polarização Potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que ocorrem na interface de um material dependem do potencial de eletrodo em que o material está submetido. O estudo das reações pode ser feito pela relação entre o potencial que é aplicado e a corrente gerada pelas reações eletroquímicas.

A principal vantagem dos ensaios eletroquímicos é a investigação dos fenômenos corrosivos de um metal na solução de interesse em que este se encontra. A varredura contínua de potencial, juntamente com o registro da corrente gerada (densidade de corrente), permite o estudo do comportamento corrosivo do material, gerando uma curva de polarização [61]. A Figura 3 mostra o perfil de uma curva de polarização anódica e catódica, assumindo corrente nula para o potencial de equilíbrio.

Figura 3- Curva de Polarização anódica e catódica



Fonte: Adaptada de Wolyneec (2003, p. 40)[61].

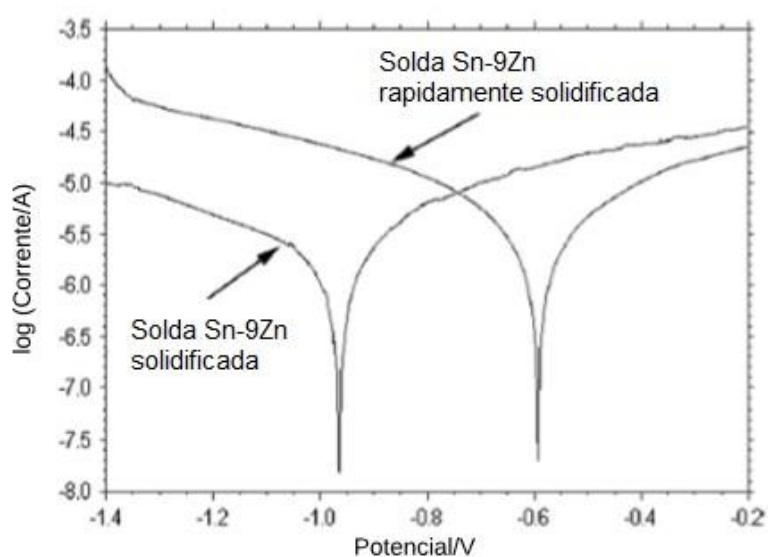
Da técnica de polarização potenciodinâmica obtêm-se as curvas de polarização, onde através da mesma é realizada uma varredura contínua do potencial, iniciando-se com o potencial de corrosão (denominado de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (com potenciais menores que o de corrosão) [61].

As medidas de potencial de circuito aberto, bem como as curvas de polarização potenciodinâmica são geralmente reconhecidas como técnicas para caracterizar o comportamento de corrosão de metais [62]. Para as ligas de Sn-Zn em uma célula de corrosão, a fase Zn é corroída, de preferência, como o ânodo e a fase Sn é o cátodo. Como o teor da fase Zn é muito menor do que o da fase Sn na microestrutura da liga Sn-9Zn, a área de corrosão do ânodo é relativamente mais intensa que a área do cátodo [45].

Jing et al. (2013), utilizaram um sistema eletroquímico para analisar o comportamento de corrosão de soldas na forma de plotagem de curvas de polarização potenciodinâmicas à temperatura ambiente. As ligas de solda foram usadas como eletrodos de trabalho. Um eletrodo de calomelano saturado e um eletrodo de platina foram usados como eletrodo de referência e eletrodo auxiliar, respectivamente. O meio de corrosão foi a solução de NaCl a 3,5% em peso.

A Figura 4 mostra o resultado dos ensaios de corrosão de Jing et al. (2013) para as ligas das soldas resfriadas convencionalmente e por solidificação rápida. Segundo suas conclusões, o processo de solidificação rápida pode melhorar a resistência à corrosão da liga Sn-9Zn. O potencial de corrosão da liga Sn-9Zn aumentou de -0,965 V para -0,594 V após solidificação rápida.

Figura 4- Curva de Polarização Potenciodinâmica



Fonte: Adaptada de Jing et al. (2013, pg 95) [56].

### 3.5 HIDROXIAPATITA E APATITAS

O cálcio desempenha um papel vital dentro do corpo e tem inúmeras funções essenciais. O osso é formado a partir de uma matriz complexa de proteínas dentro da qual o cálcio e outros minerais são depositados [9].

Os ossos contêm 99,5% do cálcio total do seu corpo. Cálcio, fosfato e magnésio são os minerais mais importantes e abundantes no osso, a combinação do cálcio com o fosfato em um complexo cristalino é chamada de hidroxiapatita (HA)  $[Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2]$ . Esse complexo fornece uma estrutura dura e rígida dos ossos [9].

O sistema esquelético, que inclui ossos, cartilagens, ligamentos e outros tecidos conjuntivos, tem várias funções importantes no corpo humano, incluindo suporte estrutural, armazenamento de minerais e lipídios e produção de glóbulos vermelhos. O osso serve especificamente para proteger tecidos moles e órgãos, além de funcionarem como alavancas que controlam a movimentação do corpo [63].

A estrutura do osso é composta principalmente de colágeno, hidroxiapatita carbonatada e água. A hidroxiapatita é a fibrila de colágeno mineralizada, basicamente pode ser associada aos tijolos que constroem os ossos, que consiste de finas fibras revestidas de proteína de colágeno em várias camadas de cristais de hidroxiapatita (HA) em forma de placa [9,63].

A hidroxiapatita é o mineral mais estável e de menor solubilidade dentre as apatitas encontradas. Apresenta razão atômica Ca/P de aproximadamente 1,67. Geralmente as apatitas diferenciam-se em sua formulação química variando-se somente na razão Ca/P [64]. As mais comumente encontradas encontram-se na Tabela 1.

Para controlar o desempenho de corrosão de materiais à base de Mg, uma abordagem eficaz pode ser a modificação da superfície com revestimentos biocompatíveis de fosfato de cálcio [65,66].

Tabela 1- Diferenciação das apatitas quanto a fórmula química e razão Ca/P

<b>Fosfato de Cálcio</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Razão Ca/P</b>
Fosfato tetracálcico (TeCp)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato tricálcico ( $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	$\text{CaHPO}_4$	1,00
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,50
Metafosfato de cálcio ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50

Fonte: Aparecida *et al.* (2007, p. 892).

Entre os vários fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita como revestimento bioativo é amplamente utilizada em substratos metálicos, como liga de Ti, aço inoxidável e ligas de magnésio, porque é o principal componente mineral dos ossos, tem boa capacidade de se ligar quimicamente com ossos naturais, melhora a resistência à corrosão e a biocompatibilidade dos implantes [67,68].

Até o momento, muitas abordagens foram desenvolvidas para preparar o revestimento de HA em substratos metálicos, tais como aspersão de plasma, processo sol-gel, deposição eletroquímica, processo biomimético, etc. [65,66,69].

O crescimento biomimético de hidroxiapatita em superfícies metálicas é geralmente feito por exposição da superfície em solução que simula os fluídos corporais, *simulated body fluid* (SBF). O revestimento de apatita é obtido colocando-se os substratos nessa solução, que simula o pH e a composição

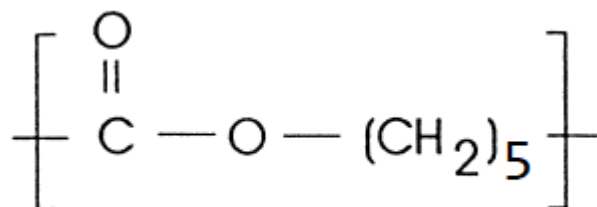
iônica do plasma humano a 37°C. A exposição a uma solução SBF também é um procedimento usado para confirmar a bioatividade de um material [70–72].

### 3.6 POLICAPROLACTONA

A policaprolactona (PCL), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 1, é um polímero semicristalino (50%), hidrofóbico, termoplástico, com temperatura de transição vítrea de aproximadamente -60°C.[73].

Possui uma temperatura de fusão relativamente baixa, em torno de 59 a 64°C, densidade de 1,11 g/cm<sup>3</sup> e resistência à tração de 16 MPa. Apresenta boa estabilidade sob condições ambientais, facilidade de processabilidade e foi aprovado para uso em alguns produtos pelo *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) [23,74,75].

Figura 5- Estrutura Química da Policaprolactona



Fonte: Adaptado Nagahama et al. (2008) [76].

A PCL é um poliéster alifático linear, derivado dos alfa-hidróxi ácidos, que foi primeiramente sintetizado na década 1930. A PCL é preparada pela polimerização de abertura do anel (ROP – *ring opening polymerization*) da ε-caprolactona, que é uma unidade monomérica de baixo custo [23,32,73,74].

Catalisadores como octoato de estanho, que tem alta eficácia e baixa toxicidade, são usados para catalisar a polimerização, e álcoois de baixo peso

molecular podem ser usados como iniciadores, e também são usados para controlar o peso molecular do polímero [23,32].

Um número grande de dispositivos temporários, ou seja, dispositivos biodegradáveis e biorreabsorvíveis, vem crescendo no cenário de biomateriais para uso em sistemas biológicos [12,23].

Esse polímero em particular foi incorporado com sucesso como um biomaterial implantável para aplicações médicas incluindo suturas e curativos, engenharia de tecidos cardiovasculares, cartilagosos, ligamentosos, tecidos ósseos e da pele, além da regeneração nervosa [12,23].

A aplicação também se estende a recobrimentos de biomateriais implantáveis. Os revestimentos protetores poliméricos surgem na expectativa de continuar melhorando funções como: durabilidade, adesão adequada e velocidade de integração dos implantes com o tecido ósseo, mesmo se metabolizado pelo organismo no caso de polímeros biodegradáveis [12,23].

Amplamente utilizado como biomaterial devido à sua biocompatibilidade, bioabsorção, baixa densidade molecular e baixo custo, a PCL ainda é não tóxica e em seu processo de degradação, é quebrado em unidades menores por hidrólise simples, e os produtos de sua decomposição podem ser eliminados do corpo por vias metabólicas, como a via do ciclo de Krebs, ou diretamente por excreção renal [13,32,77].

A PCL pode se degradar em alguns meses, ou em vários anos, dependendo do peso molecular, grau de cristalinidade e condições de degradação. A PCL não é degradada por enzimas no corpo humano ou animal devido à falta de enzimas adequadas, mas pode ser degradado por microorganismos. Devido à baixa taxa de degradação e alta permeabilidade a muitos medicamentos, a PCL foi inicialmente investigado como um veículo para liberação controlada [23,74,77].

A policaprolactona tem se destacado em pesquisas na área de biomateriais, e a melhoria de suas propriedades foi promovida combinando-as com outros tipos de biomateriais [12].

Além disso, o uso de polímeros naturais, como albumina, gelatina, colágeno e quitosana, chamaram a atenção, uma vez que a mistura de dois ou mais polímeros permitiu o desenvolvimento de excelentes propriedades que um polímero individual não poderia apresentar [12]. Assim, foi interessante neste trabalho o incorporamento do óleo essencial de melaleuca para melhorar as propriedades do PCL.

LI et al. (2014) confirmaram que a deposição de um revestimento de polímero biodegradável, PCL, proporcionou uma proteção à corrosão, a longo prazo, em um ambiente fisiológico [78].

### 3.7 Óleo essencial: *Melaleuca alternifolia*

As plantas superiores evoluíram através do desenvolvimento de mecanismos para evitar os efeitos do ataque microbiano com base na produção de substâncias protetoras. Os compostos com forte atividade bacteriostática ou bactericida pertencem principalmente às fitoalexinas e, dentro desse grupo, os óleos essenciais são os membros mais importantes [79].

O óleo essencial das folhas da árvore australiana *melaleuca alternifolia*, ou “árvore do chá”, é um membro da família botânica Myrtaceae. O óleo das folhas é utilizado medicinalmente, sendo eficaz contra organismos bacterianos, virais e fúngicos, além de ter atividade imunestimuladora. Geralmente é incorporado como ingrediente ativo em muitas formulações tópicas usadas para tratar infecções cutâneas [79,80].

Vários estudos *in vitro* demonstraram que o óleo de melaleuca possui uma boa atividade antimicrobiana contra uma ampla gama de bactérias, fungos e vírus. A melaleuca é de grande importância médica no tratamento de doenças periodontais, pois possui fitoconstituintes como o terpinen-4-ol e  $\gamma$ -terpinen, que são os principais componentes ativos do óleo [81].

Tsao et al. (2009) trataram a infecção por *streptococcus pyogenes* na pele de camundongos. O tratamento consistiu de injeções subcutâneas do óleo essencial de *melaleuca alternifolia* com 1% e 2% v/v. Através de estudos *in vitro*

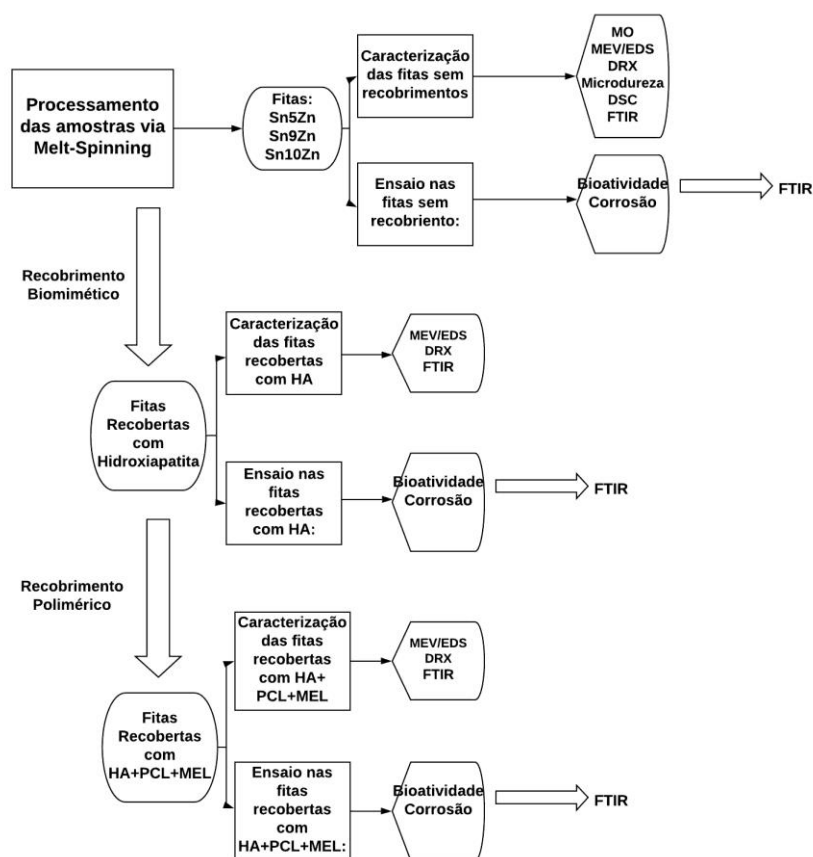
os autores determinaram que a concentração mínima inibitória seria de 0,05% v/v [82].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de ligas de Sn-Zn, processadas por *melt spinning*, na forma de fitas com espessura de aproximadamente 36, 19 e 57  $\mu\text{m}$ , para as fitas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, respectivamente. As matérias-primas foram: Sn com teor de pureza 99,8% e Zn com pureza P.A., ambos na forma de pó, os quais foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas por três minutos.

Posteriormente, os pós foram prensados na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro em prensa hidráulica com carga de uma tonelada por aproximadamente trinta segundos, em matriz de aço. Em seguida as pastilhas foram processadas por *melt spinning*. A Figura 6 apresenta o fluxograma de bloco das etapas deste trabalho.

Figura 6- Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho



Fonte: Do autor.

Após a elaboração das fitas com teores iniciais em 5%, 9% e 10% (em peso de Zn), o trabalho foi dividido em três etapas.

Na primeira etapa as amostras foram ensaiadas e caracterizadas sem qualquer tipo de recobrimento. Na segunda etapa realizaram-se ensaios e caracterizações das fitas recobertas com hidroxiapatita pelo método biomimético. Por fim, na terceira etapa as amostras foram recobertas com um filme polimérico de policaprolactona (PCL) incorporado com um bactericida (*Melaleuca alternifolia*).

#### 4.1 PROCESSAMENTO DAS LIGAS

As pastilhas prensadas das ligas Sn-Zn foram fundidas diretamente no *melt spinner*, em cadinho de quartzo, em atmosfera controlada de argônio.

Posteriormente, o processamento das ligas por *melt spinning*, ocorreu sob a atmosfera de argônio, em cadinho de quartzo, com temperatura superior em 100°C, vazado em roda de cobre de 200 mm de diâmetro, velocidade de rotação de 40 m/s, com distância de 4 mm entre o cadinho e a roda de cobre refrigerada com água, atingindo taxas de resfriamentos entre  $10^5 - 10^6$  K/s. A carga de material utilizada para cada processamento foi de aproximadamente 2g.

A Figura 7 apresenta o equipamento de *melt spinning* onde foram realizadas as etapas do processo que gerou as amostras em forma de fitas. O equipamento utilizado foi do Laboratório de metais amorfos e nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Figura 7- Vista do Equipamento de meltspinning



(a)

(b)

Fonte: Do autor.

Legenda:

- a) Vista Geral
- b) Vista detalhada.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS RECOBERTAS

Este trabalho abordou amostras recobertas com hidroxiapatita pelo método biomimético. Algumas dessas amostras foram recobertas com um filme polimérico de policaprolactona (PCL) incorporado com um bactericida (*Melaleuca alternifolia*).

### 4.2.1 Recobrimento Biomimético

As amostras processadas por *melt spinning* apresentaram superfícies distintas, de acordo com a posição das mesmas durante o resfriamento.

A face denominada “brilhante” corresponde à superfície que manteve contato com a roda de resfriamento de cobre durante o processamento. A face denominada “opaca” refere-se à superfície resfriada sem contato com a roda de

resfriamento de cobre, isto é, a face que se manteve voltada para a atmosfera de argônio durante o processamento.

A face de interesse para aplicações em biomateriais é a denominada opaca, pois apresentam uma superfície rugosa, que facilita a adesão da hidroxiapatita.

O recobrimento pelo método biomimético inicia com a etapa de tratamento alcalino, em solução de NaOH 5M. Posteriormente, realizou-se a etapa de nucleação, na qual as amostras foram imersas em solução de silicato de sódio (S.S). Por fim, as amostras foram imersas em solução de 1,5 SBF (*simulated body fluid*). A concentração iônica das soluções utilizadas nesse trabalho está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2- Concentração iônica das soluções em (mmol.dm<sup>-3</sup>)

Condições	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
S.S	2,0	-	-	-	-	1,0	-	-	3,6
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	4,2	147,8	1,0	0,50	-
1,5 SBF	213,0	7,5	3,8	2,3	6,3	221,7	1,5	0,75	-

Fonte: ISO 23317:2017 [83]

A preparação da solução de NaOH 5M consistiu em dissolver 200 g de NaOH em 1 litro de água destilada e deionizada. A solução de silicato de sódio foi preparada dissolvendo 0,276 g de (Na<sub>2</sub>O)SiO<sub>2</sub> em 1 litro de água destilada e deionizada.

As amostras foram lavadas com álcool etílico 98% por aproximadamente 30s, seguidas de lavagem em água destilada. Posteriormente a etapa do tratamento alcalino, as amostras foram colocadas individualmente em béqueres de plásticos de polipropileno, contendo solução alcalina, e permaneceram por um período de 24 horas em estufa à 60°C. O tratamento alcalino é necessário para a formação de sítios ativos de hidroxila, o que favorece a formação de hidroxiapatita.

Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas em água destilada e secas em dessecador à temperatura ambiente. Iniciou-se então a etapa de nucleação, onde as amostras foram colocadas em solução de silicato de sódio, dentro de béqueres de plástico, e mantidas por um período de sete dias em estufa a 36,5°C. Ao final desse período, as amostras foram novamente lavadas em água destilada e secas no dessecador.

Por fim, para a conclusão do recobrimento, foi feita a imersão das amostras em solução de 1,5 SBF, com pH =7,4. Como nas etapas anteriores se utilizou dos béqueres de plástico. As amostras permaneceram nesta solução por um período de sete dias em estufa à temperatura de 36,5°C, onde a solução de SBF foi trocada em intervalos de 48 horas, utilizando-se de uma pipeta. Ao final, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em dessecador.

A Tabela 3 mostra a descrição dos reagentes utilizados para preparar a solução de 1,5 SBF, segundo a norma ISSO 23317:2017.

Tabela 3- Reagente para preparo das soluções de SBF e 1,5SBF

<b>Reagente</b>	<b>SBF</b>	<b>1,5SBF</b>
NaCl	8,035g	12,053g
NaHCO <sub>3</sub>	0,355g	0,533g
KCl	0,225g	0,338g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,176g	0,264g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,311g	0,467g
HCl 1M	39,0ml	58,0ml
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,386g	0,579g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072g	0,108g
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6,118g	9,177g
HCl 1M	0ml a 5ml	0ml a 7,5ml

Fonte: ISO 23317:2017 adaptado [83].

## 4.2.2 Recobrimento Polimérico

Separou-se parte das amostras que passaram por recobrimento biomimético para que estas recebessem também um recobrimento com polímero.

Para recobrimento polimérico utilizou-se do polímero policaprolactona (Massa Molecular 70000 – 90000, densidade 1,145 g/mL a 25°C). Também utilizou-se do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* (da marca Phytoterápica e concentrado por destilação a vapor) como bactericida incorporado junto ao recobrimento do PCL.

O filme polimérico foi preparado por dissolução da policaprolactona (PCL), em clorofórmio, sob agitação, onde a concentração final da solução foi de 3% (m/v) de PCL em clorofórmio. A incorporação do bactericida (*Melaleucaalternifolia*) deu-se através do gotejamento do óleo na solução polimérica ainda em agitação, até atingir a concentração de 2% (m/v) do óleo na solução polimérica.

Posteriormente, as amostras com recobrimento de hidroxiapatita foram imersas na solução polimérica incorporada com bactericida (*Melaleuca alternifolia*), por aproximadamente 3 segundos. O procedimento foi repetido por 3 vezes, para garantir homogeneidade na superfície das amostras.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.3.1. Preparação de Amostra para Microscopia

Para realizar a análise microestrutural das ligas, quanto à morfologia dos grãos e fases presentes, foram utilizadas as técnicas por microscopia óptica, eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva.

As amostras na forma de fitas foram preparadas para análise microestrutural segundo a norma ASTM E407-07 (2007)[84]. Inicialmente as amostras foram embutidas em resina de cura a frio, e posteriormente lixadas

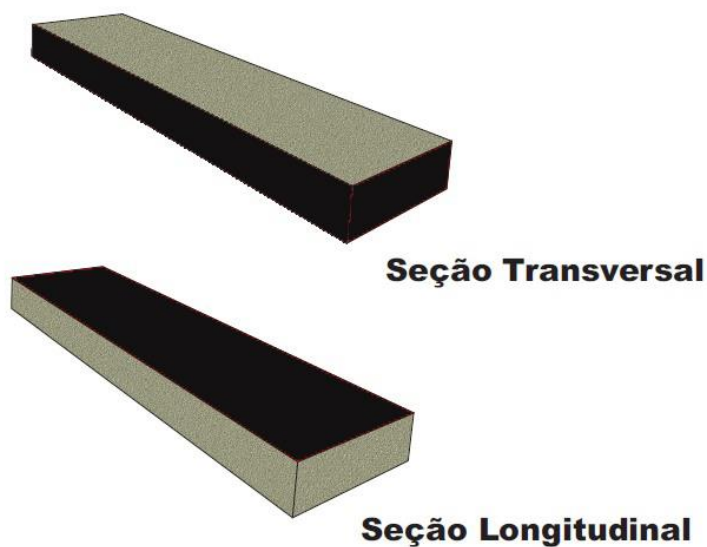
seguindo a ordem granulométrica de 1200, 1500 e 2400 mesh. Em seguida as amostras foram polidas, em politriz, com solução de alumina de 1,0, 0,5 e 0,3  $\mu\text{m}$ . Posteriormente as amostras foram atacadas com: solução de 5 g de  $\text{FeCl}_3$  (cloreto férrico) e 2 mL de HCl (ácido clorídrico) em 95 mL de álcool etílico.

#### 4.3.2 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi realizada no microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Scope A1, conectado a uma câmera de vídeo Axiocam ICc3 e placa digitalizadora acoplada a um computador com o software Axio Vision 4.8.2 SP2, realizada na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), *campus* Poços de Caldas-MG - LABMAT.

A Figura 8 apresenta o desenho esquemático do embutimento das fitas. As amostras foram embutidas em resina nas seções transversal e longitudinal, para investigar a morfologia dos grãos tanto ao longo da superfície, como também, ao longo da espessura do material, sendo que a face de análise, está indicada em escuro.

Figura 8- Desenho esquemático do embutimento das fitas



Fonte: Do autor.

### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar a microestrutura e realizar microanálise semi quantitativa da composição química, em regiões pontuais das fitas com e sem recobrimento e do filme de PCL. O equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Inspect S 50, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da marca EDAX, modelo Apollo X, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar- São Carlos.

### 4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para identificar as fases presentes, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B do Laboratório de difração de raios X da USP – São Carlos. As análises foram realizadas por radiação Cu K $\alpha$ , tensão de 40 kv e 60 mA, com faixa de varredura variando a angulação em  $2\theta$  de 10 a 100°, em um passo de 0,02°/ s.

### 4.5 MICRODUREZA

Para avaliar a microdureza das amostras das fitas sem recobrimento, foi utilizado um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV – G20 Series. Realizou-se dez medidas de microdureza Vickers (HV), empregando uma carga de 0,98 N, durante 15 segundos, utilizando equipamento disponível no LABMAT, da UNIFAL-MG, campus de Poços de Caldas.

### 4.6 ANÁLISE TÉRMICA

Utilizou-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), para determinar as temperaturas de transformação de fase que podem ocorrer com

as amostras das fitas. Os ensaios de DSC foram feitos no equipamento Netzsch, modelo STA 449F3, do LABMAT da UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com intervalos de temperatura variando de 30 a 300°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, isoterma de 10 minutos, seguida de resfriamento de 5°C/min, em cadinho de alumina.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFLAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Utilizou-se a técnica por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (FTIR), para acompanhar e avaliar o recobrimento de apatitas formadas, nos ensaios de bioatividade, através da identificação das bandas de absorção, dos principais grupos funcionais: fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer, na UNESP, *campus* Araraquara. Os espectros variaram na faixa de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.8 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

O ensaio de bioatividade foi realizado para avaliar a habilidade de formação de apatitas sobre a superfície das ligas, em solução *SBF*, conforme a norma ISO 23317:2017 [83]. Os ensaios foram realizados nas amostras com recobrimento biomimético e polimérico. Utilizou-se como controle as amostras sem recobrimento, para determinar o crescimento da camada de apatitas. O ensaio consistiu em imergir as amostras em solução de *SBF*, a temperatura de 36,5°C por períodos de 1, 2, 3 e 4 semanas. Ao final de cada semana, as amostras foram retiradas da estufa, lavadas com água destilada e secas em dessecador por 48 horas. Ao final de cada semana, também foi medido o pH da solução, para avaliar a ocorrência de variações. Para avaliar o crescimento das

apatitas na superfície das amostras, no decorrer das semanas, realizou-se MEV-EDS e FTIR.

#### 4.9 ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados, empregando a técnica de polarização potenciodinâmica linear, em solução que simula os fluidos corpóreos (*SBF*), solução com concentração de 1,5 *SBF*, com pH 7,4, na temperatura de 36,5°C (temperatura corpórea). As amostras submetidas ao ensaio foram com recobrimento e sem recobrimento, na face rugosa, que é a de interesse. O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, com interface gráfica acoplada a um computador controlado pelo software NOVA 1.8, instalado no LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas.

O ensaio teve início com o potencial de circuito aberto em função do tempo, onde os eletrodos de referência (eletrodo de calomelano saturado), contra-eletrodo (eletrodo de platina) e eletrodo de trabalho (amostra) estão em solução eletrolítica dentro de uma célula eletroquímica.

A duração do ensaio de potencial de circuito aberto foi de uma hora, até que o potencial se estabilizasse, dando prosseguimento então ao ensaio de polarização. As curvas do ensaio de polarização foram obtidas com velocidade de varredura de potencial de 0,001 V/s, com potencial variando de -2,5 a 2 V. Os ensaios foram realizados em triplicata.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

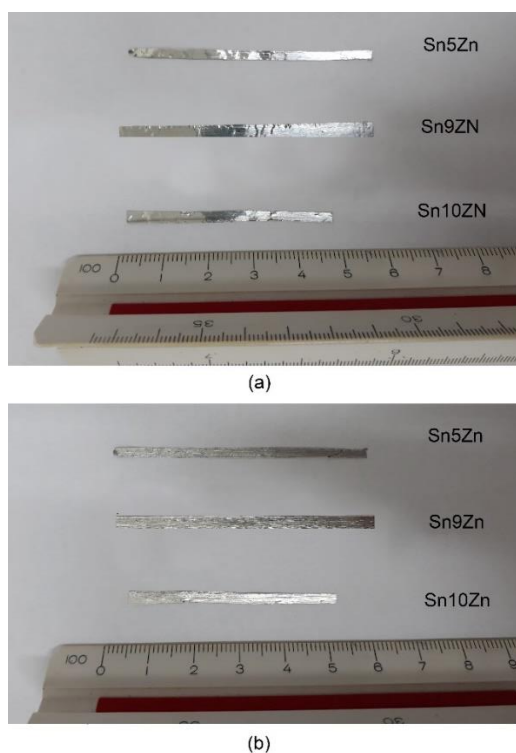
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL-LIGAS SEM RECOBRIMENTO

#### 5.1.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

As amostras da liga Sn-Zn (com 5, 9 e 10 % em massa de zinco) após o processamento por *melt spinning*, estão apresentadas na Figura 9. E observa-se que as superfícies das fitas apresentam uma face brilhante e uma opaco

Shepelevich e Gusakova (2008) também observaram em estudos que as ligas Sn-Zn, obtidas por solidificadas rápida, apresentavam morfologia distinta entre a superfície em contato com o cilindro de cobre e a superfície oposta [50].

Figura 9- Aspectos da superfície das amostras processadas por *melt spinning*



Fonte: Do Autor

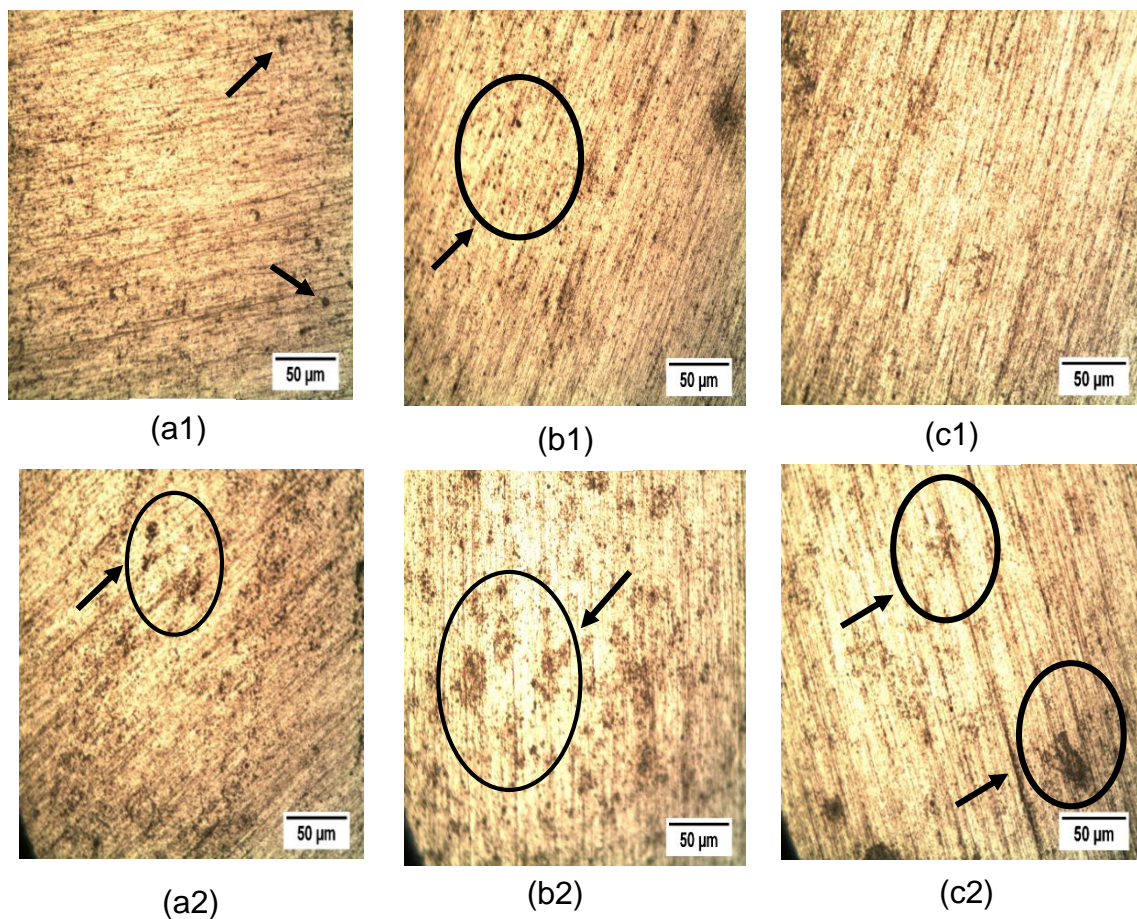
Legenda:

- a) face Brilhante.
- b) face Opaca.

A superfície brilhante é a que estava em contato com o cilindro de cobre do equipamento, enquanto que a superfície opaca, estava em contato com a atmosfera de argônio.

A Figura 10 mostra a microestrutura obtida por microscopia ótica das amostras apenas polidas. Observa-se nas superfícies a presença de ranhuras características do processo de solidificação por *melt spinning*, entretanto nas faces opacas observa-se maior presença de regiões porosas.

Figura 10- Microscopia ótica das Fitas polidas e sem ataque



Fonte: Do autor.

Legenda:

- a) Sn-5Zn
- b) Sn-9Zn.
- c) Sn-10Zn

(1) Face Brilhante; (2) Face Opaca.

Foram observados poucos poros na face brilhante das fitas Sn-5Zn, como mostrado na Figura a1. Uma grande concentração de poros foi observada para a fita Sn-9Zn, como observado na Figura b1, sendo que estes estão dispersos homogeneamente. E não foi observado poros na face brilhante para as fitas Sn-10Zn.

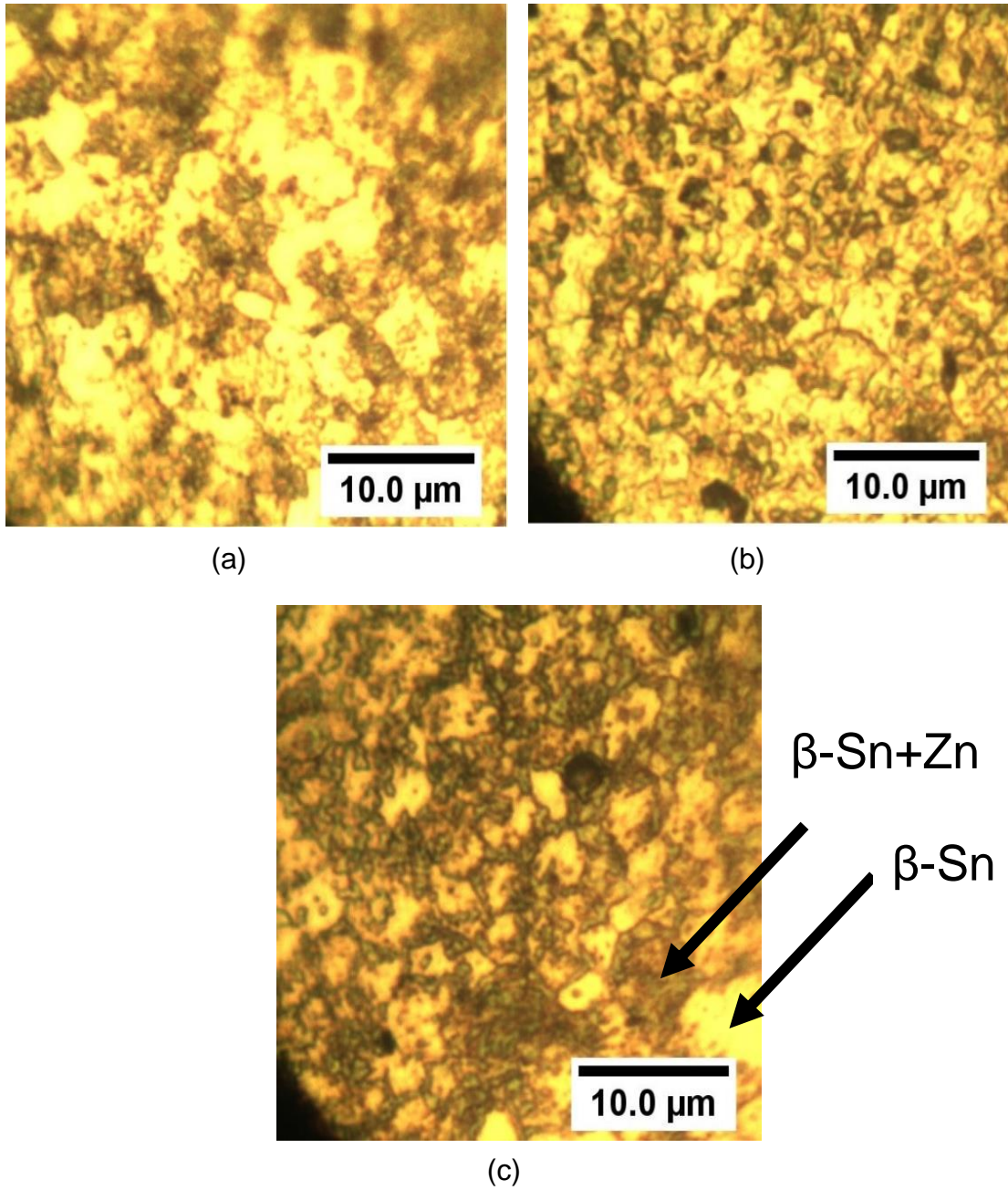
A face opaca das fitas é a que apresenta maior porosidade, e isto é conveniente para este trabalho, uma vez que a porosidade na superfície de implantes metálicos auxilia na osseointegração entre implante/tecido[6].

Dessa forma, a Figura 11 apresenta as microestruturas obtidas por microscopia ótica na face opaca, após ataque químico.

Méndez et al. (2016) em seus estudos sobre a liga Sn-Zn, solidificada convencionalmente, apresentam as microestruturas presentes para as ligas Sn-4Zn (composição hipoeutética) e Sn-8.9Zn (composição eutética), conforme mostra a Figura 12.

Eles observaram que para a microestrutura de composição hipoeutética existe a presença de duas fases, uma delas é  $\beta$ -Sn, enquanto que a outra é uma mistura da fase beta com zinco ( $\beta$ -Sn + Zn), eles notaram que as fases estão bem distribuídas pelo sistema. Os grãos da fase  $\beta$ -Sn, apresentaram morfologia elíptica, aumentando a porcentagem de zinco no sistema, essa morfologia vai desaparecendo, até que se tenha a microestrutura da fase eutética [85].

Figura 11- Micrografia obtida por microscopia ótica na face opaca atacada

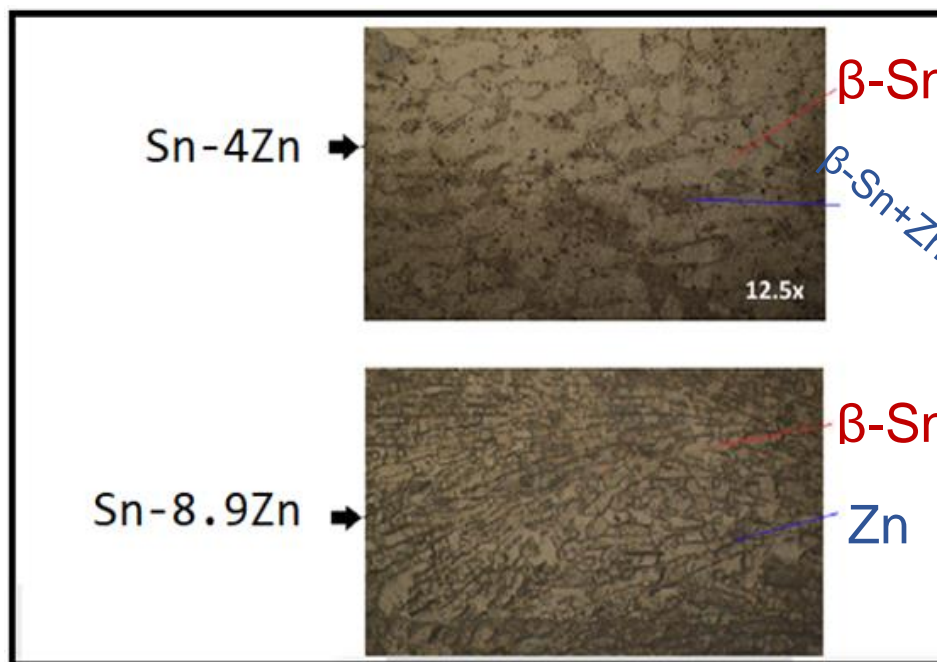


Fonte: Do autor.

Legenda:

- a) Liga Sn-5Zn.
- b) Liga Sn-9Zn.
- c) Liga Sn-10Zn.

Figura 12- Micrografia da microestrutura das ligas Sn-4Zn e Sn-8.9Zn, obtidas por solidificação convencional



Fonte: Adaptada de Méndez (2016, pg 5).

Quanto a microestrutura da outra composição (Sn-8.9Zn), observaram que a fase eutética é composta por “finas agulhas”, que são ricas em Zn (cor preta), e estão precipitadas de maneira dispersas em uma matriz de  $\beta$ -Sn [85].

A microestrutura da Figura 11a apresenta uma matriz rica em estanho beta, onde nota-se que a fase ( $\beta$ -Sn + Zn) está dispersa homogeneamente pela matriz. Na Figura 11b observa-se que os grãos da fase ( $\beta$ -Sn + Zn) são menores e arredondados, e estão mais dispersos pela matriz. Na Figura 11c, nota-se maior presença da fase ( $\beta$ -Sn + Zn), todavia a microestrutura para essa liga parece ser homogênea.

Nas amostras atacadas da Figura 11, foi possível observar as fases presentes no campo hipoeutético descritas por Méndez et al. (2016), entretanto não é observada a fase em forma de “agulhas” que é característica para a liga eutética.

Gusakova e Shepelevich (2007), observaram que ligas hipoeutéticas de Sn-Zn, obtidas por solidificação rápida, com 5% de Zn, apresentaram uma fase

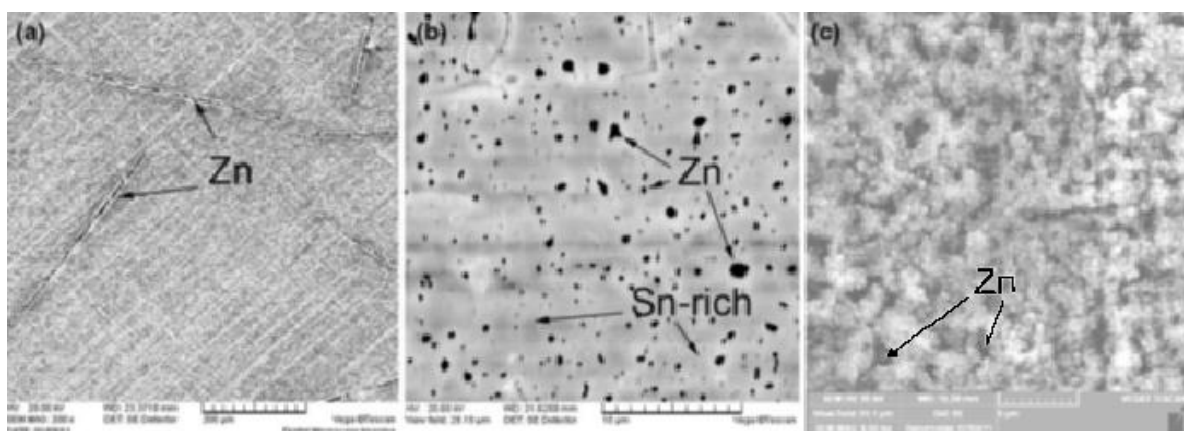
esférica de zinco distribuída ao longo da matriz de estanho. Também observaram que o aumento da concentração de zinco diminui o tamanho de grão da microestrutura, entretanto o elemento não produz nenhuma mudança significativa na orientação dos grãos [50].

Zhao et al. (2012) observaram morfologia semelhante para as fases de zinco em liga de Sn-Zn do eutético. Segundo o autor retículos uniformes de zinco são formados em estrutura granular, essa estrutura encontra-se distribuída uniformemente na matriz rica em Sn- $\beta$ .

No caso da solidificação rápida a fase de zinco formada não é igual à da solidificação convencional. A elevada taxa de resfriamento do processo de solidificação não permite que o zinco se aglomere formando a fase acicular, que é característica da solidificação convencional. Quanto à fase Sn- $\beta$ , os autores também observaram uma microestrutura dendrítica ao longo da seção transversal, conforme mostra a Figura 13 [86].

Foi realizada microscopia ótica na seção transversal das fitas, para analisar a morfologia microestrutural, conforme mostra a Figura 14. E observa-se maior presença da fase Sn- $\beta$  em direção a face brilhante, devido à elevada taxa de resfriamento que ocorre na face da fita em contato com a roda de cobre. Devido a diminuição da solubilidade devido ao elevado gradiente de temperatura, a morfologia da seção transversal não é homogênea se comparada à seção longitudinal.

Figura 13- Micrografia obtida por MEV ligas do sistema Sn-Zn

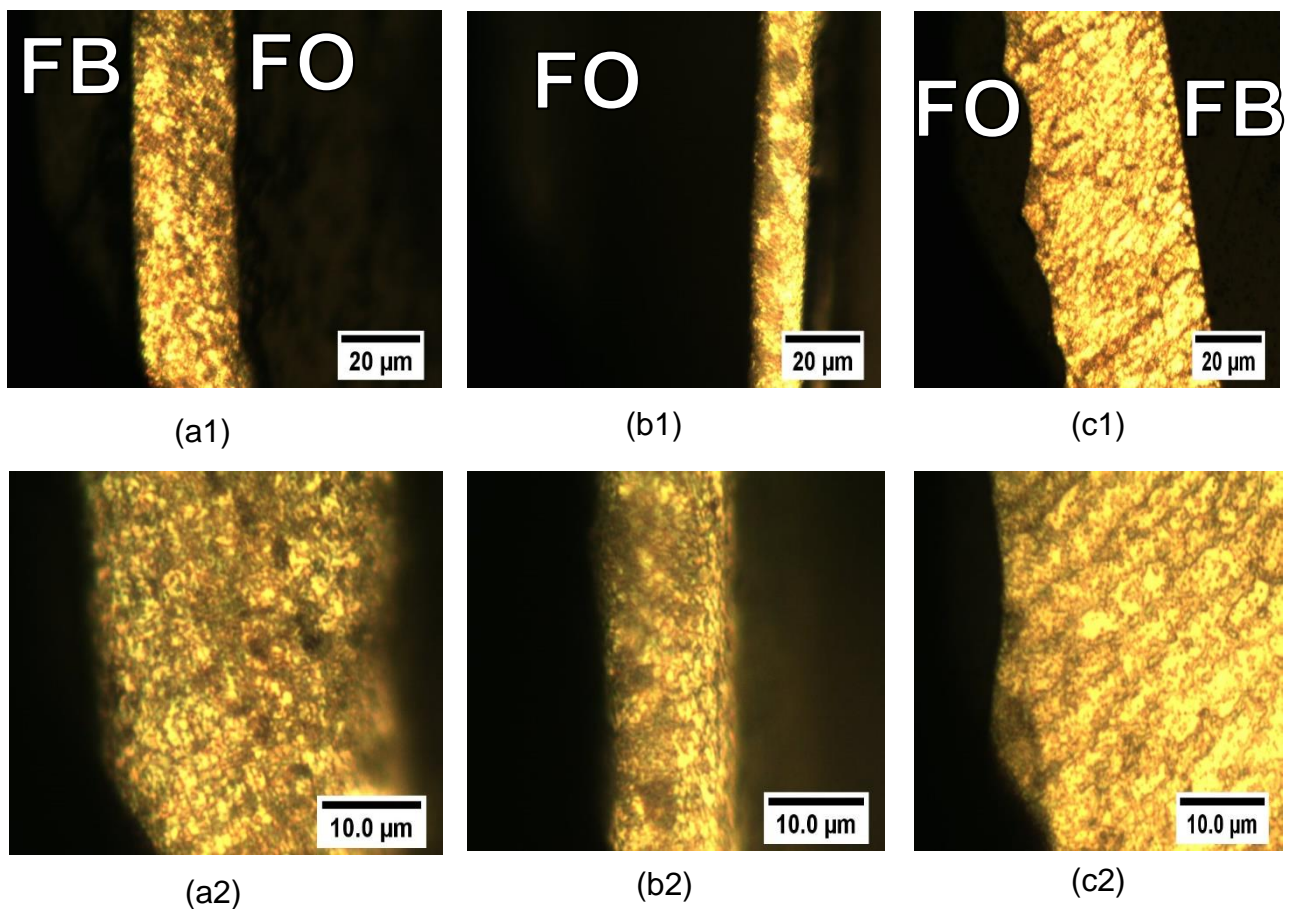


Fonte: Adaptada de Zhao (2012) [59].

Legenda:

- a) Liga Sn-9Zn, obtida por solidificação convencional.
- b) Seção longitudinal da fita da liga Sn-9Zn-0.1Cr, obtida por solidificação rápida.
- c) Seção transversal da fita da liga Sn-9Zn-0.1Cr, obtida por solidificação rápida.

Figura 14- Micrografia por microscopia ótica das ligas na seção transversal



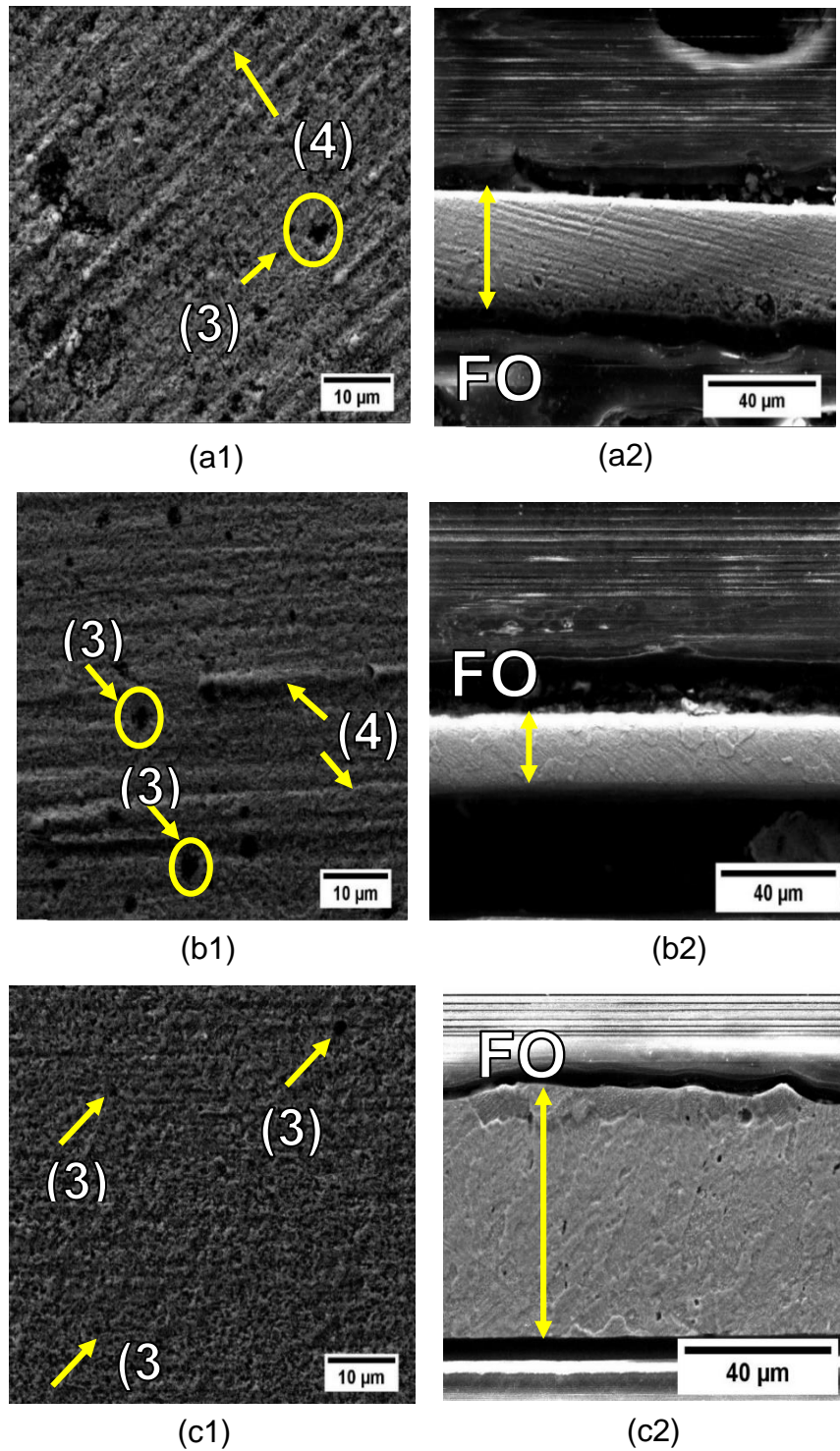
Fonte: Do autor.

Legenda:

- (a) Liga Sn-5Zn;
  - (b) Liga Sn9-Zn;
  - (c) Liga Sn-10Zn;
- (1) vista geral; (2) em detalhe; Face opaca (FO); Face brilhante (FB).

A Figura 15 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de varredura das fitas atacadas quimicamente.

Figura 15- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, obtidas por solidificação rápida



Fonte: Do Autor.

Legenda:

(a) Liga Sn-5Zn

(b) Liga Sn-9Zn

(c) Liga Sn-10Zn

(1) face opaca (FO); (2) seção transversal; (3) grânulos de Zn; (4) marcas de deformação.

As Figuras 15a1 e 15b1, das ligas Sn-5Zn e Sn-9Zn, respectivamente, observa-se microestruturas granulares de zinco dispersas na matriz de estanho. A Figura 15c1 da liga Sn-10Zn, apresenta uma microestrutura mais refinada que das ligas anteriores. Observa-se também a presença de deformações referentes ao contato com a superfície da roda de cobre, porém mais evidenciadas nas ligas Sn-5Zn e Sn-9Zn.

As Figuras 15a2, 15b2 e 15c2 mostram a superfície da seção transversal, nas quais também foi observada a presença de deformações referentes ao contato com a superfície da roda de cobre.

As Figuras 16-18 mostram as micrografias obtidas por MEV e as microanálises semiquantitativa por EDS, na superfície da seção transversal das ligas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, respectivamente.

A Figura 16 apresenta as micrografias e análises de EDS para a liga Sn-5Zn, nas regiões (A) e (B), e a Tabela 4, mostra as microanálises semiquantitativa por EDS para as regiões analisadas.

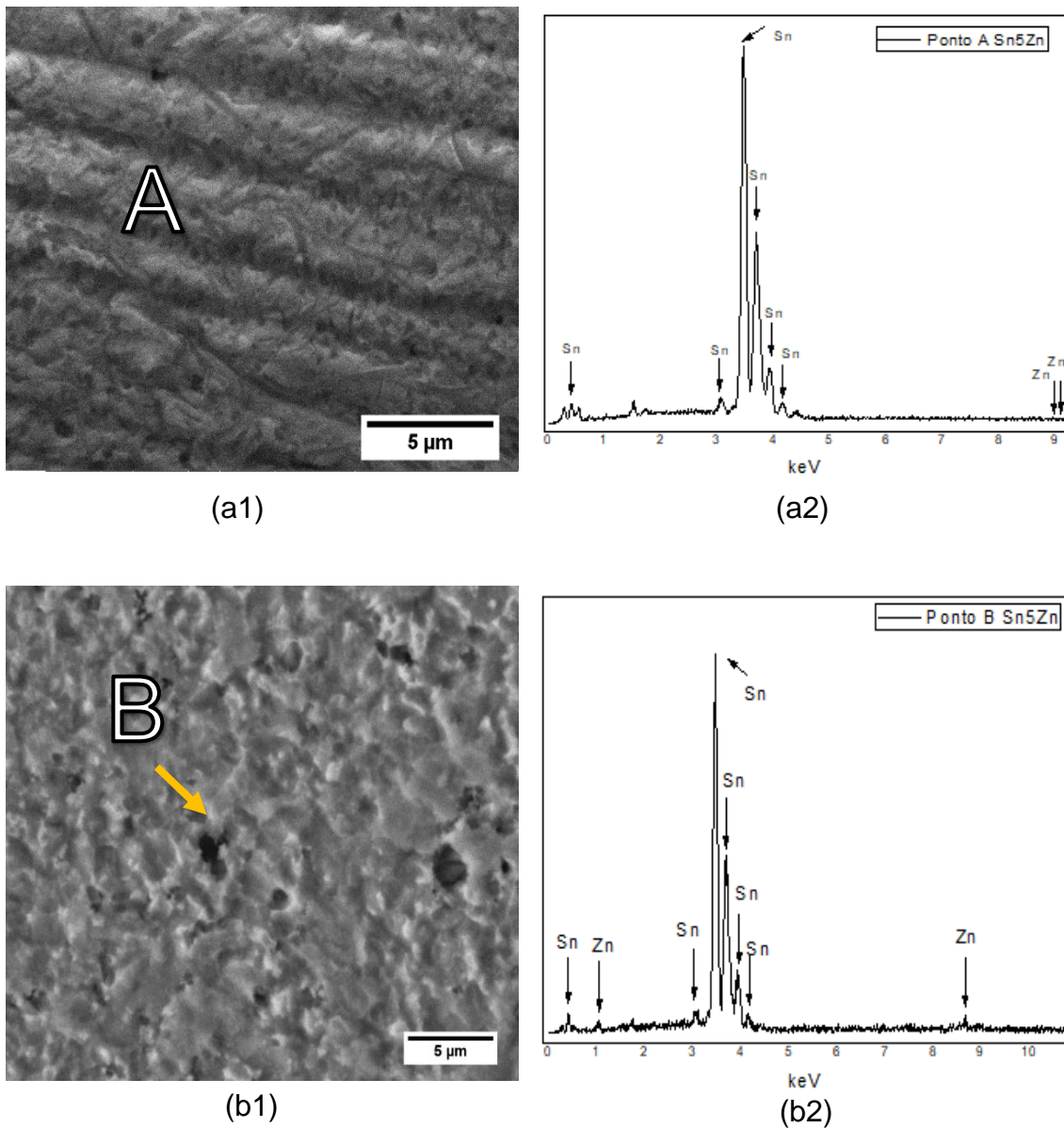
A Figura 16a1, mostra na micrografia a região A, onde foi realizada a análise semiquantitativa por EDS, e observou-se pelo espectro (Figura 16a2), a presença de 99,04% e 0,96% em massa de estanho e zinco, respectivamente, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A e B da liga Sn-5Zn

<b>Região de Análise</b>	<b>Sn (%massa)</b>	<b>Zn (%massa)</b>	<b>Sn (%atômica)</b>	<b>Zn (%atômica)</b>
A	99,04	0,96	98,27	1,73
B	94,96	5,04	91,22	8,78

Fonte: Do autor.

Figura 16- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na transversal da liga Sn-5Zn



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Região de análise A.

(b) Região de análise B.

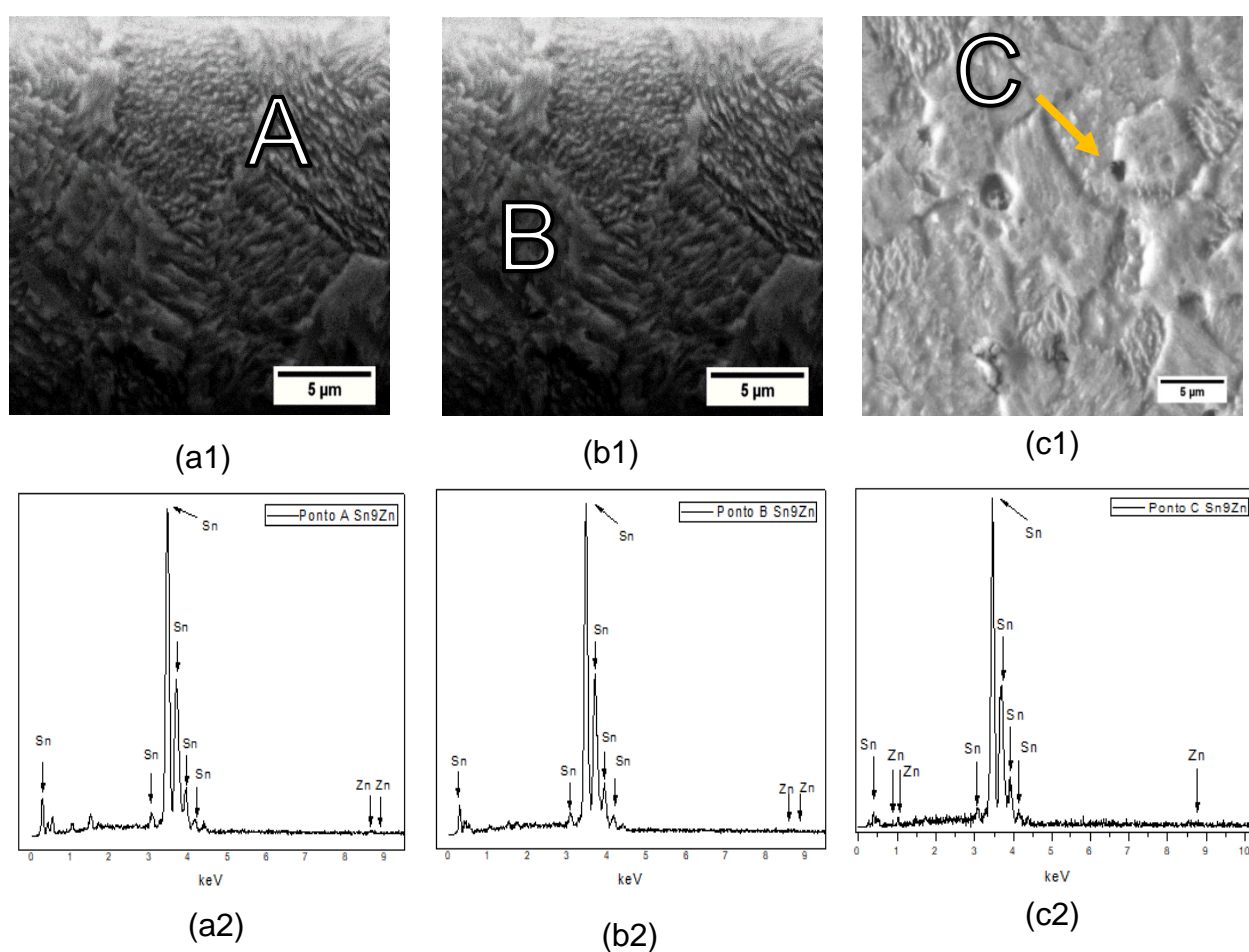
A Figura 16b1 mostra na micrografia a região (B), onde se realizou análise semiquantitativa por EDS para avaliar se o ponto destacado seria um poro, ou uma estrutura granular rica em zinco. O espectro obtido está apresentado na

Figura 16b2, e observa-se a presença de 94,96% em massa de estanho e zinco com a composição de 5,04% em massa, conforme mostra a Tabela 4, sugerindo que a região é um poro.

Esse teor de zinco na região de poro pode ser decorrente da precipitação do zinco, porém devido a elevada velocidade da roda de cobre durante o processamento da fita por melt spinning, parte do zinco pode ter sido arrancado, permanecendo o poro.

A Figura 17 apresenta as micrografias e análises de EDS para a liga Sn-9Zn, nas regiões (A); (B), (C) e a Tabela 5, mostra as microanálises semiquantitativa por EDS para as regiões analisadas.

Figura 17- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na transversal da liga Sn-9Zn



Fonte: Do autor

Legenda:

(a) Região de análise A.

(b) Região de análise B.

(c) Região de análise C.

Foi observado pelas micrografias (Figuras 17a1 e 17b1), grãos texturizados da fase rica em estanho nas regiões (A) e (B), e na análise semiquantitativa por EDS (Figuras 17a2 e 17b2), não teve variação significativa, conforme mostra a Tabela 5.

Figura 17c1 mostra na micrografia uma região com poros e foi realizada a análise semiquantitativa por EDS nessa região (C), o espectro obtido está apresentado na Figura 17c2, e observa-se a presença de 97,89% em massa de estanho e zinco com a composição de 2,11% em massa, conforme mostra a Tabela 5.

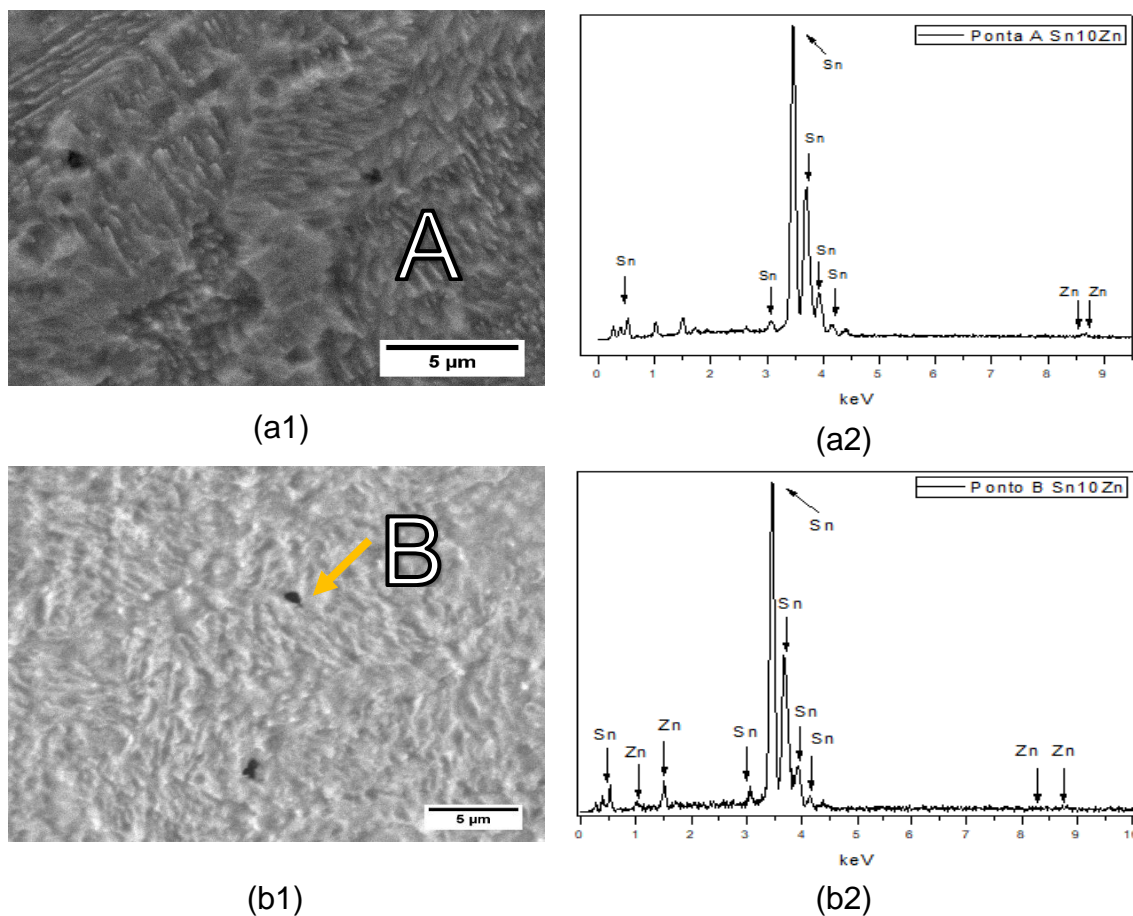
Tabela 5- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A; B e C da liga Sn-9Zn

<b>Região de Análise</b>	<b>Sn (%massa)</b>	<b>Zn (%massa)</b>	<b>Sn (%atômica)</b>	<b>Zn (%atômica)</b>
A	98,25	1,75	96,86	3,14
B	98,93	1,07	98,08	1,92
C	97,89	2,11	96,23	3,77

Fonte: Do autor.

A Figura 18 apresenta as micrografias e análises de EDS para a liga Sn-10Zn, nas regiões (A) e (B) e a Tabela 6, mostra as microanálises semiquantitativa por EDS para as regiões analisadas.

Figura 18- Micrografia obtida por MEV e microanálise semiquantitativa por EDS, na longitudinal da liga Sn-10Zn



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Região de análise A.

(b) Região de análise B.

A micrografia da Figura 18a1 mostra grãos texturizados numa matriz rica em estanho região (A) e na análise semiquantitativa por EDS (Figuras 18a2), conforme mostra a Tabela 6. Também foi observado poros, como indica a Figura 18b1 e na análise semiquantitativa por EDS (Figuras 18b2). Observa-se a presença de 98,35% em massa de estanho e 1,65% zinco em massa, conforme mostra a Tabela 6.

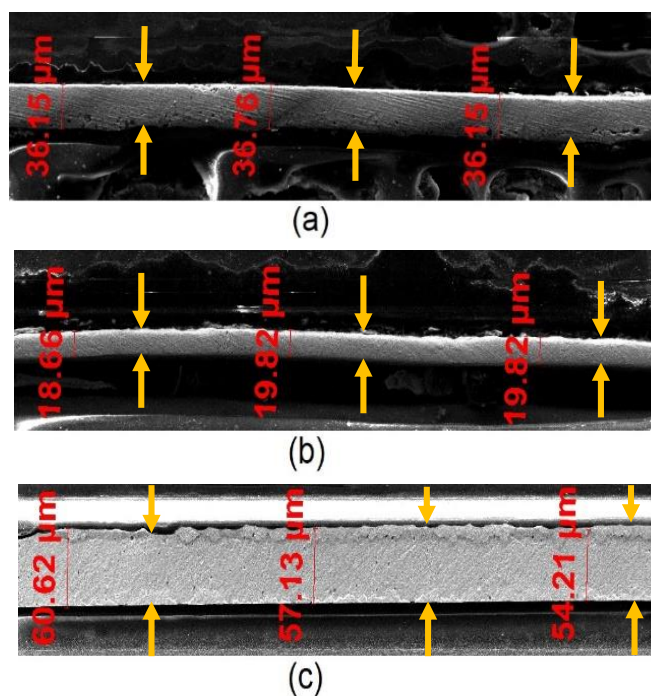
Tabela 6- Microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A e da liga Sn-10Zn

Região de Análise	Sn (%massa)	Zn (%massa)	Sn (%atômica)	Zn (%atômica)
A	98,06	1,94	96,54	3,46
B	98,35	1,65	97,05	2,95

Fonte: Do autor.

A espessura das fitas foi determinada utilizando a microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a Figura 19. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. A variação das espessuras decorreu da mudança de um dos parâmetros durante o resfriamento, que foi a variação da altura do cadinho de quartzo em relação a roda de cobre do equipamento de *melt-spinning*.

Figura 19- Espessuras das ligas obtidas por MEV



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Sn-5Zn.

(b) Sn-9Zn.

(c) Sn-10Zn.

Tabela 7- Medidas das espessuras das amostras obtidas por de *melt-spinning*

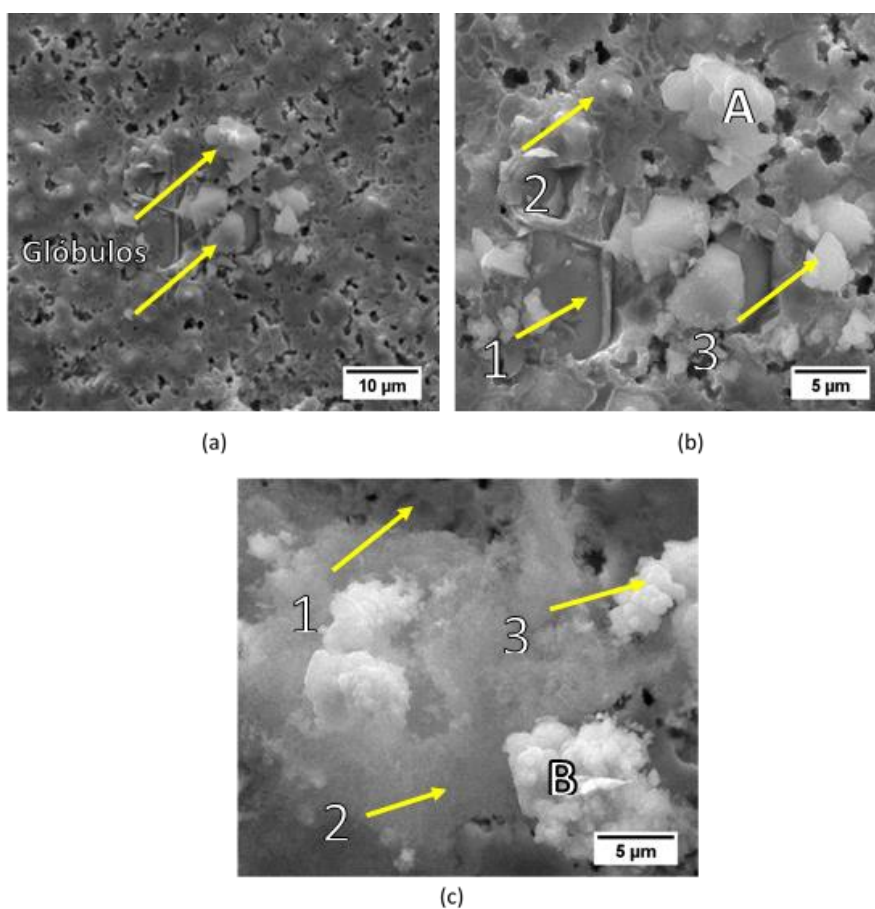
Fitas	Sn-5Zn	Sn-9Zn	Sn-10Zn
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$36,35 \pm 0,29$	$19,43 \pm 0,55$	$57,32 \pm 2,62$

Fonte: Do autor.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL – FITAS RECOBERTAS COM HA

A Figura 20 apresenta as micrografias por MEV da liga Sn-5Zn após a etapa do recobrimento biomimético com hidroxiapatita. A análise foi realizada para avaliar a camada de hidroxiapatita sobre as superfícies.

Figura 20- Micrografias obtidas por MEV da liga Sn-5Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) vista geral.

(b) vista em detalhe e indicação da microanálise por EDS no ponto A.

(c) vista em detalhe e indicação da microanálise por EDS no ponto B.

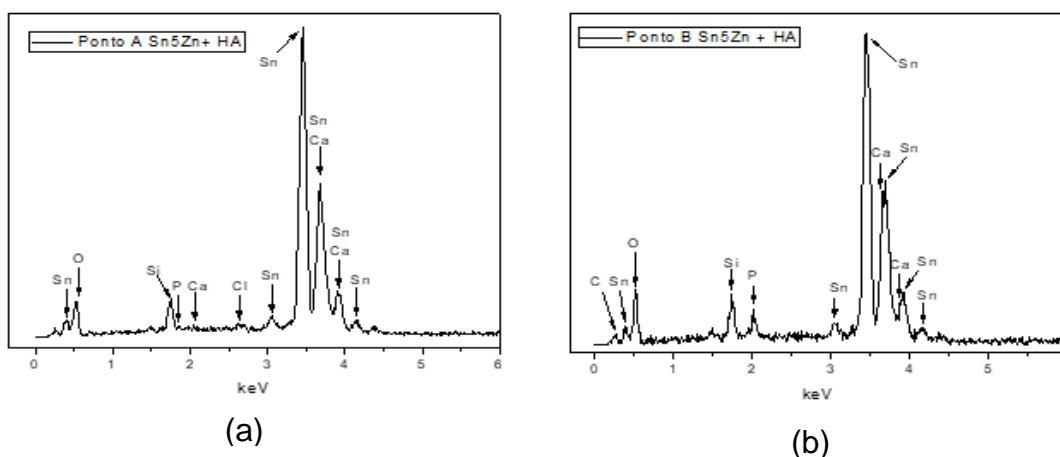
Figura 20a apresenta a micrografia da vista geral da liga Sn-5Zn recoberta com hidroxiapatita, e observou-se a formação de uma microestrutura composta por pequenos glóbulos, que é característica da formação de uma camada de apatita carbonatada.

Nas Figuras 20b e 20c observaram-se a presença de três camadas de apatita superpostas com formato globular. A primeira camada (1) apresenta uma característica mais planar, sendo limitada pelo crescimento das demais camadas.

Ma et al. (2003) observaram microestrutura semelhante, com apatitas porosas e semelhante ao osso, e ainda relataram que os poros promovem a bioatividade e o crescimento celular [69].

Os espectros da microanálise semiquantitativa por EDS nas regiões A e B (Figura 21), estão apresentados na Figura 21 e a Tabela 8 apresenta os resultados.

Figura 21- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Região de análise A.

(b) Região de análise B.

Observa-se em ambas as regiões a presença de Ca, P e O, que são elementos presentes nas estruturas de apatitas. A presença de cloro pode ser proveniente dos reagentes da solução de SBF. A presença de silício pode ser decorrente da etapa de nucleação, que utiliza solução de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>)SiO<sub>2</sub>. A presença de carbono pode ser oriunda do tris hidroximetilaminometano cloridrato ((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>.HCl), da solução 1,5SBF.

Tabela 8- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA

Região de Análise	A (%massa)	A (%atômica)	B (%massa)	B (%atômica)
Sn	80,38	40,00	73,28	30,00
Ca	1,84	2,71	2,41	2,92
P	0,52	0,98	1,71	2,68
O	12,78	47,19	15,85	48,15
Si	3,09	6,50	3,71	6,42
Cl	0,80	1,33	-	-
C	-	-	1,94	7,85

Fonte: Do autor.

A hidroxiapatita é um constituinte mineral natural, que representa cerca de 30 a 70% da composição óssea e é a apatita mais estável e menos solúvel. Segundo Costa et al. (2009) e Best et al. (2008), a razão atômica Ca/P entre 1,50 a 1,67, identifica a hidroxiapatita [64,87].

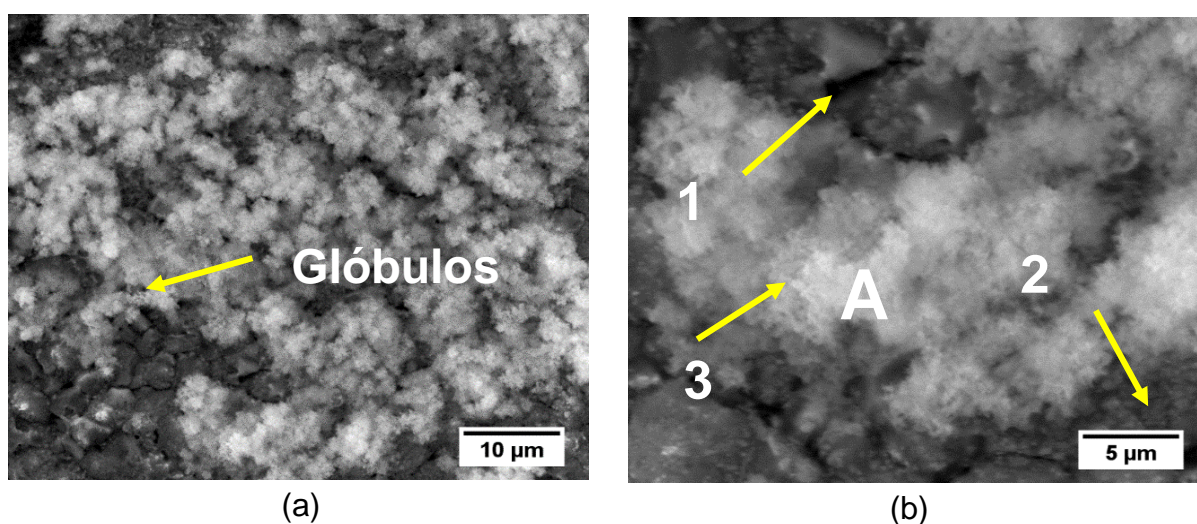
A razão Ca/P para a região A apresentou um valor elevado (3,54), mas pelo fato da análise por EDS ser pontual, pode-se presumir que o ponto analisado continha quantidades maiores de Ca em relação à de P, que provocaram tal anormalidade, a região B apresentou razão de 1,41. Apesar de

se esperar a formação de hidroxiapatita, que é o fosfato de cálcio, o EDS mostra a formação de apatitas.

Sureshababu et al. (2011) em estudo de recobrimento biomimético de hidroxiapatita sobre titânio registraram valor para a razão de 1,43, entretanto, a razão estequiométrica mais próxima para esse tipo de apatita é  $\beta$ -TCP.

A Figura 22a apresenta a micrografia da vista geral da liga Sn-9Zn recoberta com hidroxiapatita e a Figura 22b mostra a vista em detalhe. Observou-se a presença de três camadas de apatita superpostas com formato globular, aparentemente o recobrimento foi mais homogêneo e compacto que para a liga Sn-5Zn.

Figura 22- Micrografia obtida por MEV da liga Sn-9Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

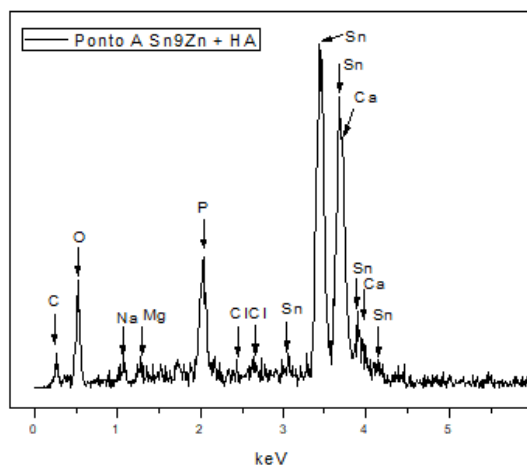
Legenda:

(a) vista geral.

(b) vista em detalhe e indicação da microanálise por EDS, no ponto A.

O espectro da microanálise semiquantitativa por EDS na região A (Figura 22), está apresentado na Figura 23 e a Tabela 9 apresenta os resultados. A redução considerável do teor de estanho em relação a liga Sn-5Zn indica que o recobrimento foi mais eficiente na liga Sn-9Zn.

Figura 23- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA na região de análise ponto A



Fonte: Do autor

Tabela 9- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA

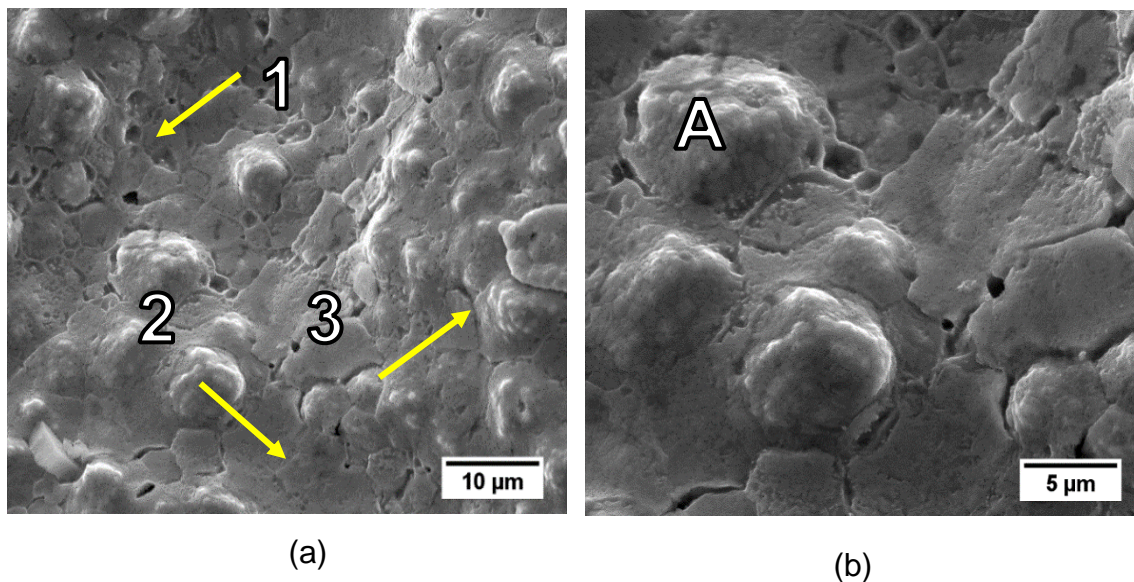
Região de Análise	A (%massa)	A (%atômica)
Sn	57,39	18,71
Ca	8,74	8,44
P	6,14	7,67
O	19,01	45,98
Mg	1,38	2,2
C	3,53	11,38
Cl	1,05	1,15
Na	2,11	3,55

Fonte: Do autor.

Observou-se a presença de Ca, P e O elementos presentes nas estruturas de apatitas. A presença de carbono pode ser decorrente do tris hidroximetilaminometano cloridrato da solução de SBF. A presença de sódio pode ser da etapa de nucleação, que utiliza solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_2$ ), ou mesmo do NaCl utilizado na preparação da solução de SBF. O magnésio pode ser do  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , também utilizado na preparação da solução de SBF.

A Figura 24 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga Sn-10Zn após a etapa do recobrimento biomimético com hidroxiapatita.

Figura 24- Micrografias obtidas por MEV da liga Sn-10Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

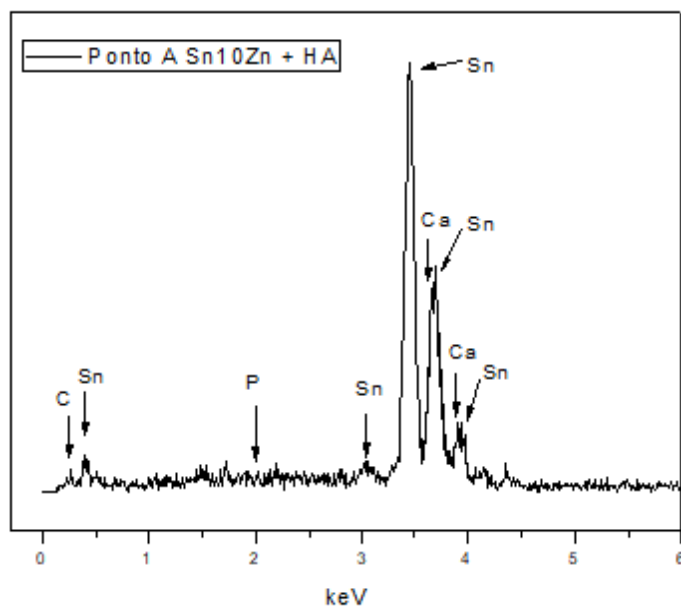
(a) vista geral.

(b) vista em detalhe e indicação da microanálise por EDS, no ponto A.

Na Figura 24a é possível observar a formação de três camadas de apatita superpostas com formato globular, porém na micrografia é possível observar que a superfície aparenta estar mais densificada e planar. É possível observar microestrutura porosa e globular que são importantes para melhorar a osseointegração e crescimento celular.

O espectro da microanálise semiquantitativa por EDS na região A (Figura 24), está apresentado na Figura 25 e a Tabela 10 apresenta os resultados.

Figura 25- Microanálise semiquantitativa por EDS, da liga Sn-10Zn recoberta com HA, na região de análise ponto A



Fonte: Do autor.

Tabela 10- Microanálise semiquantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA

Região de Análise	A (%massa)	A (%atômica)
Sn	94,86	76,58
Ca	2,91	6,97
P	0,27	0,84
C	1,96	15,61

Fonte: Do autor.

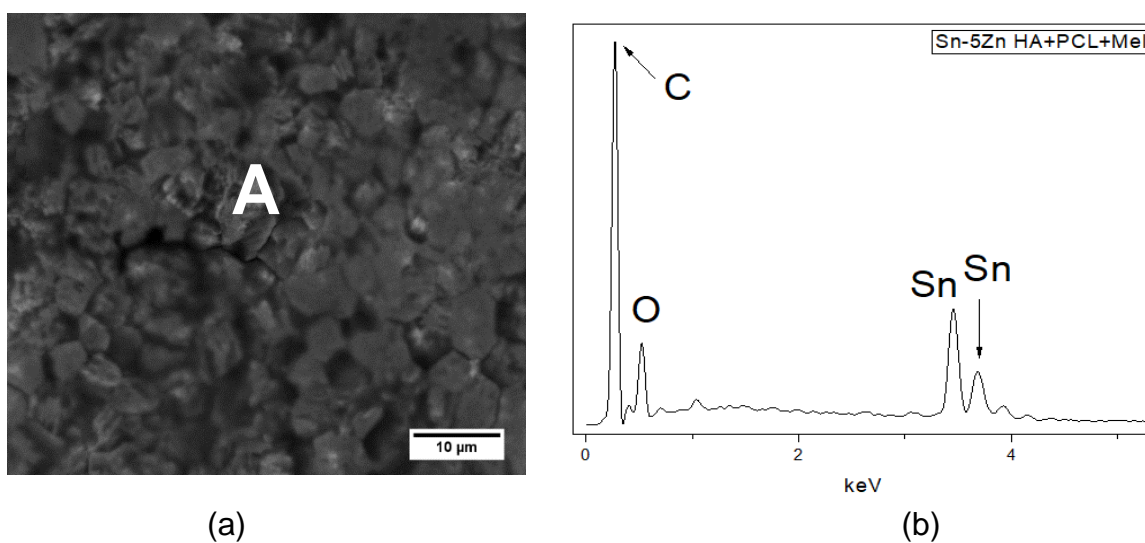
Observou-se a presença de Ca, P e O, elementos presentes nas estruturas de apatitas. A presença de carbono pode ser decorrente do tris hidroximetilaminometano cloridrato da solução de SBF. A razão Ca/P para esta liga foi 10,8, porém a análise por EDS é pontual, e a presença de fósforo pode ter sido inferior.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL – FITAS RECOBERTAS COM HA+PCL+MEL

As micrografias obtidas por MEV para as ligas recobertas com hidroxiapatita e PCL contendo óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* (HA+PCL+Mel) estão ilustradas nas Figuras 26-28, juntamente com o espectro obtido na microanálise por EDS.

Nas três ligas foi possível observar regiões aglomeradas, decorrentes da concentração de PCL utilizada no filme. Apesar das possíveis bolhas formadas durante a secagem, observa-se que o recobrimento se apresenta uniformemente distribuído por toda a superfície.

Figura 26- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel

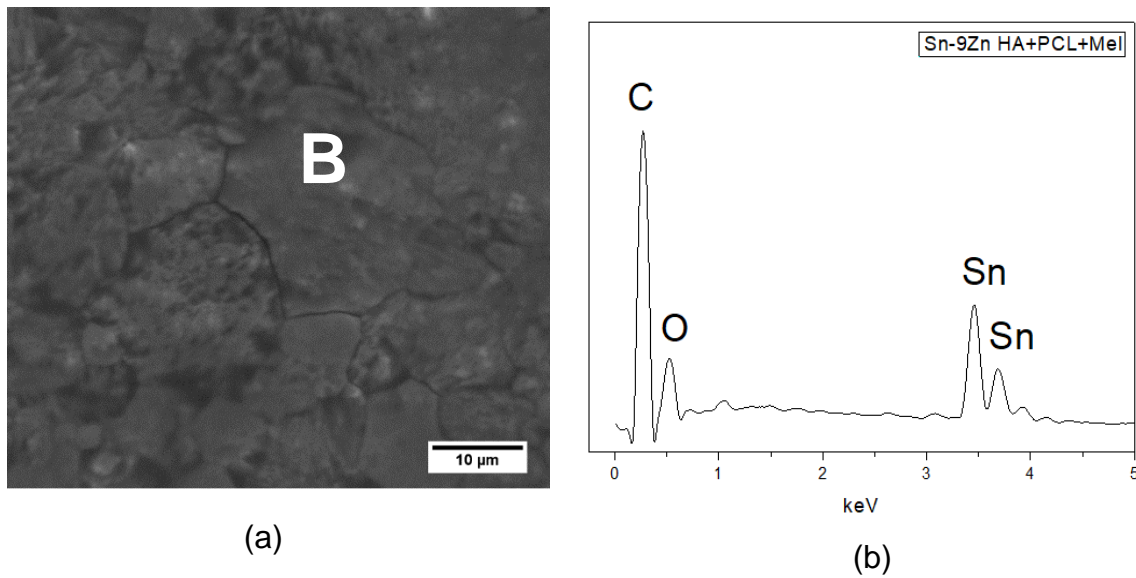


Fonte: Do autor.

Legenda:

- (a) Micrografia obtida por MEV da liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel.
- (b) espectro obtido por microanálise por EDS na região A.

Figura 27- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel



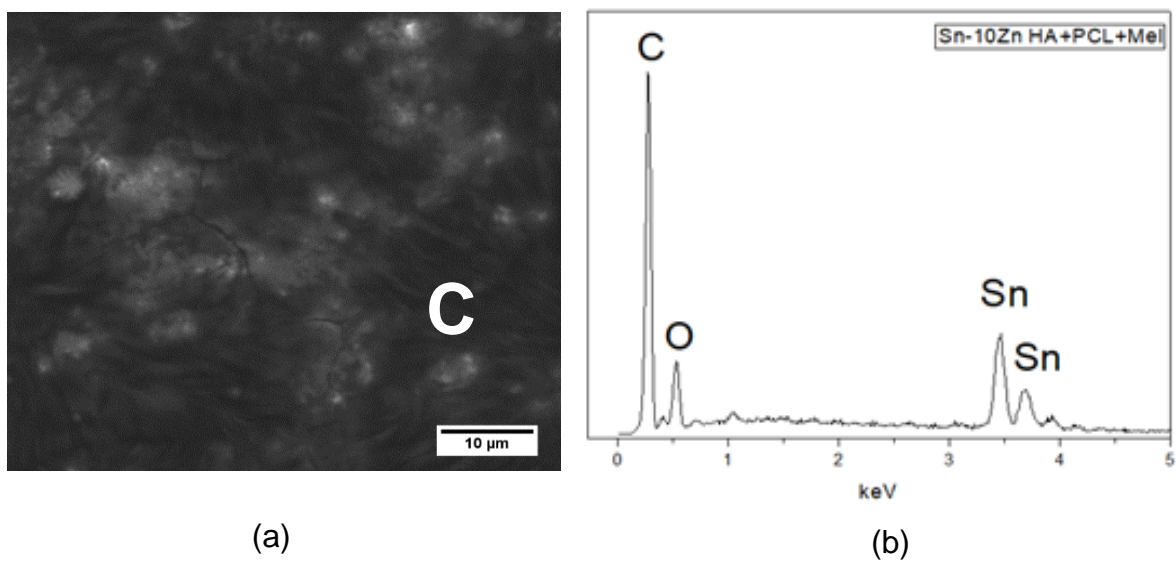
Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Micrografia obtida por MEV da liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel

(b) espectro obtido por microanálise por EDS na região B.

Figura 28- Micrografia obtida por MEV com microanálise por EDS para liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor.

Legenda:

- (a) Micrografia obtida por MEV da liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel.
- (b) espectro obtido por microanálise por EDS na região C.

Os espectros de EDS confirmam a presença de espécies características da PCL e do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* (C e O). A Tabela 11 e 11 apresentam os dados em porcentagem mássica e atômica para as análises pontuais A, B e C.

Tabela 11- Microanálise semiquantitativa por EDS das ligas recobertas com HA+PCL+Mel

<b>Região de Análise</b>	<b>C (%massa)</b>	<b>O (%massa)</b>	<b>Sn (%massa)</b>
liga Sn-5Zn (região A)	22,77	7,73	69,5
liga Sn-9Zn (região B)	19,83	6,73	73,44
liga Sn-10Zn (região C)	21,56	7,32	70,28

Fonte: Do autor.

Tabela 12- Microanálise semiquantitativa por EDS das ligas recobertas com HA+PCL+Mel

<b>Região de Análise</b>	<b>C (%atômica)</b>	<b>O (%atômica)</b>	<b>Sn (%atômica)</b>
liga Sn-5Zn (região A)	64,22	15,56	20,32
liga Sn-9Zn (região B)	56,10	14,61	21,37
liga Sn-10Zn (região C)	62,31	15,89	20,55

Fonte: Do autor.

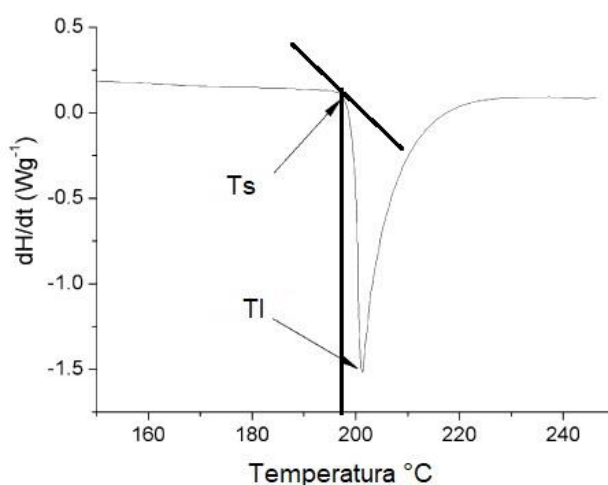
#### 5.4 ANÁLISE TÉRMICA- CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 29 apresenta uma curva típica de análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando os pontos de início e fim da fusão. A temperatura na qual se inicia o processo de fusão é determinada através da temperatura *solidus* ( $T_s$ ) da liga. A *temperatura liquidus* ( $T_L$ ) refere-se ao ponto do pico que corresponde ao término do processo de fusão. A faixa de fusão da liga é a diferença da *temperatura solidus* e a *temperatura liquidus* [45].

Em diversos trabalhos sobre as ligas eutéticas Sn-Zn, ZHAO et al. realizaram testes comparativos entre ligas solidificadas convencionalmente com ligas por solidificação rápida. E observaram que a *temperatura solidus* ocorre em torno de  $198^\circ\text{C}$  para ambas as condições de resfriamento, mostrando que o efeito da velocidade de solidificação no início da fusão é insignificante, com exceção da adição de alguns elementos de liga, como por exemplo, o cromo, que reduz em até  $8,5^\circ\text{C}$  a *temperatura solidus* [56,58,86].

Em compensação o pico de inflexão da *temperatura liquidus* para a liga Sn-9Zn convencionalmente solidificada é de aproximadamente  $205,02^\circ\text{C}$ , enquanto que para a de solidificação rápida é de  $201,99^\circ\text{C}$ . Fica notório que o processo de solidificação rápida consegue reduzir em até  $3^\circ\text{C}$  a faixa de fusão para essa liga, e como antes observado também consegue um refinamento dos grãos [56].

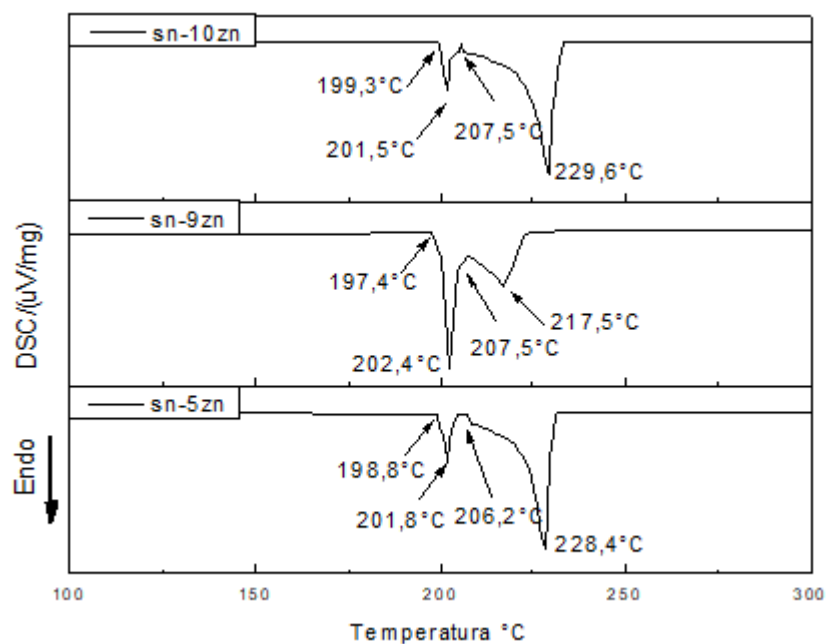
Figura 29- Curva típica de DSC, mostrando os pontos de início e fim da fusão para liga Sn-Zn.



Fonte: Adaptada ZHAO et al. (2016, p. 2038) [58].

Figura 30 apresenta as análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de aquecimento para as fitas obtidas por *melt spinning* do presente trabalho. Os valores de temperatura *solidus* ( $T_s$ ), *liquidus* ( $T_L$ ) e sua faixa de fusão ( $\Delta T=T_L-T_s$ ), estão apresentados na Tabela 12.

Figura 30- Curvas de DSC das ligas



Fonte: Do Autor.

Tabela 13- Resultados obtidos por DSC para as temperaturas de fusão das ligas

Liga	$T_s$ (°C)	$T_L$ (°C)	Faixa de Fusão (°C)
Sn-5Zn 1° pico	198,8	201,8	3,0
Sn-5Zn 2° pico	206,2	228,4	22,2
Sn-9Zn 1° pico	197,4	202,4	5,0
Sn-9Zn 2° pico	207,5	217,5	10,0
Sn-10Zn 1° pico	199,3	201,5	2,2
Sn-10Zn 2° pico	207,5	229,6	22,1

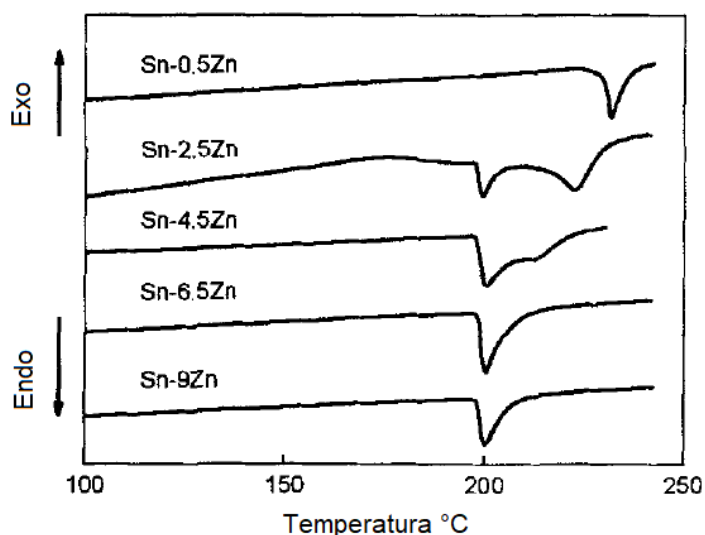
Fonte: Do Autor.

Observa-se a presença de dois picos endotérmicos para as ligas, os primeiros picos tem uma leve diferença entre suas faixas de fusão, oscilando

entre 2,2 – 5°C. E os segundos picos tem uma diferença considerável entre suas faixas de fusão.

Huang et al. (2006), em seus estudos sobre os efeitos da concentração de zinco na molhabilidade da liga Sn-Zn sobre o cobre, observaram o aparecimento de mais de um pico endotérmico em função do teor de zinco incorporado na liga [88]. É possível observar o aparecimento dos segundos picos para composições entre 2,5 – 4,5 (% em massa de zinco), conforme Figura 31.

Figura 31- Curvas de DSC, mostrando picos endotérmicos para liga Sn-Zn



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2006, p. 253) [88].

Russi, L. (2018) em seus estudos sobre ligas do sistema Sn-Zn observou o aparecimento de segundos picos para a liga Sn-3Zn processada por *melt-spinning*. Dessa forma, a presença desses picos na análise de DSC do presente trabalho, pode ser decorrente ao fato de que a composição química após o processamento por *melt-spinning*, não corresponde a composição esperada.

## 5.5 MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers realizadas no presente trabalho estão apresentadas na Tabela 13. As medidas foram realizadas com carga de 0,98N, na face opaca, com tempo de aplicação de 15 segundos, o valor médio é referente a dez medidas.

Tabela 14- Medidas de microdureza Vickers (HV)

<b>Fitas</b>	<b>Sn5Zn</b>	<b>Sn9Zn</b>	<b>Sn10Zn</b>
Microdureza	11,66 ± 3,55	12,24 ± 2,75	11,81 ± 1,40

Fonte Do autor.

Segundo et al. (2009), em seus estudos sobre a liga eutética de Sn-Zn, solidificada convencionalmente, a microdureza foi 16,8 HV [89]. E Kamal e Gouda (2007), para as fitas Sn-9Zn, processadas por *melt spinning*, obtiveram um valor de microdureza de 9,7 HV [90].

Karakurt (2018) mostra que existe uma variação nos valores da microdureza, decorrentes das diferentes taxas de solidificação empregadas [91].

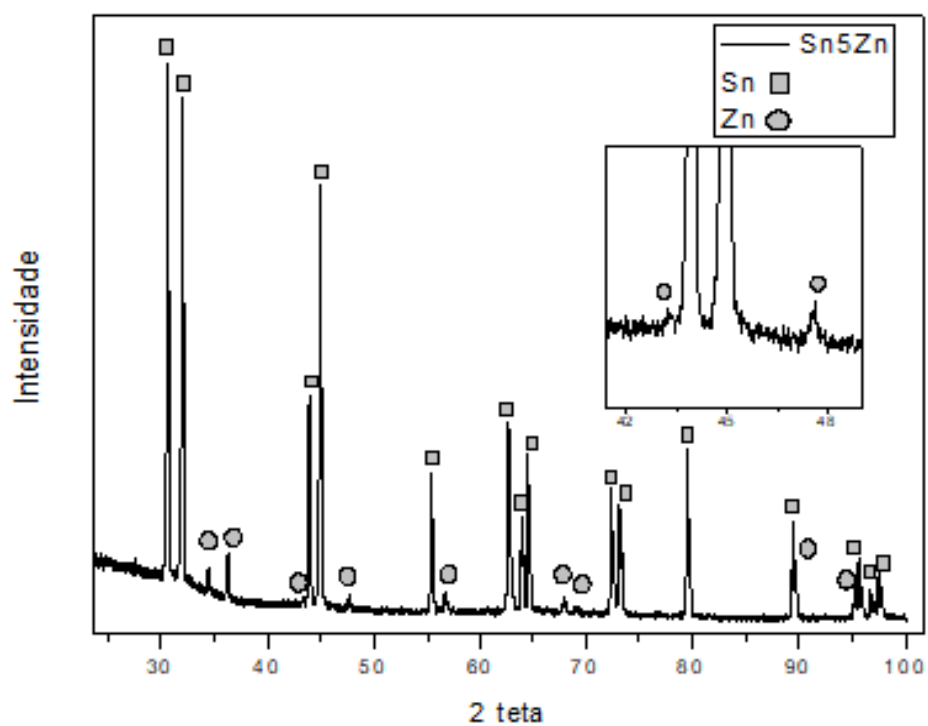
Russi (2018) observou que o aumento da porcentagem de zinco promoveu um aumento na microdureza das fitas obtidas por *melt spinning*, e os valores obtidos para as fitas Sn puro, Sn1Zn e Sn-3Zn, foram 11,0; 12,18 e 13,38 HV, respectivamente, valores próximos aos obtidos para as ligas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, deste trabalho.

## 5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

### 5.6.1 Caracterização para as ligas sem recobrimento.

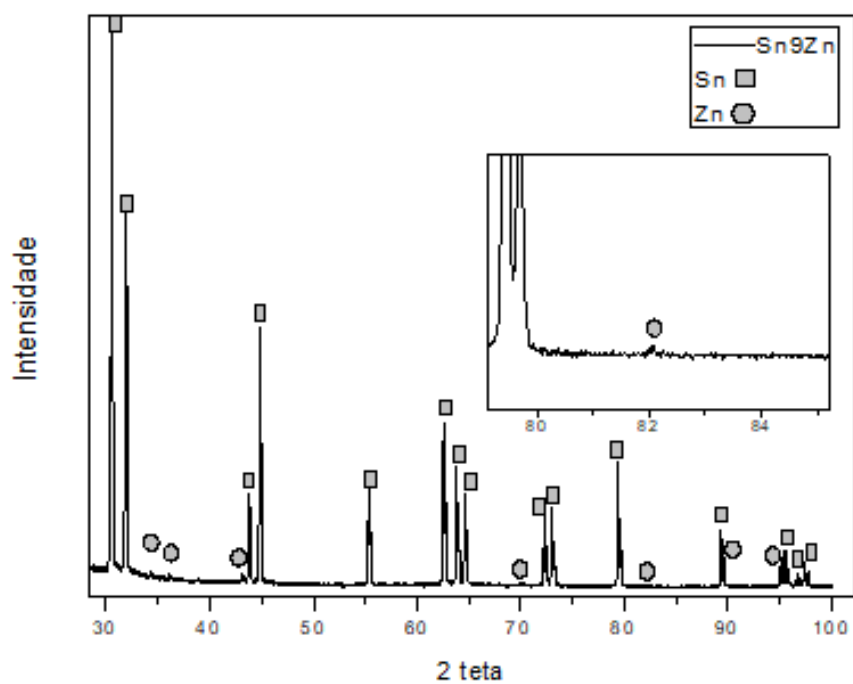
As Figuras de 32 a 34 apresentam os difratogramas de raios X (DRX), das fitas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn sem recobrimento, respectivamente, na face opaca. Russi (2008) já havia observado que não há variação nos resultados de DRX da face opaca para brilhante.

Figura 32- Difratoograma de raios X para a liga Sn-5Zn sem recobrimento



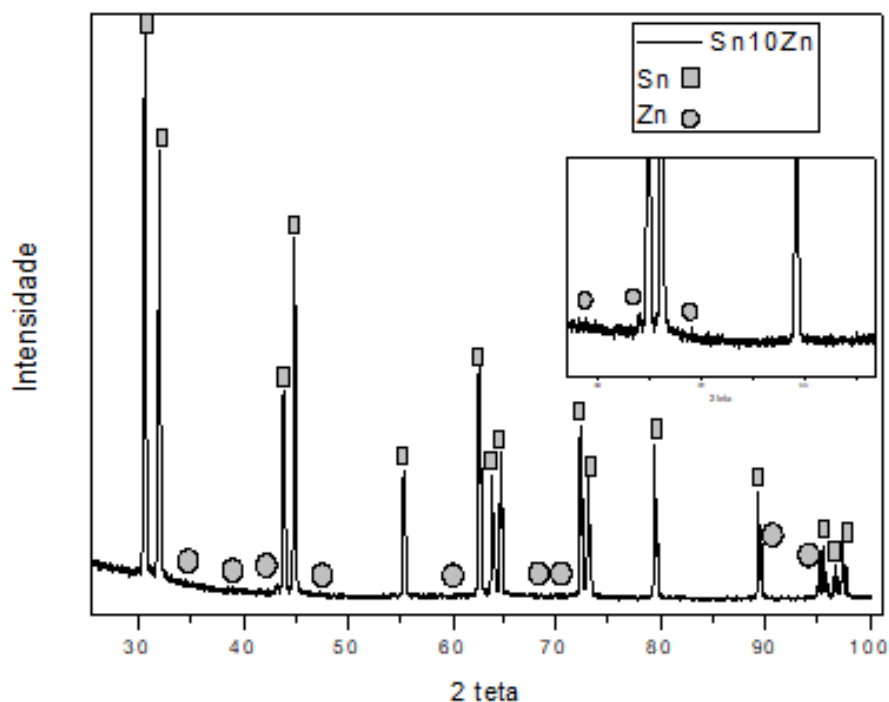
Fonte: Do autor.

Figura 33- Difratoograma de raios X para a liga Sn-9Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

Figura 34- Difratoograma de raios X para a liga Sn-10Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

Observa-se a formação de picos característicos de estanho e zinco, que são os elementos formadores das ligas, e não ocorreu a amorfização das ligas, também não foi observada a formação de óxidos e ou compostos intermetálicos. Wei et al. (2017), Plevachuk et al. (2017) e Russi (2018), em estudos com ligas Sn-Zn, também obtiveram os mesmos resultados deste trabalho [10,29,92].

Geralmente em ligas Sn9Zn ocorre a oxidação, devido à alta atividade química do zinco, pois geralmente esse elemento tende a difundir-se para os contornos de grão na forma de óxido, a oxidação é favorecida por condições de alta temperatura e umidade [46].

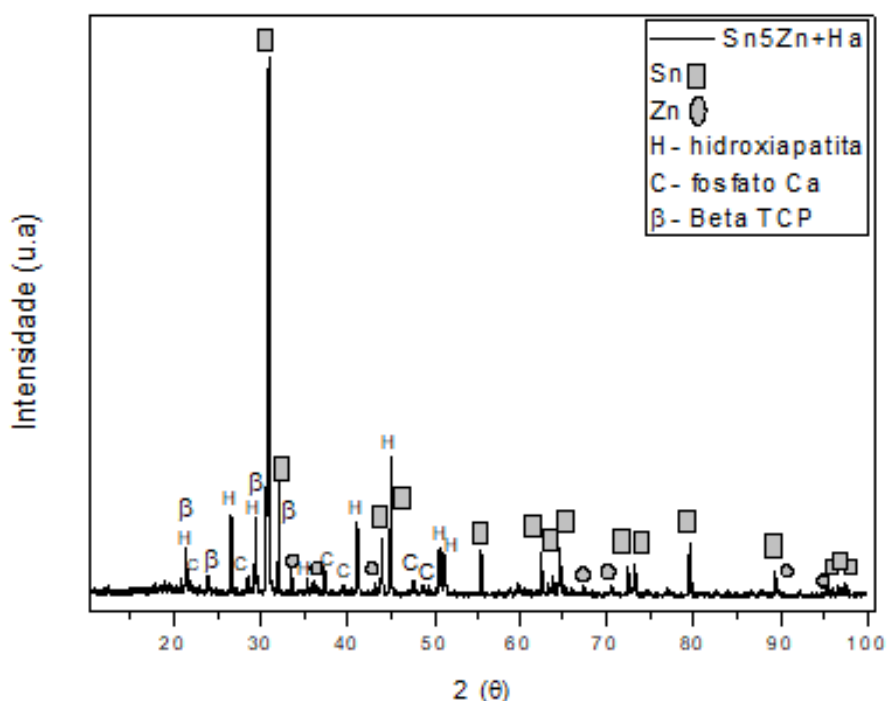
Segundo Nazeri et al. (2014), estudos da liga Sn9Zn em meio corrosivo alcalino, foi empregando a técnica de DRX, para observar os picos de estanho, zinco e dos óxidos de ZnO, SnO e SnO<sub>2</sub> [93].

### 5.6.2 Caracterização para as ligas recobertas com HA

As Figuras de 35 a 37 apresentam os difratogramas de raios-X das ligas com recobrimento de hidroxiapatita, pelo método biomimético, na face opaca da fita. Analisando os picos de DRX observa-se a formação de picos característicos de Beta TCP, fosfato de cálcio e hidroxiapatita, além dos picos característicos dos elementos que compõem a liga.

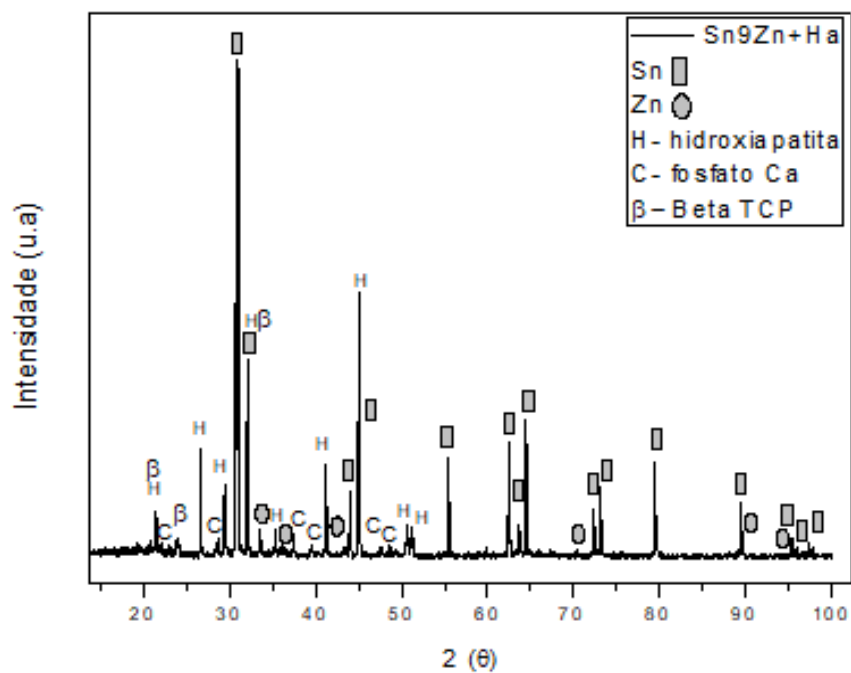
Sureshababu et al. (2011) e Rigo et al. (2007), analisaram liga de titânio com recobrimento de hidroxiapatita, e observaram os picos característicos da hidroxiapatita e fosfato de cálcio. [94,95]. Aparecida et al. (2007) observaram a formação de estruturas deficientes em cálcio nos seus estudos sobre a influência de íons na cristalização biomimética de fosfatos e Vieira (2013), observou picos de Beta TCP em seu recobrimento [71,96].

Figura 35- Difratograma de raios X para a liga Sn-5Zn com recobrimento de HA



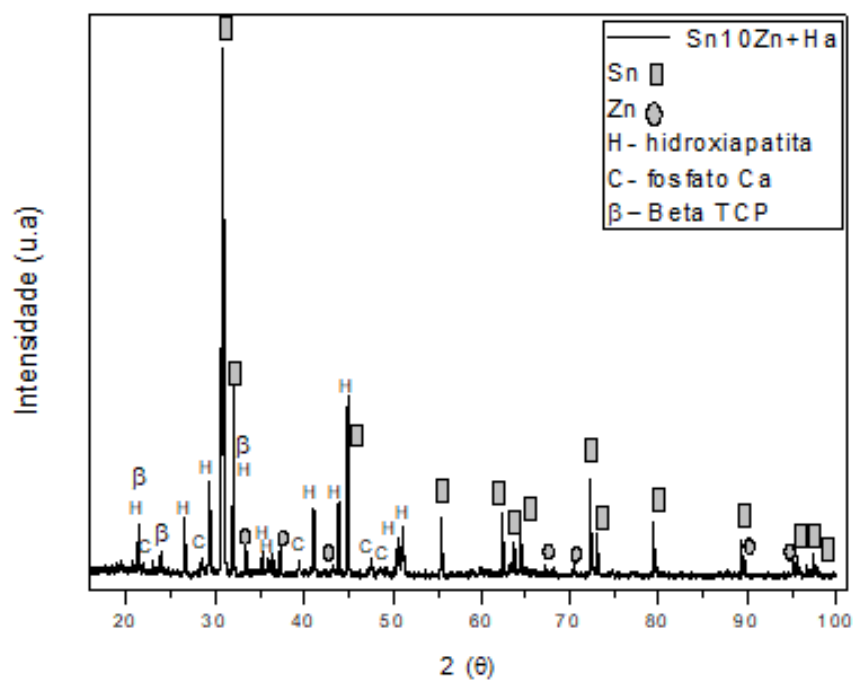
Fonte: Do autor

Figura 36- Difratoograma de raios X para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA



Fonte: Do autor.

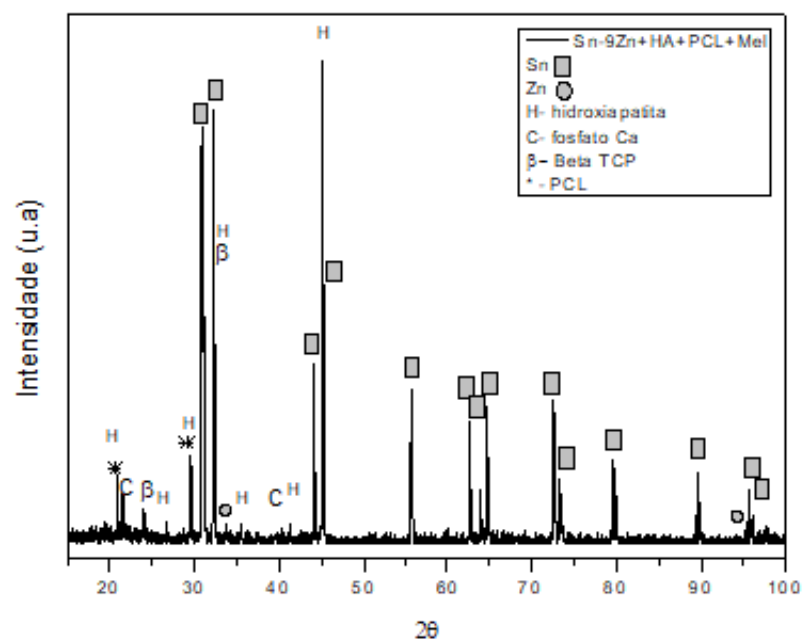
Figura 37- Difratoograma de raios X para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA



Fonte: Do autor.

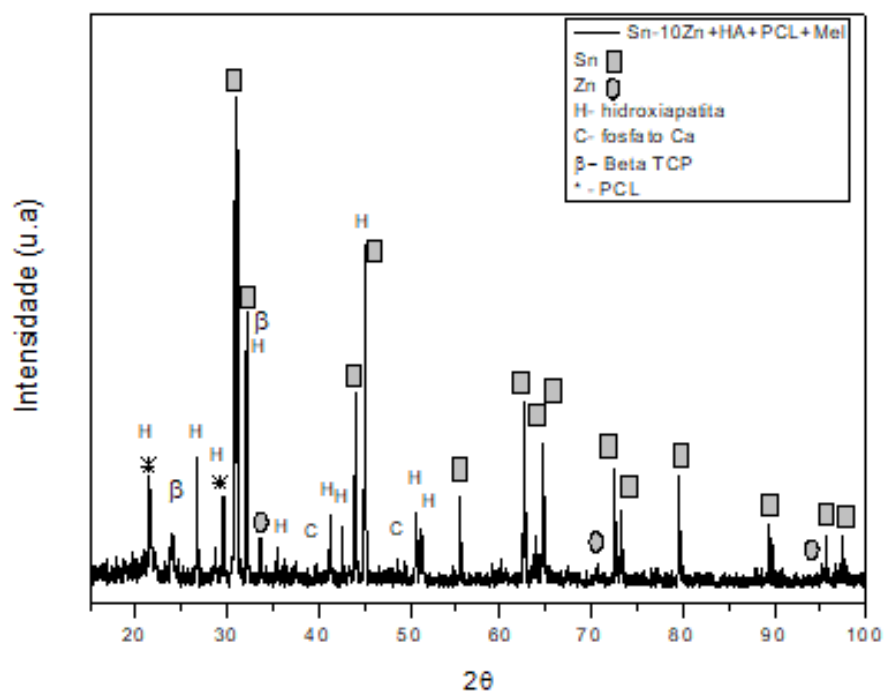


Figura 39- Difratoograma de raios X para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor

Figura 40- Difratoograma de raios-X para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor

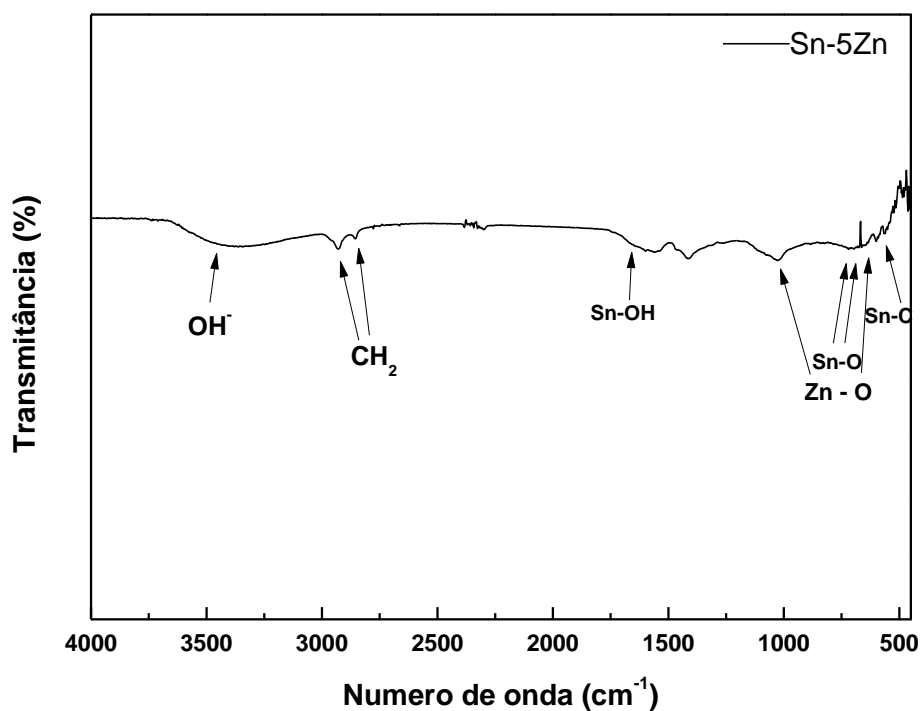
## 5.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

### 5.7.1 Caracterização para as ligas sem recobrimento

As Figuras de 41 a 43 apresentam as bandas de FTIR associadas as ligas sem recobrimento. Pode-se identificar as bandas associadas ao estiramento do grupo  $\text{OH}^-$  nas regiões entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente produto de umidade na superfície da amostra.

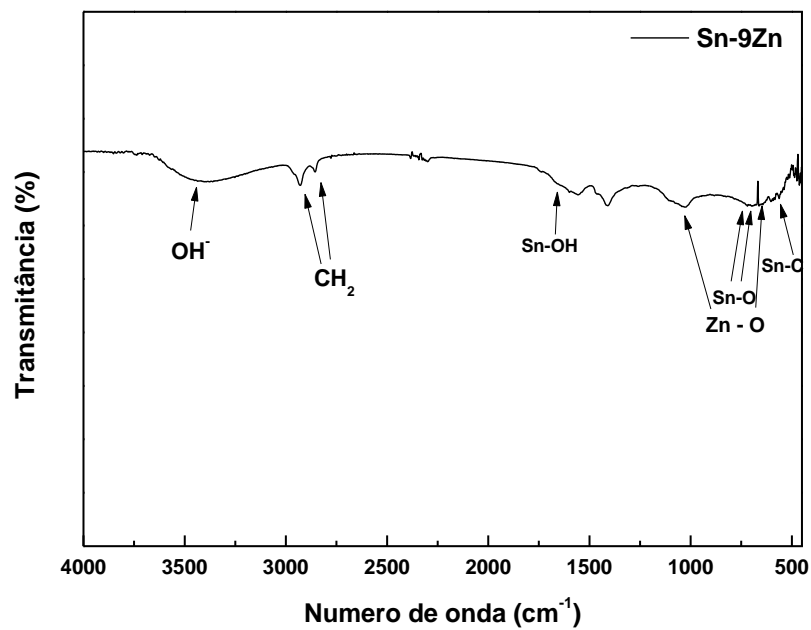
Também foi observado bandas referentes à deformação de  $\text{CH}_2$  na região em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , sua presença geralmente é observado para espectros de orgânicos, ela pode estar relacionada a etapa de limpeza das fitas por álcool isopropílico [99].

Figura 41- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn sem recobrimento



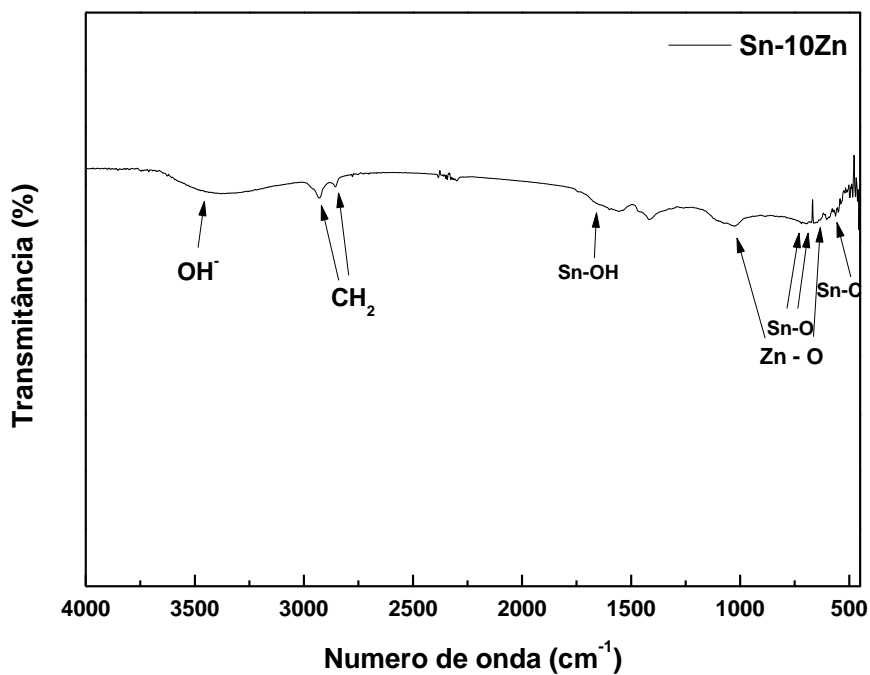
Fonte: Do autor.

Figura 42- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

Figura 43- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

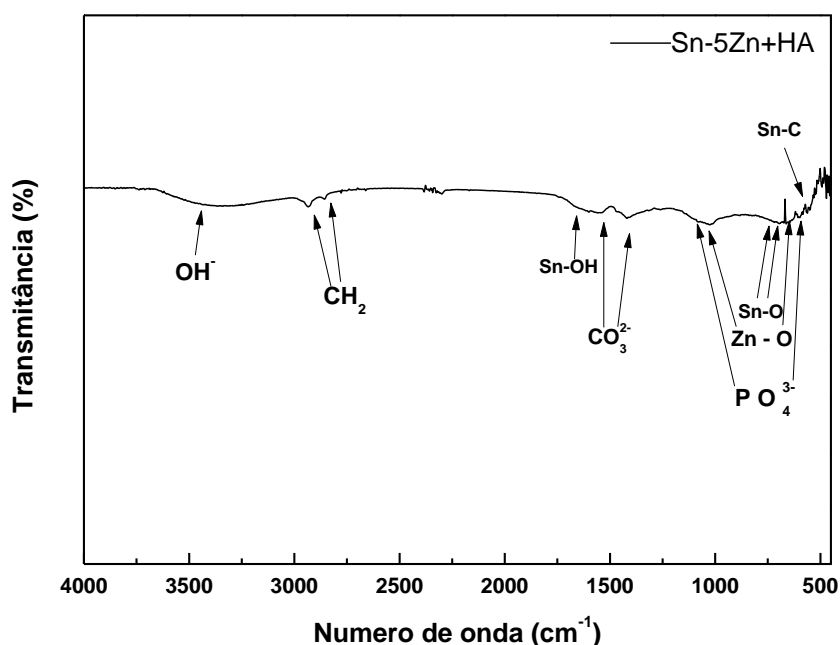
As bandas localizadas em 840 e 650  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes à presença de ligações Zn–O, já a banda localizada na região de 900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração do zinco ligado a uma hidroxila. As bandas correspondentes à presença de Sn foram localizadas em 730  $\text{cm}^{-1}$  (Sn-O) e 1620  $\text{cm}^{-1}$  (Sn-OH) [100–102].

Não foi observada a presença de óxidos na difração por raios X, entretanto a análise por FTIR indica a oxidação na superfície das fitas. Provavelmente essa oxidação foi decorrente da umidade, uma vez que Jiang, J. (2008) já havia notado a alta atividade do zinco. As bandas em 594 e 566  $\text{cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, à vibração assimétrica e simétrica da ligação Sn-C [103].

### 5.7.2 Caracterização para as ligas recobertas com HA

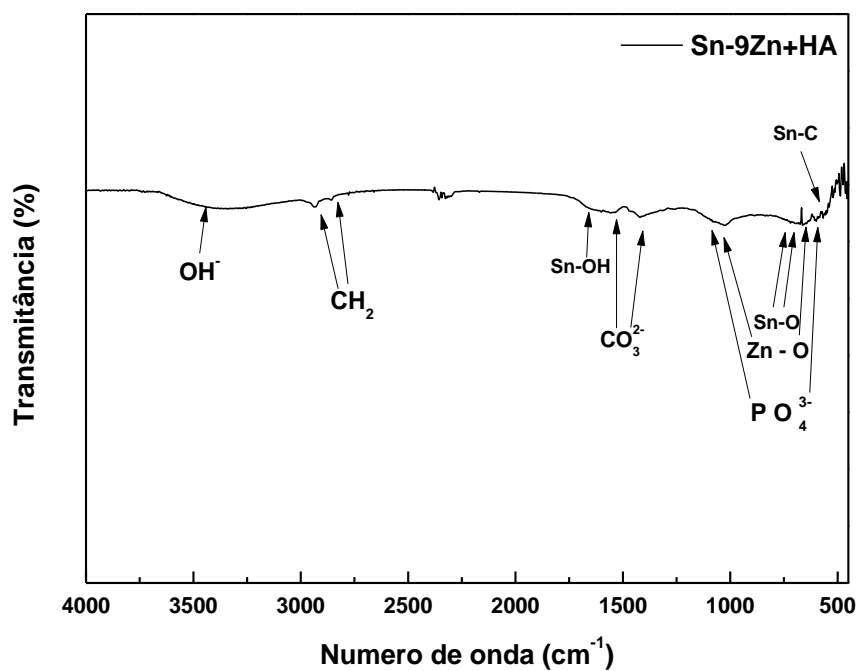
As Figuras de 44 a 46 apresentam as bandas de FTIR associadas às ligas recobertas por hidroxiapatita.

Figura 44- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn recoberta com HA



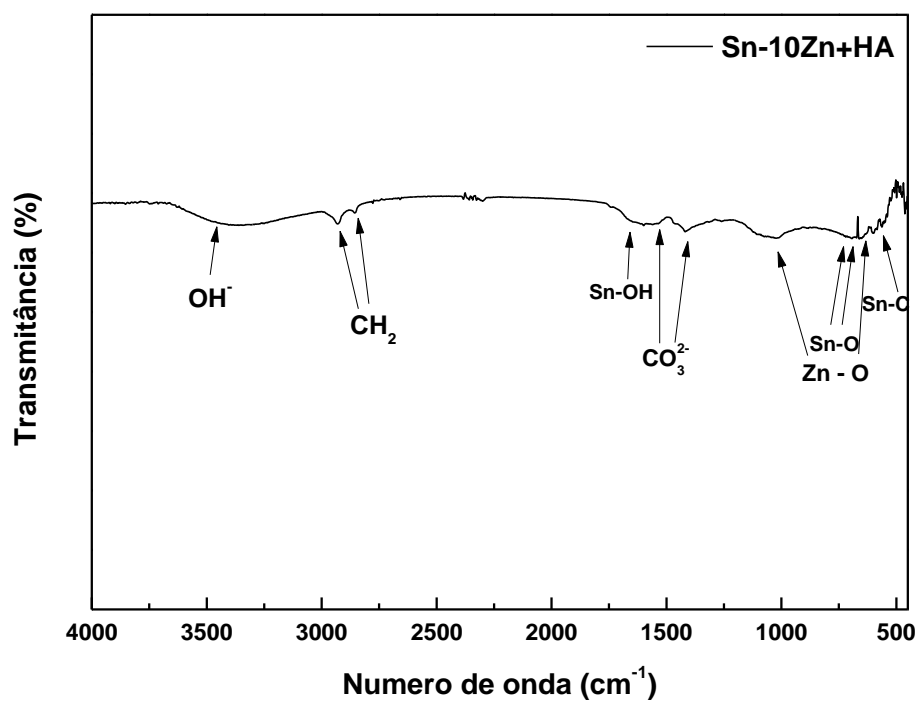
Fonte: Do autor.

Figura 45- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

Figura 46- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn recoberta com HA



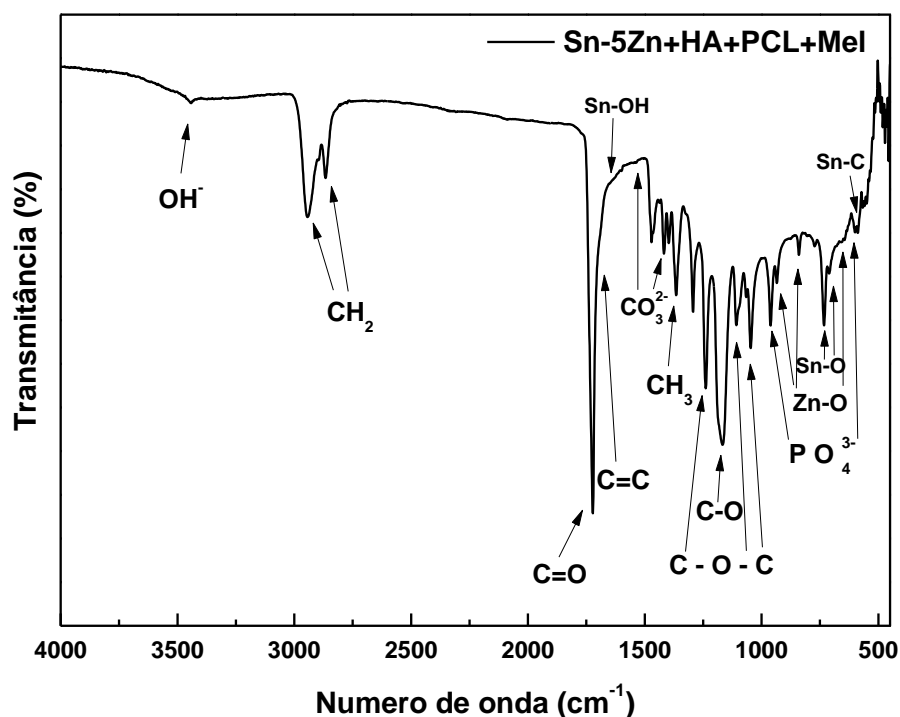
Fonte: Do autor.

As bandas das amostras sem recobrimento se repetem para as amostras recobertas pelo método biomimético, além da presença de ligações que referem-se ao estiramento do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  na região entre  $1514\text{cm}^{-1}$  e  $1412\text{cm}^{-1}$ . Bandas relacionadas ao grupo fosfato foram identificadas em  $1022\text{cm}^{-1}$  (estiramento) e em  $563\text{cm}^{-1}$  (vibração). As bandas dos grupos  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  estão diretamente relacionadas com a formação de apatitas na superfície do material.

### 5.7.3 Caracterização para as ligas recobertas com HA+PCL+Mel

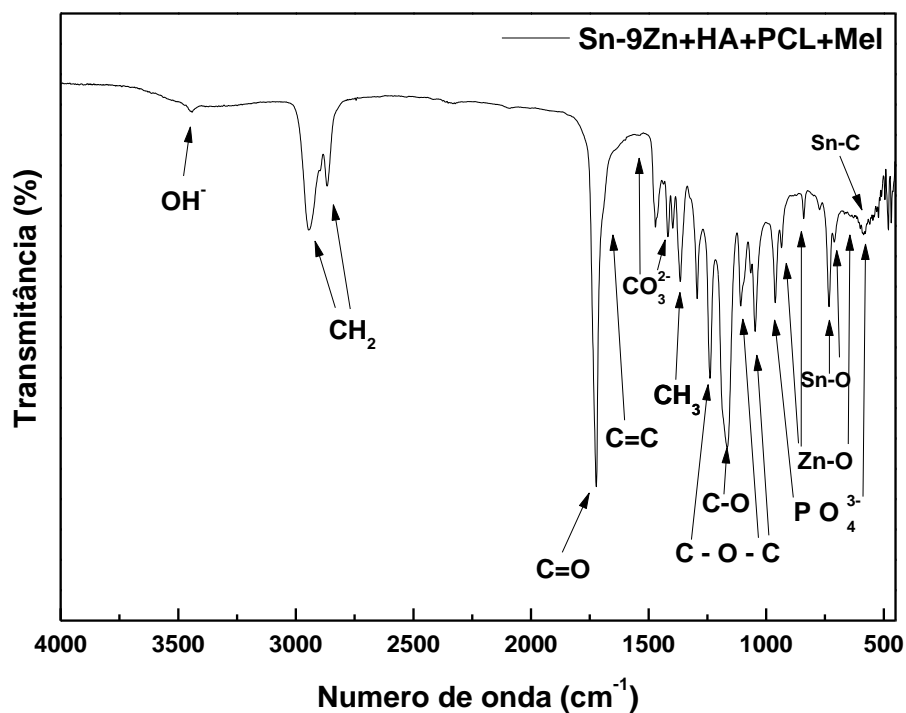
As Figuras de 47-49 apresentam as bandas de FTIR associadas as ligas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, recobertas com hidroxiapatita e filme de PCL incorporado com óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* (HA+PCL+Mel).

Figura 47- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-5Zn+HA+PCL+Mel



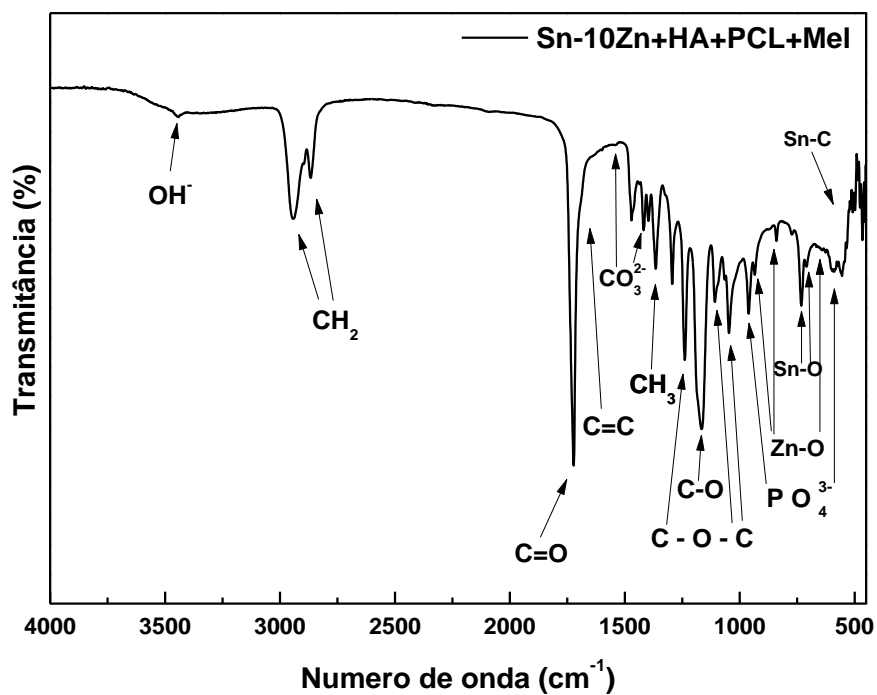
Fonte: Do autor.

Figura 48- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-9Zn+HA+PCL+Mel



Fonte: Autor.

Figura 49- Espectro de infravermelho obtido para a liga Sn-10Zn



Fonte: Do autor.

Observa-se que as bandas referentes à deformação de CH<sub>2</sub> aumentaram, todavia relacionam-se com as bandas referentes à deformação de CH<sub>2</sub> do polímero (PCL), interligado à rede inorgânica (2862 e 2942 cm<sup>-1</sup>) [99]. Ainda relacionadas a vibração da PCL, foi possível observar bandas de absorção em 1233, 1107 e 1042 cm<sup>-1</sup> referente à vibração assimétrica do C – O – C.

Bandas de vibração de estiramento, pertencentes aos grupos carbonila (C=O), foi encontrada na regiões de 1736 cm<sup>-1</sup> [104].

Foi observada a presença do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* no filme, pelas bandas de absorção a 1670 cm<sup>-1</sup> (referente à ligação C=C presente no anel aromático), a 1160 cm<sup>-1</sup> (referente ao estiramento da ligação alcoólica entre C-O) e a 1365 cm<sup>-1</sup> (referente à vibração de dobramento do CH<sub>3</sub>).

A Tabela 15 apresenta os valores das bandas de absorção de infravermelho para cada componente presente nas amostras do trabalho.

Tabela 15- Bandas de absorção obtidas por FTIR

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrição	Componente
3670-3570	Estiramento de OH <sup>-</sup>	PCL; Mel; HA
2900	Estiramento C-H no CH <sub>2</sub>	PCL; Mel
2862; 2942	Deformação de CH <sub>2</sub> (rede inorgânica)	PCL
1736	Estiramento C=O (éster)	PCL
1670	Vibração C=C (anel aromático)	Mel
1514	Estiramento CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (grupo A)	HA
1412	Estiramento CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (grupo B)	HA
1448; 1381	Dobramento C-H no CH <sub>3</sub>	Mel
1233; 1107; 1042	Vibração assimétrica do C-O-C	PCL

Continua

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descrição	Componente
1160	Vibração C-O (alcoólica)	Mel
1196; 1022	Estiramento PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HA
840; 650	Ligação Zn – O	ZnO
900	Vibração Zn – OH	ZnO
730;	Ligação Sn – O	SnO
1620	Vibração Sn – OH	SnO
594	Vibração assimétrica Sn-C	SnC
566	Vibração simétrica Sn-C	SnC
650	Vibração PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HA

Fonte: Do autor.

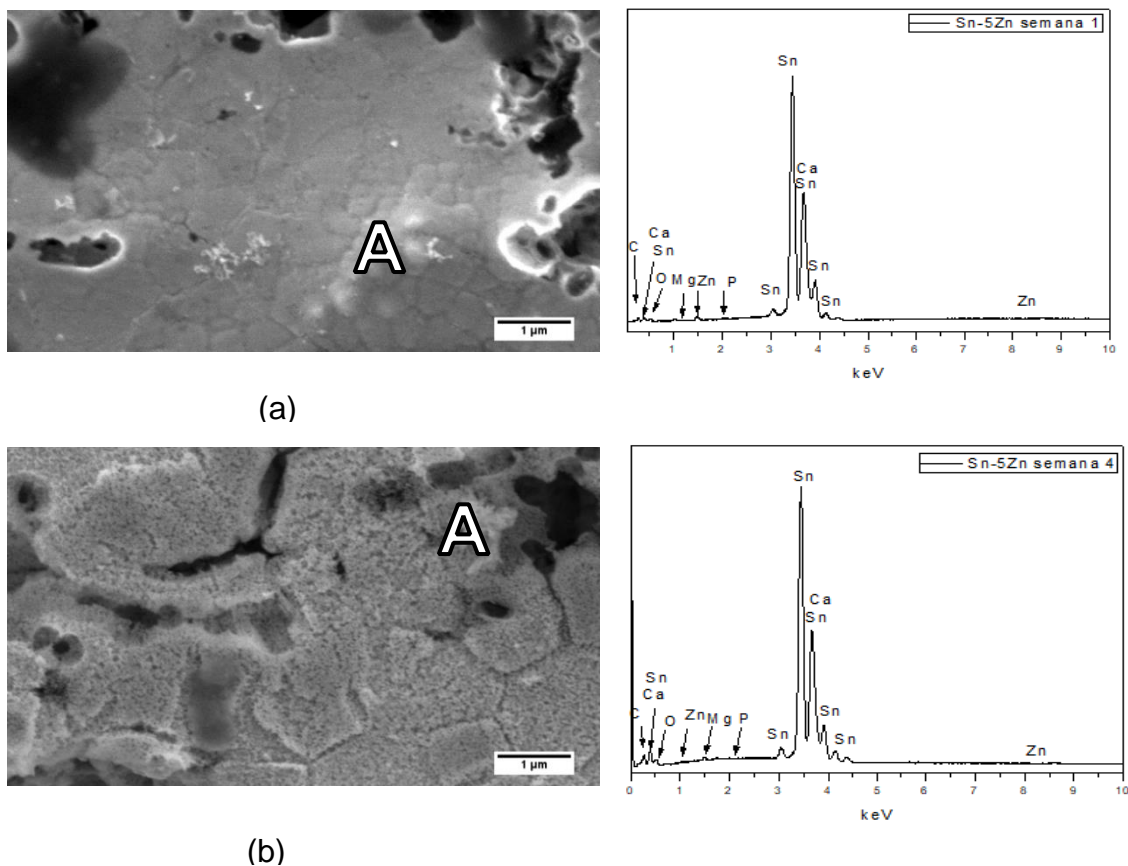
## 5.8 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

A bioatividade é o procedimento empregado para analisar o crescimento de apatitas sobre a superfície de implantes metálicos expostos a solução de SBF, que simula o pH e a composição iônica do plasma humano na temperatura de 37°C, por um período de quatro semanas [70]. Os ensaios foram realizados nas ligas Sn-5Zn, Sn-9Zn e Sn-10Zn, nas condições com e sem recobrimento de HA e HA+PCL+Mel.

### 5.8.1 Ensaio de Bioatividade para as ligas sem recobrimento

A Figura 50 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-5Zn durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

Figura 50- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

Na Figura 50a observa-se a presença de uma microestrutura de apatita globulares. Nota-se a evolução e crescimento da microestrutura na Figura 50b, onde a morfologia da apatita continua globular e porosa.

A Tabela 16 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença de fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) referentes à atividade mineralizadora de apatitas, além dos elementos do substrato (Sn e Zn). Os elementos Ca, P e O, estão presentes na estrutura da hidroxiapatita, e observa-se um aumento desses elementos na quarta semana. A presença do carbono e magnésio (Mg) pode ser proveniente dos reagentes utilizados na preparação da solução de SBF.

Tabela 16- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade

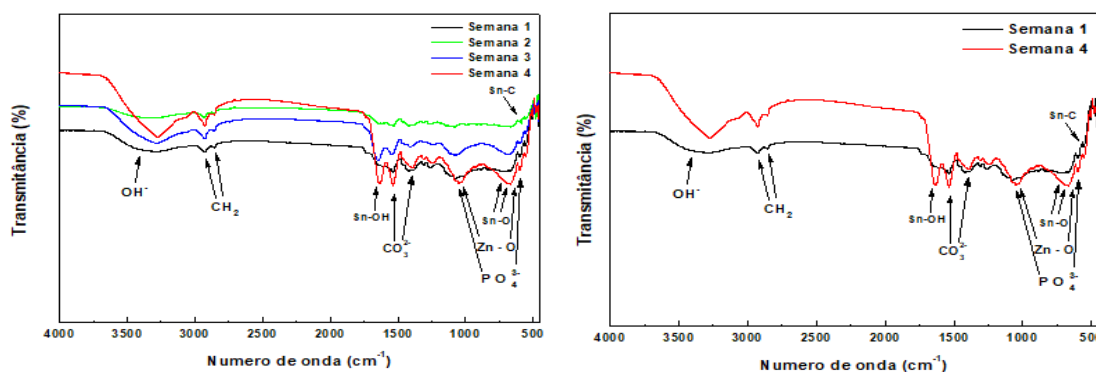
Região A	Sn-5Zn sem recobrimento			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Fósforo	0,05	0,13	0,18	0,49
Oxigênio	3,22	15,69	2,4	12,93
Carbono	3,46	22,44	1,89	13,59
Estanho	92,66	60,81	92,92	67,56
Zinco	0,47	0,56	0,31	0,41
Cálcio	0,04	0,09	2,27	4,88
Magnésio	0,09	0,29	0,04	0,14
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

A análise de crescimento de apatitas também pode ser feita pelas bandas de absorção no infravermelho referentes aos grupos fosfato, carbonato e hidroxila, por FTIR.

A Figura 51a apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-5Zn sem recobrimento, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Foi observado um aumento da intensidade das bandas de hidroxila, bem como o aumento da primeira banda do grupo carbonato e da segunda banda do grupo fosfato, comparando a primeira e quarta semana, conforme mostra a pela Figura 51b. Dessa forma, pode-se dizer que ocorreu crescimento de camadas de apatitas ao longo das quatro semanas de ensaio.

Figura 51- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade



(a)

(b)

Fonte: Do autor.

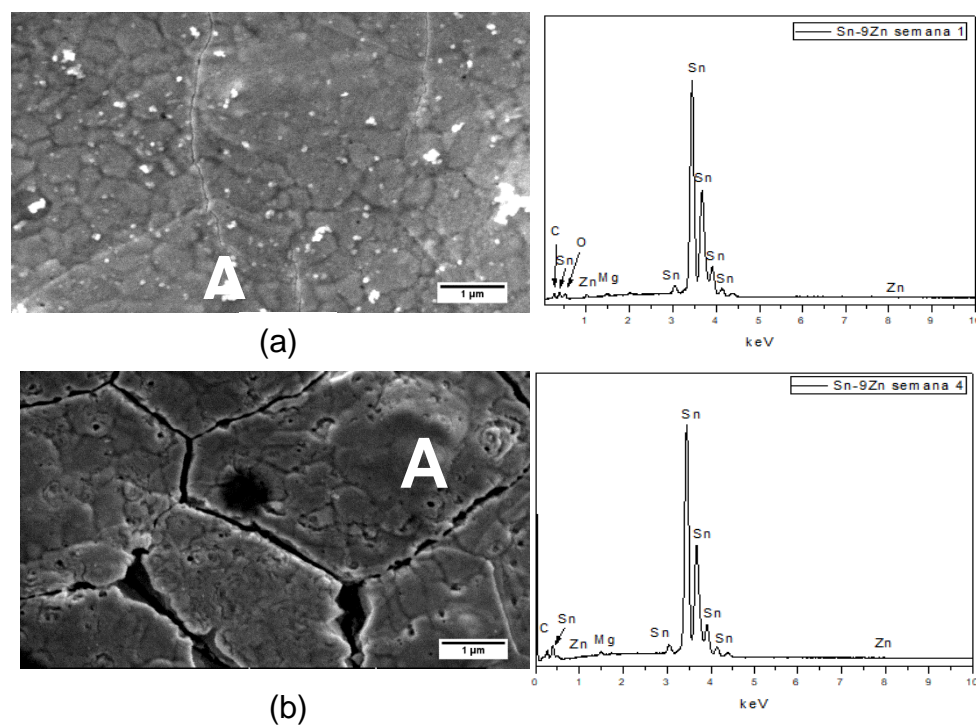
Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semana.

A Figura 52 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-9Zn durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

Figura 52- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

As Figuras 52a e 52b mostram a morfologia da superfície da liga após a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade, respectivamente, e observa-se que não é nítido a formação e o crescimento de apatita.

A Tabela 17 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença dos elementos do substrato (Sn e Zn) e Mg proveniente da solução de SBF. Porém, os elementos Ca e P, não foram observados, e são essenciais na estrutura das apatitas.

Tabela 17- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade

Região A	<b>Sn-9Zn sem recobrimento</b>			
	Semana 1		Semana 4	
	% massa	% atômica	% massa	% atômica
Fósforo	0	0	0	0
Oxigênio	4,7	22,95	0	0
Carbono	2,09	13,59	3,51	26,17
Estanho	90,96	59,81	95,55	72,15
Zinco	1,77	2,11	0,77	1,06
Cálcio	0	0	0	0
Magnésio	0,48	1,54	0,16	0,61
Total	100	100	100	100

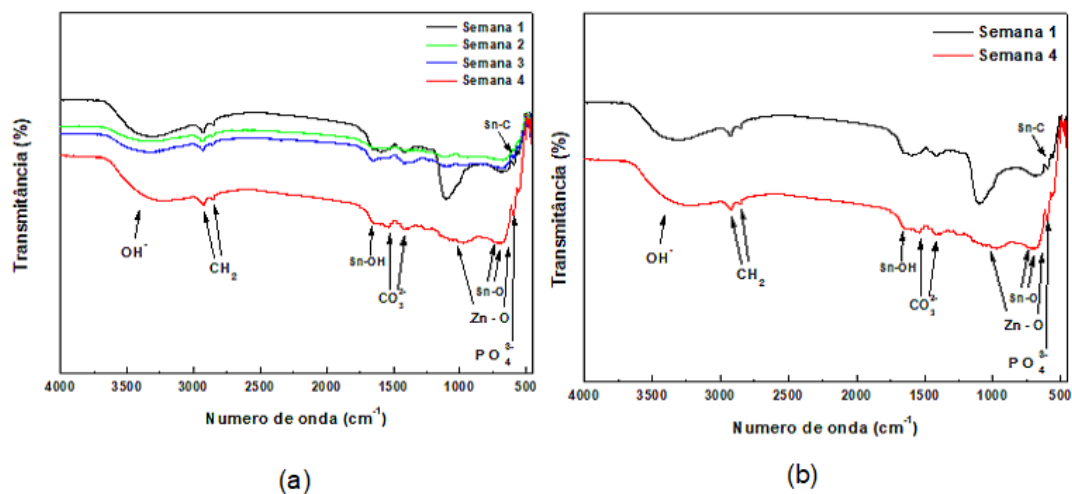
Fonte: Do autor

A Figura 53 apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-9Zn sem recobrimento, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Observa-se apenas a presença de uma pequena banda do grupos fosfatos. A ausência de cálcio e fósforo, também observado por EDS, conclui-se que as apatitas formadas na superfície dessa amostra são pobres em cálcio.

A Figura 54 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-10Zn durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

As Figuras 54a e 54b mostram a morfologia da superfície da liga Sn-10Zn, após a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade, respectivamente, e observa-se que não é nítido a formação e o crescimento de apatita.

Figura 53- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade



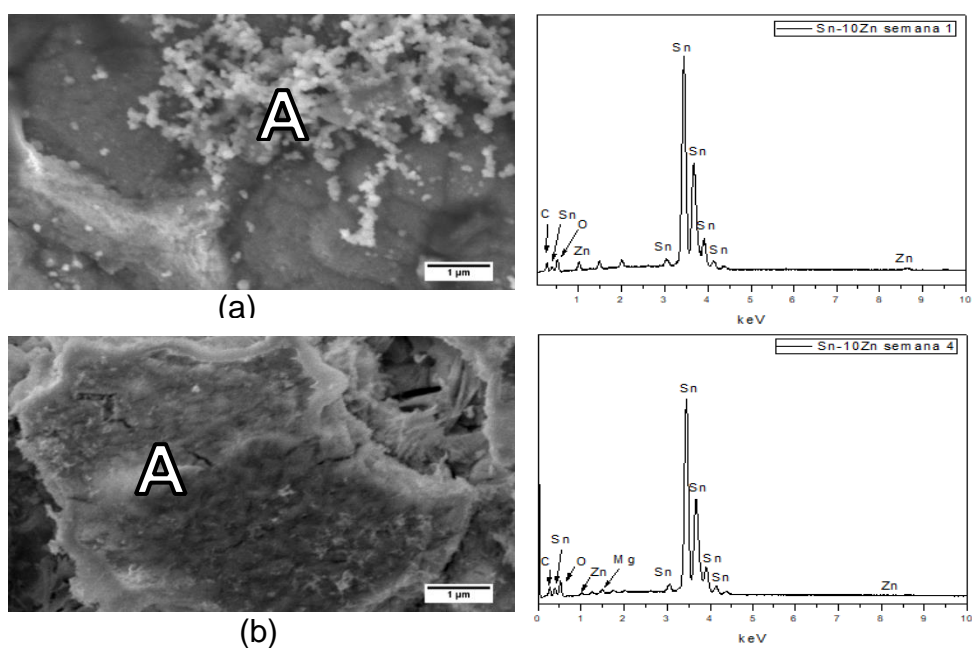
Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semanas.

Figura 54- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn sem recobrimento



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

A Tabela 18 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença dos elementos do substrato (Sn e Zn) e Mg proveniente da solução de SBF. Também não foi observada a presença dos elementos Ca e P.

Tabela 18- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn sem recobrimento do ensaio de bioatividade

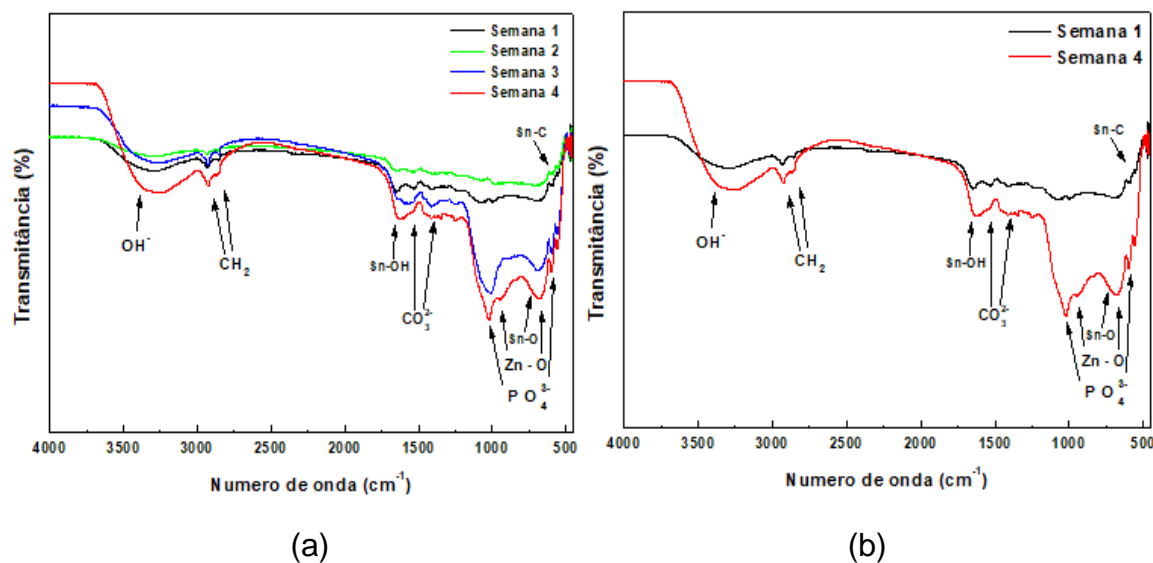
Região A	<b>Sn-10zn sem recobrimento</b>			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Fósforo	0	0	0	0
Oxigênio	11,79	40,22	16,19	46,01
Carbono	4,27	19,39	5,58	21,13
Estanho	79,18	36,41	75,02	28,73
Zinco	4,77	3,98	1,59	1,1
Cálcio	0	0	0	0
Magnésio	0	0	1,62	3,02
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

Figura 55 apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-10Zn sem recobrimento, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Observa-se que ocorreu uma diminuição da intensidade dos grupos fosfatos. A ausência de cálcio e fósforo, também observado por EDS, leva a concluir que as apatitas formadas na superfície dessa amostra são pobres em cálcio.

Dessa forma, comparando as ligas sem recobrimento, observou-se que na liga Sn-5Zn, ocorreu a formação e crescimento de hidroxiapatita, após quatro semanas de ensaio de bioatividade, enquanto nas ligas Sn-9Zn e Sn-10Zn, ocorreu a formação de apatitas pobre de cálcio.

Figura 55- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn sem recobrimento, do ensaio de bioatividade



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semanas.

### 5.8.2 Ensaio de Bioatividade para as fitas recobertas com HA

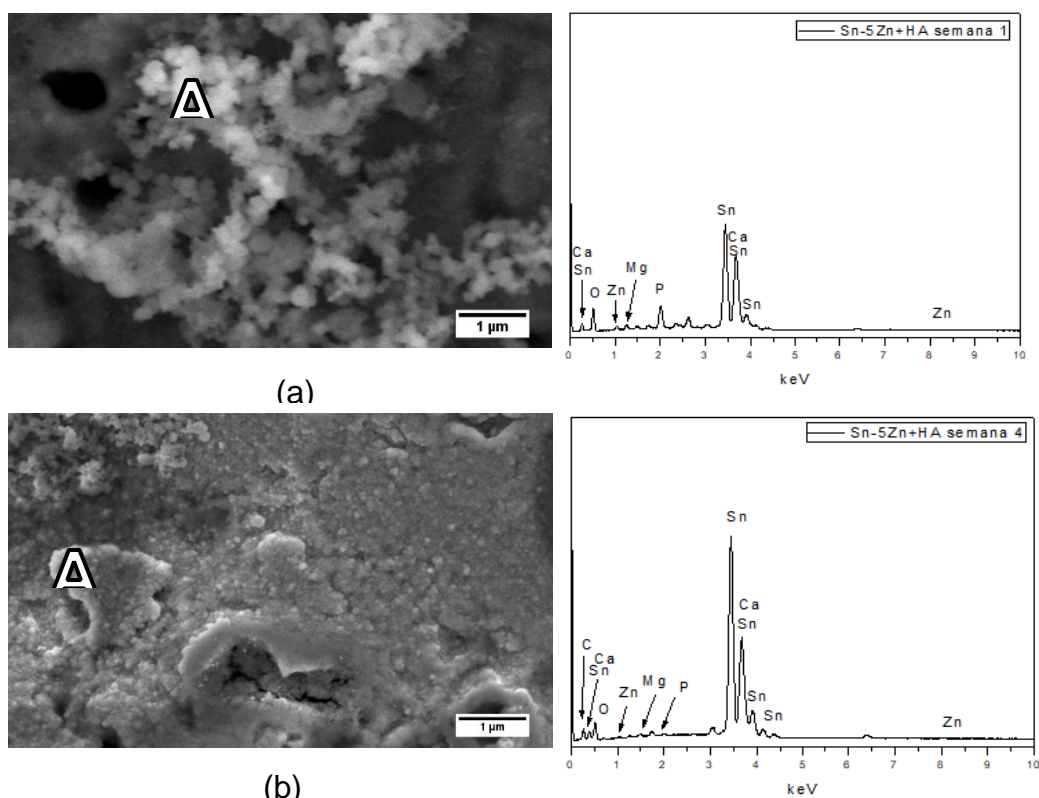
A Figura 56 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-5Zn com recobrimento de hidroxiapatita, durante a primeira e a quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens

Na Figura 56a observa-se a presença de uma microestrutura de apatita globular. Nota-se a evolução e crescimento da microestrutura na Figura 56b, onde a morfologia da apatita continua globular e porosa.

A Tabela 19 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença de fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) referentes à microestrutura de apatitas, além dos elementos do substrato (Sn e Zn). Os elementos Ca, P e O, estão presentes na estrutura da

hidroxiapatita, e observa-se um aumento desses elementos na quarta semana. A presença do carbono e magnésio (Mg) pode ser proveniente dos reagentes utilizados na preparação da solução de SBF.

Figura 56- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn recoberta com HA



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

Tabela 19- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn com recobrimento de HA do ensaio de bioatividade

Região A	Sn-5zn com recobrimento de HA			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Fósforo	0,19	0,28	2,28	2,12

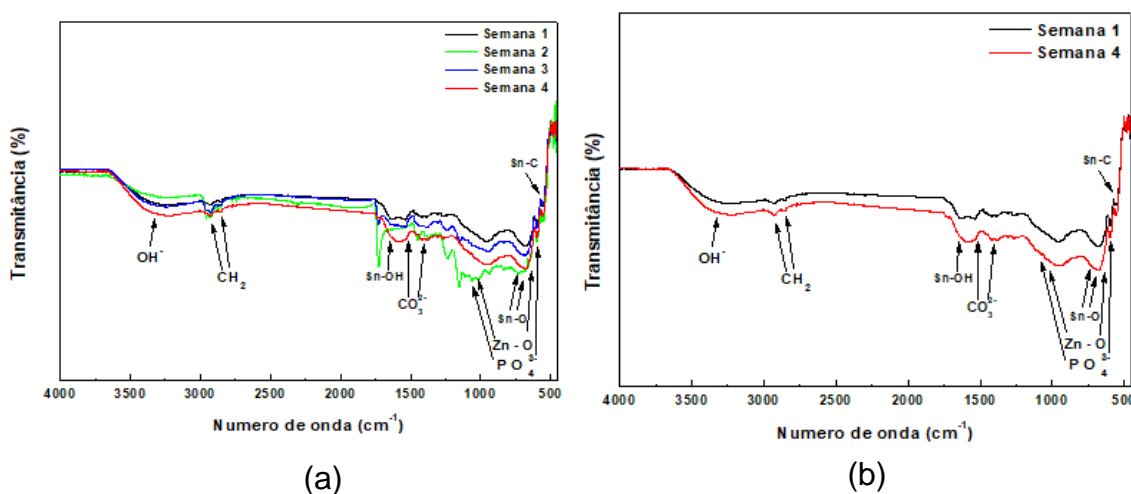
continua

Região A	Sn-5Zn com recobrimento de HA			
	Semana 1		Semana 1	
	% massa	%atomica	% massa	%atomica
Oxigênio	15,93	45,87	33,4	59,94
Carbono	5,82	22,33	8,05	19,25
Estanho	76,8	29,79	47,19	11,41
Zinco	0,19	0,14	1,53	0,67
Cálcio	0,57	0,66	4,96	3,55
Magnésio	0,49	0,93	2,58	3,05
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor

A Figura 57 apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-5Zn com recobrimento de HA, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Foi observado um aumento da intensidade das bandas de carbonato e fosfato até a terceira semana. A banda com maior intensidade é a de hidroxila, comparando a primeira e quarta semana, conforme mostra a pela Figura 57b. Dessa forma, pode-se dizer que ocorreu crescimento de camadas de apatitas ao longo das quatro semanas de ensaio

Figura 57- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

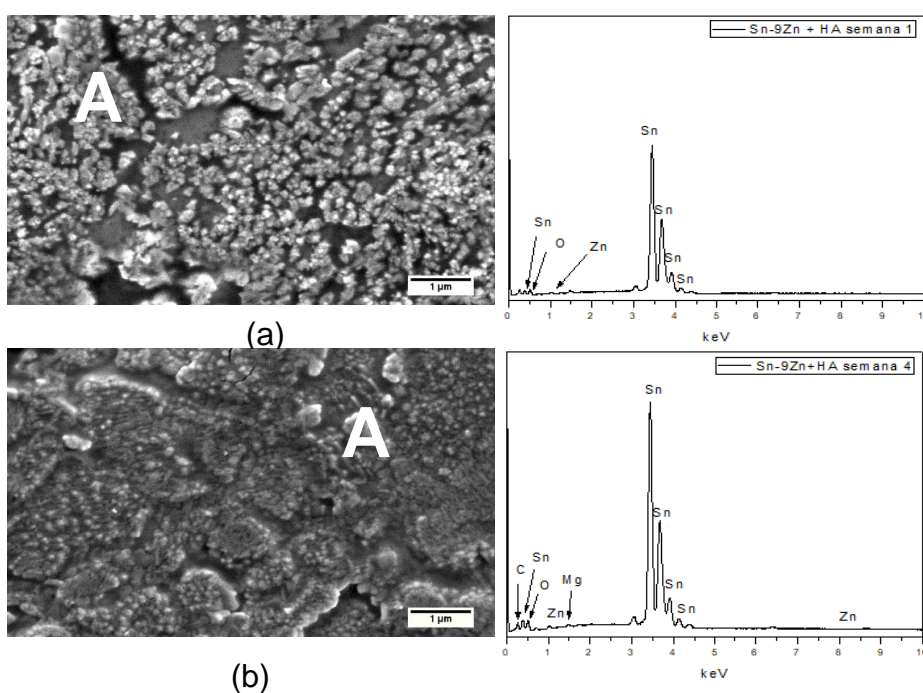
(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semanas.

A Figura 58 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-9Zn com recobrimento de hidroxiapatita, durante a primeira e a quarta semana do ensaio de bioatividade e a microanálise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

Na Figura 58a observa-se na primeira semana, a presença de uma microestrutura de apatita globular. E nota-se a evolução e crescimento da microestrutura de apatita na quarta semana, Figura 58b, onde a morfologia da continua globular e porosa.

A Tabela 20 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença dos elementos do substrato (Sn e Zn) e Mg proveniente da solução de SBF. E não foi observada a presença dos elementos Ca e P.

Figura 58- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn recobertas com HA



Fonte: Do autor

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

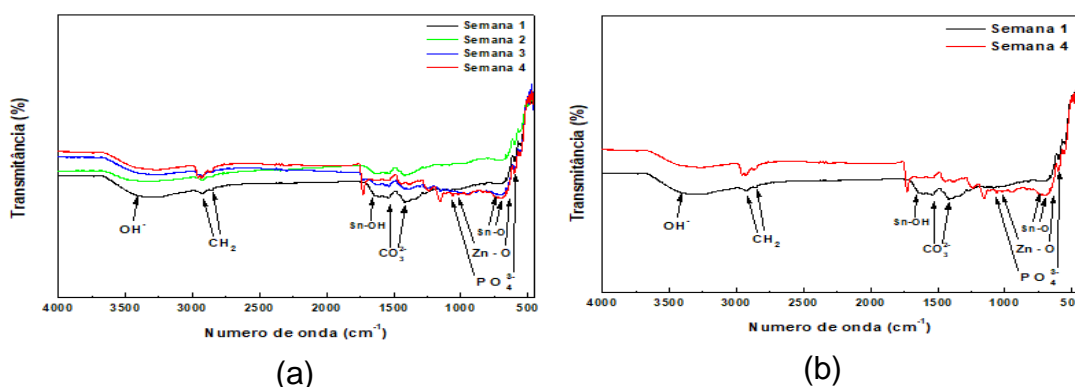
Tabela 20- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade

Região A	Sn-9zn recoberta HA			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Fósforo	0	0	0	0
Oxigênio	7,12	35,98	9,09	36,14
Carbono	0	0	2,81	14,88
Estanho	91,48	62,3	85,8	45,98
Zinco	1,39	1,72	1,84	1,79
Cálcio	0	0	0	0
Magnésio	0	0	0,46	1,21
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 59a apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Foi observado um aumento da intensidade das bandas de carbonato e fosfato até a terceira semana. A banda com maior intensidade é a de hidroxila, comparando a primeira e quarta semana, conforme mostra a Figura 59b. Dessa forma, pode-se dizer que ocorreu crescimento de camadas de apatitas ao longo das quatro semanas de ensaio.

Figura 59- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semanas.

A Figura 60 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-10Zn com recobrimento de hidroxiapatita, durante a primeira e a quarta semana do ensaio de bioatividade e a microanálise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens. Na Figura 60a, primeira semana, observa-se a presença de uma microestrutura de apatita globular. Porém, na quarta semana, Figura 60b, no entanto, a microanálise por EDS mostrou a não presença de Ca e P, para a amostra após 4 semanas de ensaio.

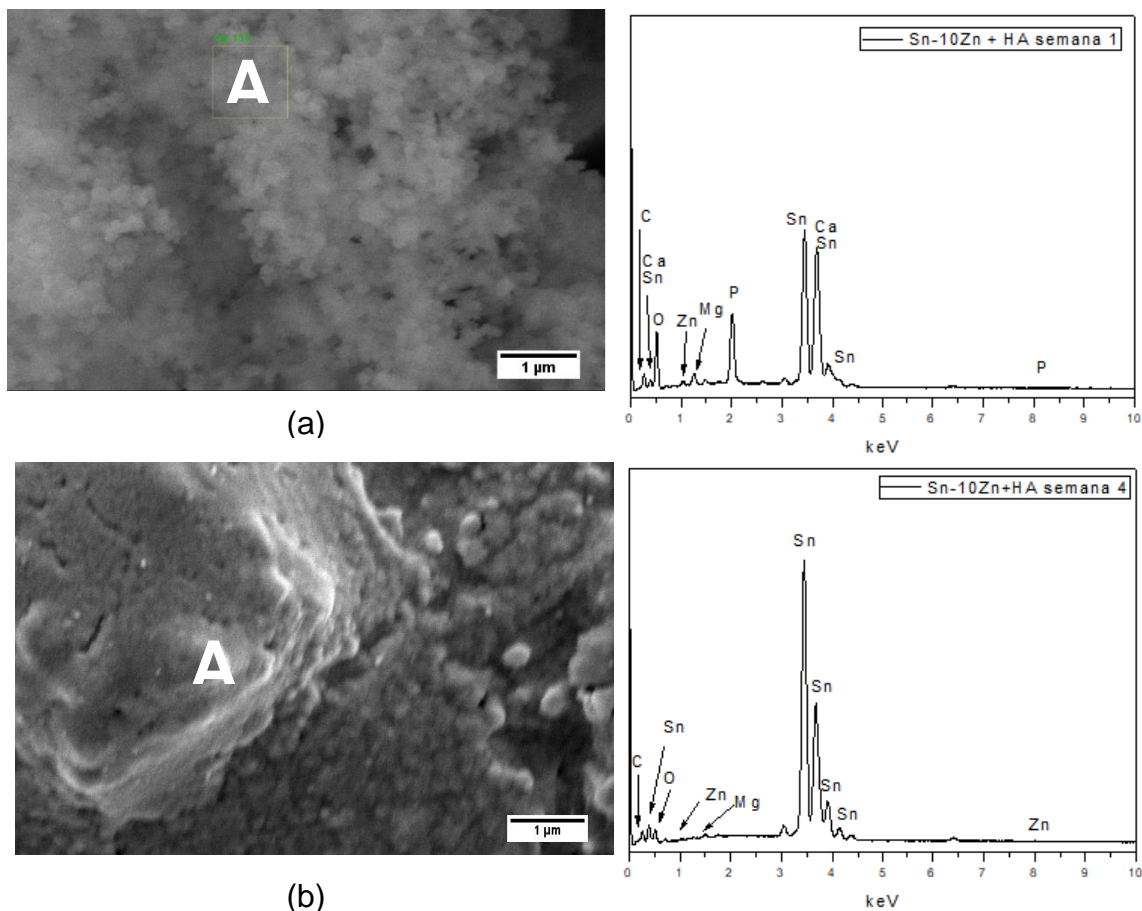
A Tabela 21 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença dos elementos do substrato (Sn e Zn) e Mg proveniente da solução de SBF. E não foi observada a presença dos elementos Ca e P.

Tabela 21- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade

Região A	Sn-10Zn recoberta HA			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Fósforo	5,13	4,1	0	0
Oxigênio	39,8	61,55	9,74	35,72
Carbono	9,48	19,54	4,2	20,49
Estanho	34,91	7,28	84,61	41,8
Zinco	0,69	0,26	0,99	0,89
Cálcio	7,21	4,45	0	0
Magnésio	2,77	2,82	0,46	1,11
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

Figura 60- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn recobertas com HA



Fonte: Do autor.

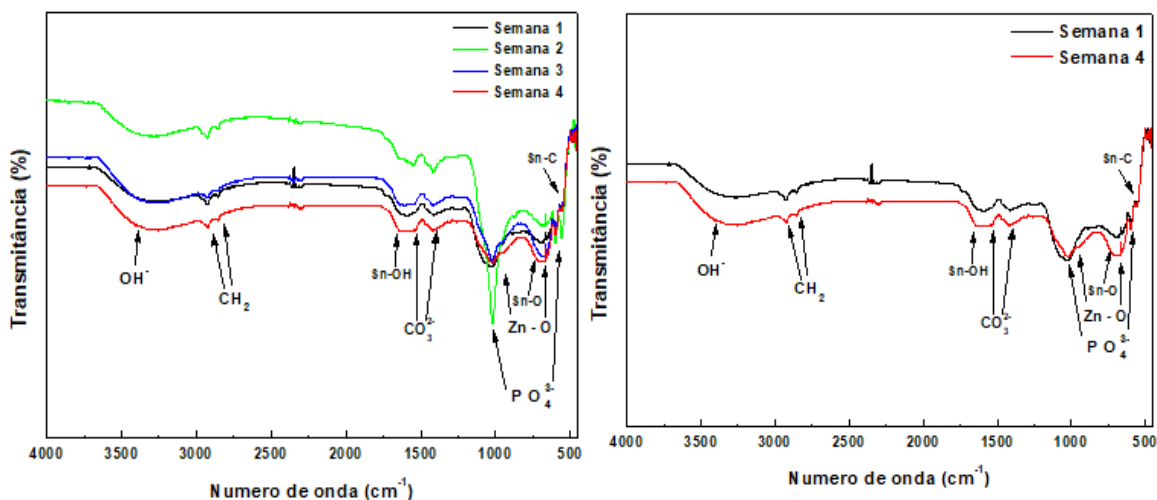
Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

A Figura 61a apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA, mostrando a evolução da bioatividade ao longo das quatro semanas. Foi observado um aumento das bandas de hidroxila. As bandas de carbonato permaneceram com mesma intensidade. As bandas de fosfato tiveram uma diminuição da intensidade a partir da segunda semana.

Figura 61- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn recoberta com HA do ensaio de bioatividade



Fonte: Do autor.

Legenda:

- (a) Evolução ao longo das quatro semanas.
- (b) Comparativo entre 1ª e 4ª semanas.

Observou-se para determinadas condições diminuição e/ou não crescimento da camada de apatita. A origem dessas apatitas pobres em cálcio relaciona-se provavelmente a presença do magnésio na solução.

Khanra et al. (2010) mencionam que o magnésio pode substituir o cálcio na rede cristalina de apatitas, causando uma redução nos parâmetros de rede, dando origem então a uma apatita com baixa cristalinidade e fácil solubilidade. O beta TCP é uma apatita deficiente em cálcio, e sua presença geralmente é responsável por desorganização na estrutura das hidroxiapatitas [105].

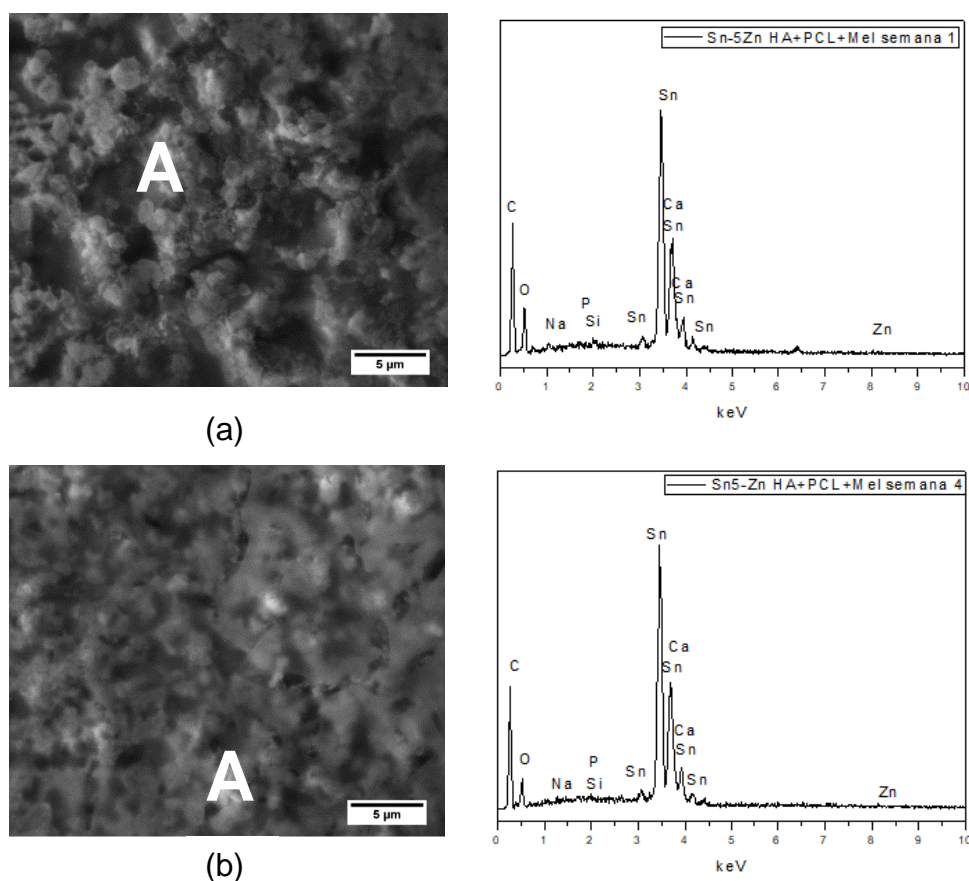
### 5.8.3 Ensaio de Bioatividade para as fitas recobertas com HA+PCL+Mel

A Figura 62 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-5Zn recobertas com hidroxiapatita e PCL incorporado por *Melaleuca alternifolia*,

durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

Na Figura 62a observa-se a presença de uma microestrutura de apatita globular sob a camada do filme de PCL. Nota-se que ocorreu pouca mudança na superfície da fita em comparação com a Figura 62b referente a quarta semana.

Figura 62- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-5Zn recobertas com HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) primeira semana

(b) quarta semana.

A Tabela 22 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), que não houve mudança significativa nos

valores obtidos quanto a primeira e quarta semana. Além da presença dos elementos do substrato (Sn e Zn), observou-se os elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) referentes à formação de apatitas. A presença do elemento carbono (C) é referente ao filme de PCL incorporado pelo óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*. O sódio (Na) e silício (Si) são provenientes da solução de SBF.

Tabela 22- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel

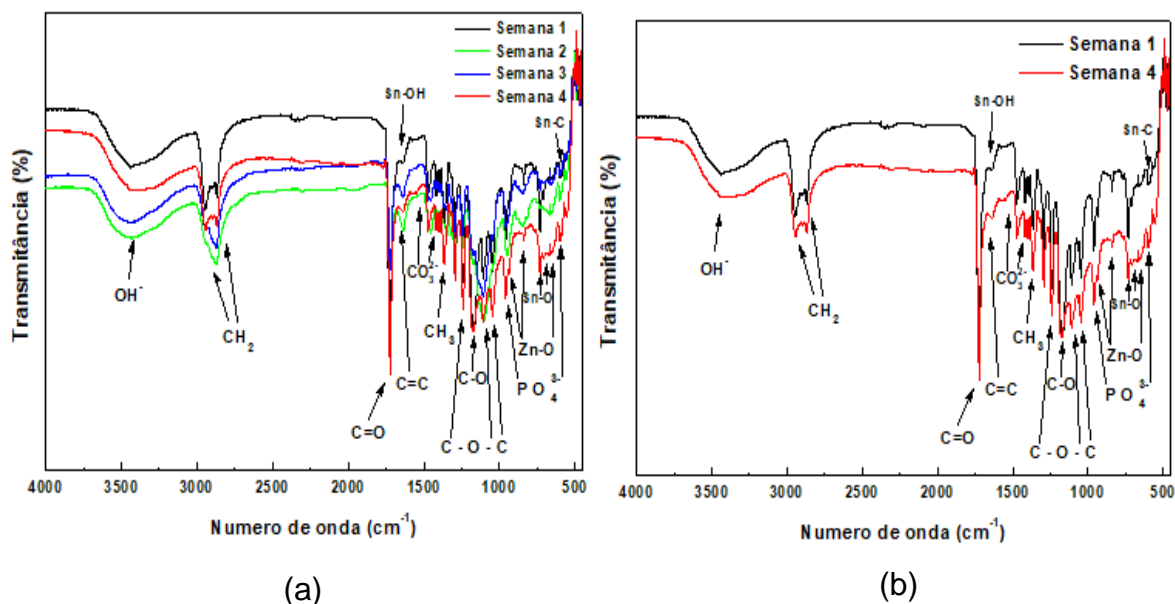
Região A	Sn-5zn recoberta HA+PCL+Mel			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Carbono	16	49,16	14,97	51,37
Oxigênio	10,86	25,03	6,82	17,57
Sódio	0,88	1,42	0,85	1,52
Silício	0,42	0,56	0,66	0,96
Fósforo	0,66	0,79	0,48	0,64
Estanho	69,41	21,58	73,58	25,56
Cálcio	1,32	1,22	1,77	1,82
Zinco	0,44	0,25	0,88	0,56
Total	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 63a apresenta os espectros de FTIR para a liga Sn-5Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel, mostrando a evolução de bioatividade e a formação de apatita ao longo das quatro semanas. Observa-se a manutenção do recobrimento polimérico utilizado devido à presença de bandas de CH<sub>2</sub>, C-O-C, C=O C=C e C-O, relacionadas às ligações características da PCL e da *Melaleuca alternifolia*.

O mesmo é válido para as bandas de hidroxila, carbonato e fosfato, e observa-se que não ocorreu crescimento de bandas, mas sim aumento nas intensidades dos espectros. Para melhor visualizar a evolução das bandas após as semanas de ensaio, a Figura 63b mostra o comparativo na evolução do espectro da primeira para a quarta semana.

Figura 63- Espectro de infravermelho da liga Sn-5Zn recobertas com HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

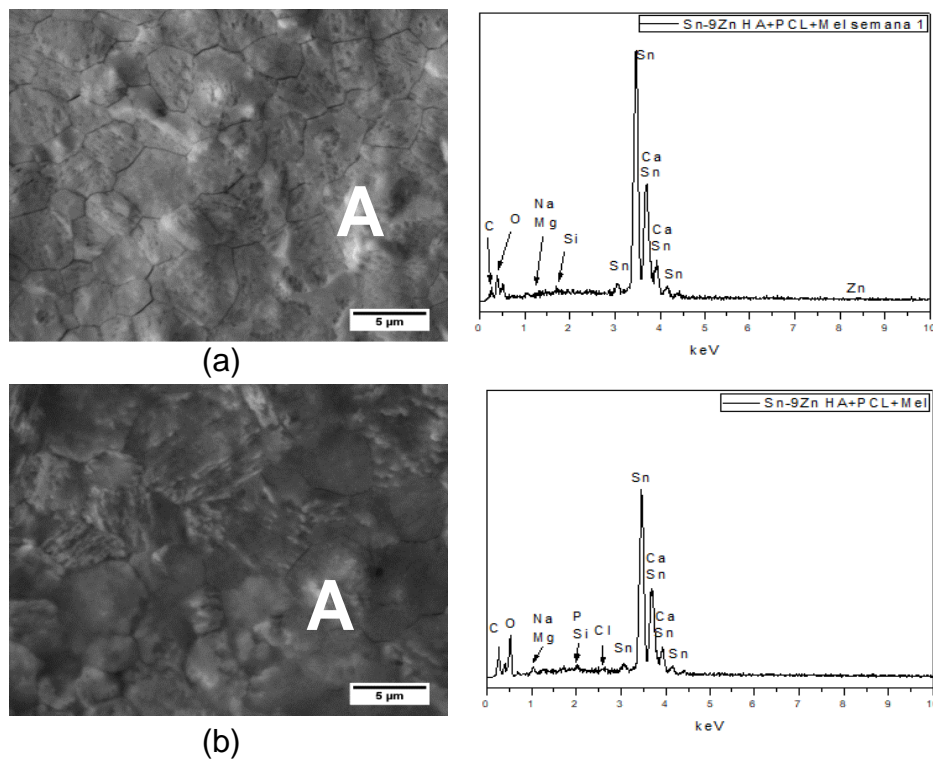
(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semana.

A Figura 64 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-9Zn recobertas com hidroxiapatita e PCL incorporado por *Melaleuca alternifolia*, durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens.

A Tabela 23 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença dos elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) referentes à formação de apatitas, além dos elementos do substrato (Sn e Zn).

A presença do elemento carbono (C) é referente ao filme de PCL incorporado pelo óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*, e os elementos magnésio (Mg), cloro (Cl), sódio (Na) e silício (Si) são provenientes da solução de SBF.

Figura 64- Micrografia obtida por MEV com análise de EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

Tabela 23- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-9Zn recoberta com HA+PCL+Mel do ensaio de bioatividade

Região A	Sn-9zn recoberta HA+PCL+Mel			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Carbono	1,94	11,88	5,01	19,7
Oxigênio	5,25	24,12	13,81	40,73
Sódio	0,63	2,02	1,51	3,11
Silício	0,52	1,37	0,62	1,04
Fósforo	0,2	0,48	0,77	1,18
Estanho	88,21	54,68	75,07	29,84
Cálcio	2,18	3,99	2,06	2,42

continua

continuação

Região A	<b>Sn-9zn recoberta HA+PCL+Mel</b>			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	%atomica	% massa	%atomica
Zinco	0,94	1,05	0	0
Magnésio	0,14	0,42	0,76	1,47
Cloro	0	0	0,38	0,51
Total	100	100	100	100

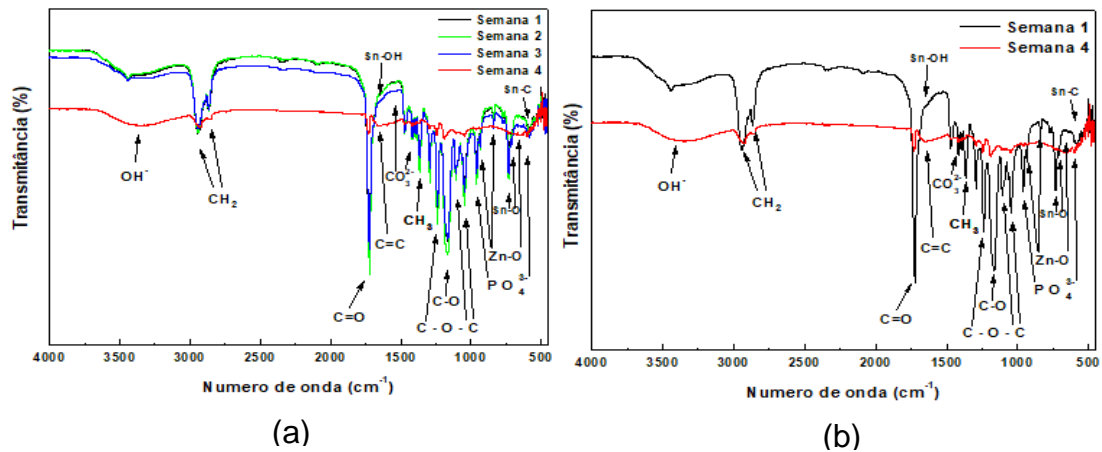
Fonte: Do autor.

A Figura 65a apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-9Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel, mostrando a evolução de bioatividade e a formação de apatita ao longo das quatro semanas. Foi observado que as bandas até a terceira semana estão sobrepostas, não caracterizando crescimento de fosfato ou carbonato de cálcio, e o filme de PCL mostra-se estável até a terceira semana.

Para melhor visualizar a evolução das bandas após as semanas de ensaio, a Figura 65b mostra um comparativo entre o espectro obtido após a primeira e quarta semana. E observa-se que na quarta semana ocorreu uma redução da intensidade das bandas, isso pode ser decorrente ao desprendimento de parte do recobrimento, observado ao final da quarta semana, esse fato também foi observado por Russi (2018), em fitas do sistema Sn-Zn, recobertas com filme de 1% de PCL.

A Figura 66 apresenta as micrografias por MEV da superfície da liga Sn-10Zn recobertas com hidroxiapatita e PCL incorporado pelo óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*, durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade e a análise semi quantitativa por EDS, para os pontos A identificados nas imagens. Observa-se na Figura 66a, referente primeira semana, pequenos glóbulos arredondados de apatita dispersos pela superfície da amostra. Na quarta semana, foi observado a mesma morfologia, globular arredondada e de dimensões maior, comparada à primeira semana, conforme mostrado na Figura 66b. Além disso, a microanálise por EDS indica concentrações superiores dos elementos P e Ca, sugerindo maior quantidade de apatita em relação à primeira semana de ensaio.

Figura 65- Espectro de infravermelho da liga Sn-9Zn recobertas com HA+PCL+Mel, do ensaio de bioatividade



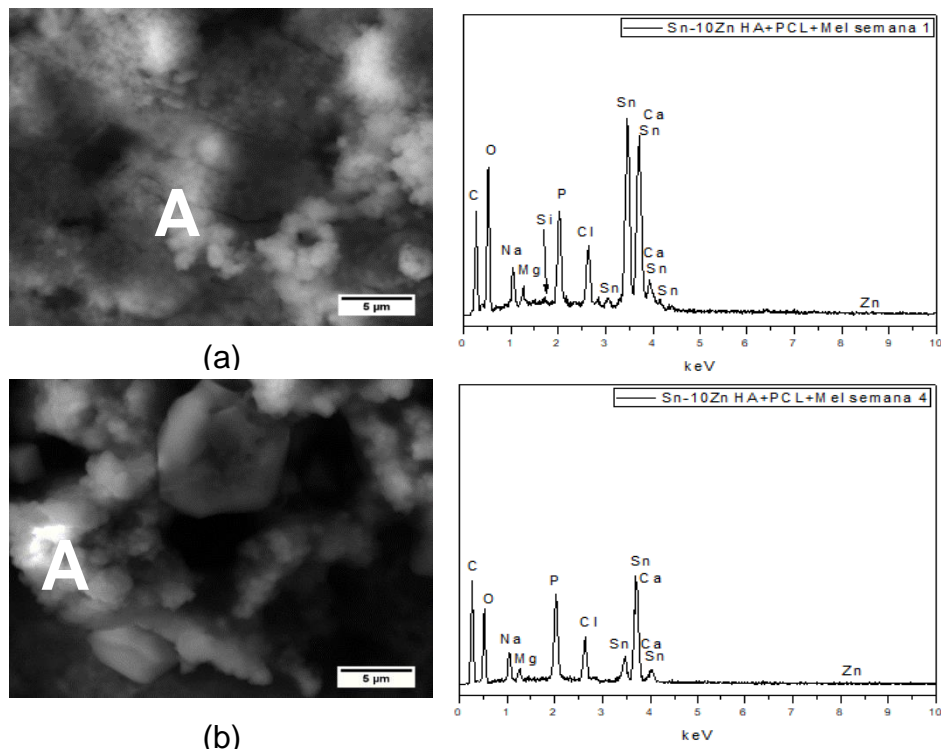
Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semana.

Figura 66- Micrografia obtida por MEV com análise EDS para o ensaio de bioatividade da liga Sn-10Zn recobertas com HA+PCL+Mel



Fonte: Do autor

Legenda:

(a) primeira semana.

(b) quarta semana.

A Tabela 24 apresenta a microanálise semi quantitativa por EDS, e observa-se na região de análise (A), a presença de cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O), que estão relacionados à formação de apatitas, além dos elementos do substrato (Sn e Zn). O sódio (Na), silício (Si), cloro (Cl) e magnésio (Mg) são provenientes da solução de SBF. A presença do elemento carbono (C) é referente ao filme de PCL incorporado pelo óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*.

Tabela 24- Microanálise semi quantitativa por EDS da liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel do ensaio de bioatividade

Região A	Sn-10zn recoberta HA+PCL+Mel			
	Semana 1		Semana 4	
Elemento	% massa	% atomica	% massa	% atomica
Carbono	14,46	33,01	35,71	55,04
Oxigênio	23,43	40,15	22,65	26,2
Sódio	2,86	3,41	3,33	2,68
Silício	0,15	0,15	0,09	0,06
Fósforo	5,08	4,5	7,74	4,63
Estanho	41,19	9,52	9,95	1,55
Cálcio	7,89	5,4	14,32	6,62
Zinco	0,64	0,27	0,96	0,27
Magnésio	0,8	0,9	0,91	0,69
Cloro	3,5	2,7	4,34	2,27
Total	100	100	100	100

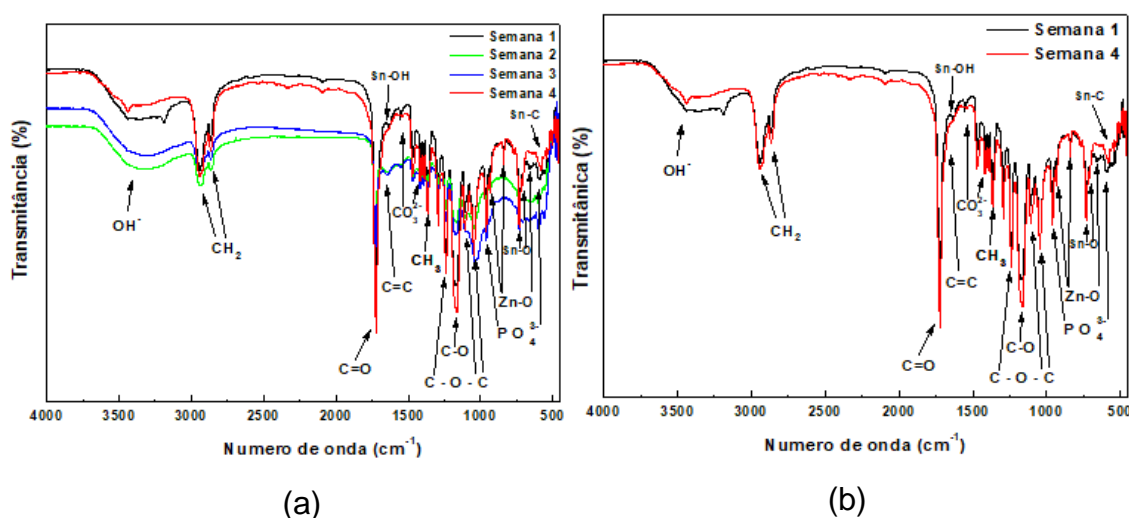
Fonte: Do Autor.

A Figura 67a apresenta os espectros das análises de FTIR para a liga Sn-10Zn com recobrimento de HA+PCL+Mel, mostrando a evolução da bioatividade e a formação de apatita ao longo das quatro semanas. Observa-se a manutenção do recobrimento polimérico utilizado, devido à presença de bandas de CH<sub>2</sub>, C-O-C, C=O C=C e C-O, relacionadas às ligações características da PCL e do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*. Para melhor visualizar a

evolução das bandas após as semanas de ensaio, a Figura 62b mostra um comparativo entre o espectro obtido após a 1ª e 4ª semana.

As primeiras bandas do grupo fosfato crescem, e o mesmo ocorre para as bandas do grupo carbonato. Os resultados da Tabela 24 confirmam o aumento no percentual de fósforo e cálcio. Dessa forma, a liga Sn-10Zn recoberta com HA+PCL+Mel, apresentou característica desejável para o processo osseointegrativo.

Figura 67- Espectro de infravermelho da liga Sn-10Zn recobertas com HA+PCL+Mel, do ensaio de bioatividade



Fonte: Do autor.

Legenda:

(a) Evolução ao longo das quatro semanas.

(b) Comparativo entre 1ª e 4ª semana.

## 5.9 ENSAIO DE CORROSÃO

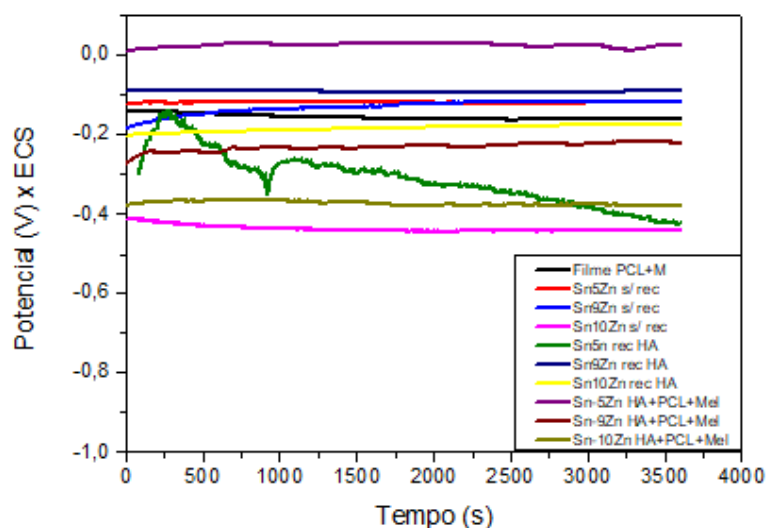
### 5.9.1 Potencial de Circuito Aberto

As curvas obtidas no ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), para as ligas nas condições sem recobrimento, recobrimento com HA, recobrimento com HA+PCL+Mel e filme de PCL incorporado pelo óleo essencial de *Melaleuca*

*alternifolia*, estão apresentados na Figura 68. Os ensaios foram realizados em solução eletrolítica de 1,5 SBF, a temperatura de 36,5°C e com pH na faixa de 7,4.

A análise das curvas de OCP é baseada no seu comportamento, um aumento de potencial na direção positiva indica a formação de uma camada passiva, enquanto um potencial constante indica que a camada se mantém intacta e protetora e uma diminuição de potencial no indica a dissolução da camada [106,107].

Figura 68- Curvas de OCP para as ligas Sn-Zn e filme de PCL 3%, na temperatura de 36,5°C e pH 7,4



Fonte: Do autor.

Observa-se que com exceção da liga Sn-5Zn recoberta com hidroxiapatita, que ocorreu um decaimento do potencial com o tempo no decorrer do ensaio, as demais ligas, apresentaram valores de potenciais constante, indicando uma tendência de estabilização para a camada passiva.

A liga Sn-5Zn recoberta com HA+PCL+Mel, obteve o maior potencial, enquanto a liga Sn-10Zn sem recobrimento apresentou o menor potencial. Os valores obtidos para os potenciais das curvas de OPC das ligas de Sn-Zn foram superiores aos obtidos por Russi (2018).

Observou-se um comportamento de estabilização no filme de PCL 3%, devido à tendência constante dos valores de potenciais na curva de OCP.

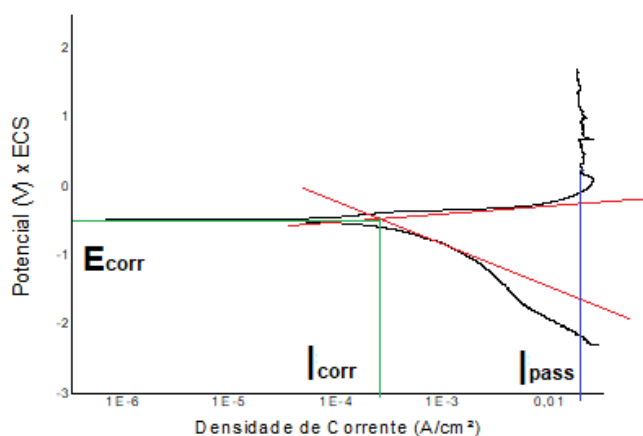
### 6.9.2 Polarização Anódica Linear

A Figura 69 apresenta esquematicamente uma curva típica de polarização anódica linear, para determinar os parâmetros eletroquímicos através da técnica de extrapolação de Tafel ou método de inserção, que consiste em se traçar tangentes (em vermelho) às regiões anódica e catódica, gerando um par de valores coordenados, correspondentes ao valor da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

A densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ ), é um indicativo da velocidade de início da passivação, na curva de polarização e corresponde ao valor em que a densidade de corrente é aproximadamente constante com o aumento de potencial [108].

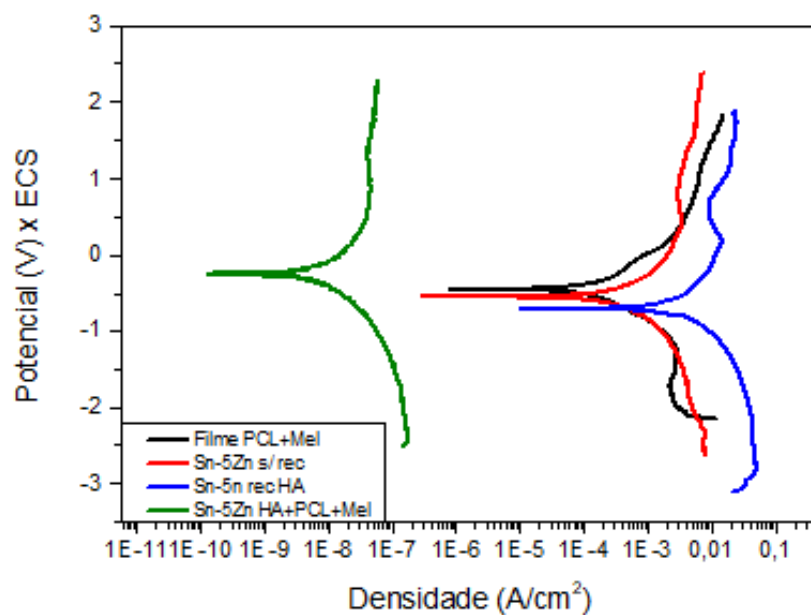
As curvas de polarização linear das amostras estão ilustradas nas Figuras 70-73, e os parâmetros eletroquímicos foram determinados com o auxílio do software Ec-Lab®, por meio da função Tafel Fit, conforme apresentados na Tabela 25.

Figura 69- Curva típica de polarização anódica linear e extrapolação das retas de Tafel



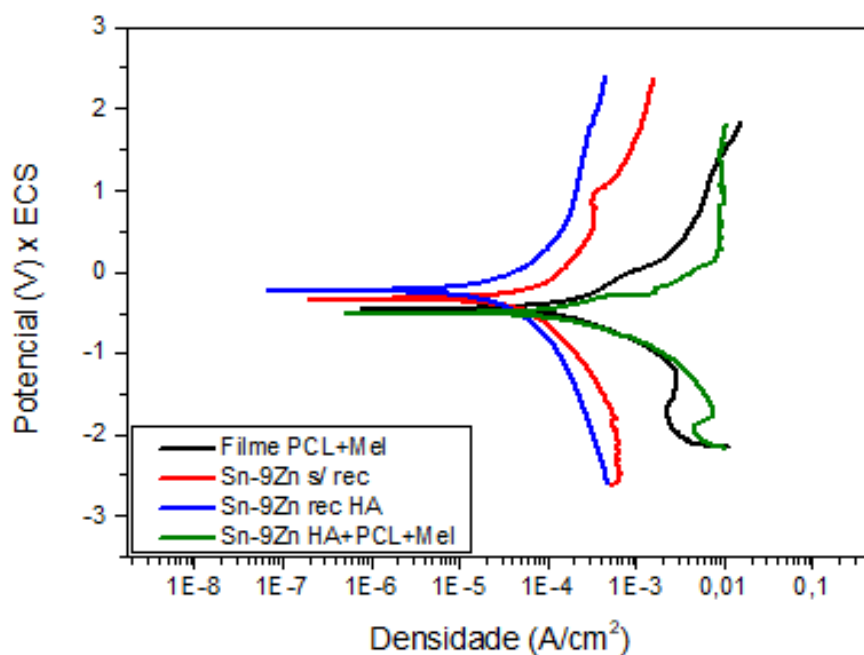
Fonte: Do autor.

Figura 70- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-5Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4



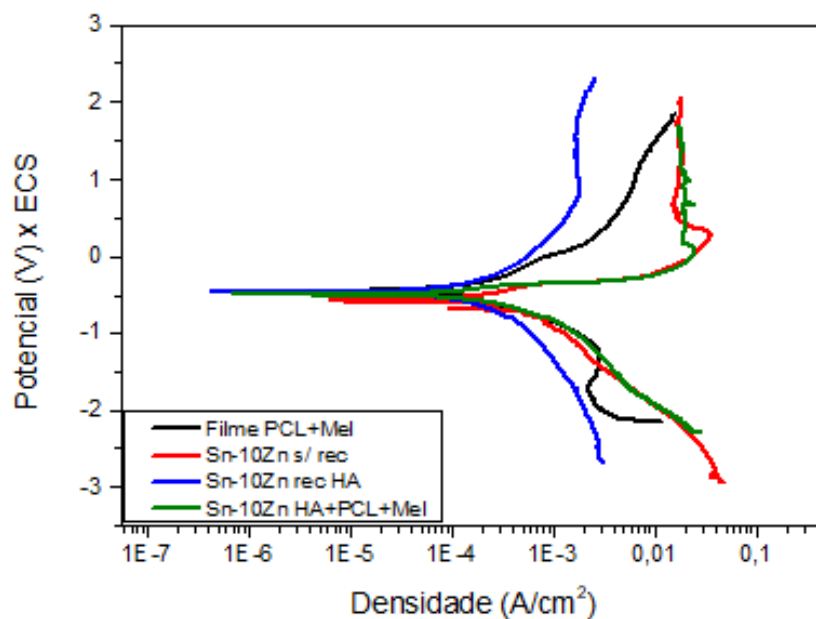
Fonte: Do autor.

Figura 71- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-9Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4



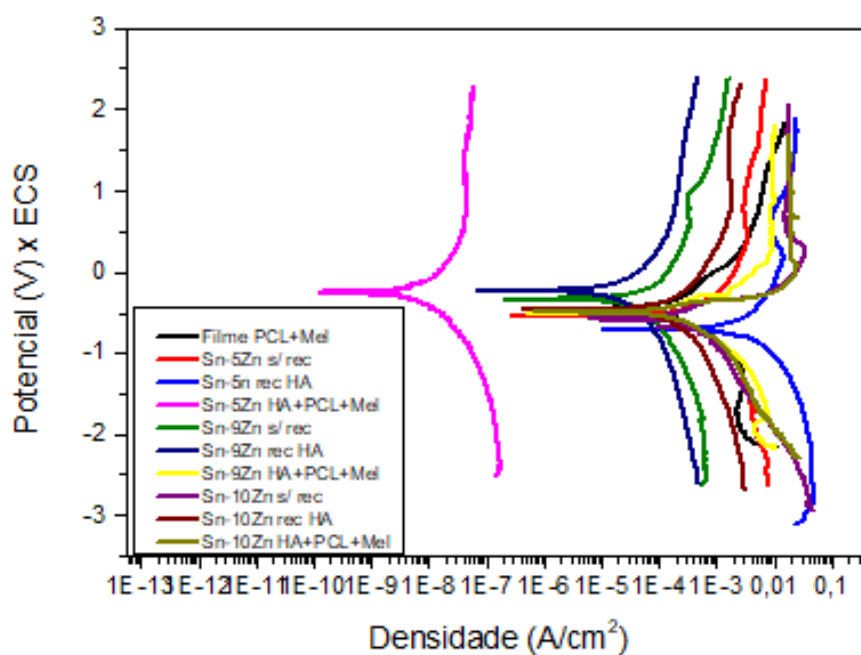
Fonte: Do autor.

Figura 72- Curva de Polarização Linear para filme de PCL 3% e liga de Sn-10Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4



Fonte: Do autor.

Figura 73- Curvas de Polarização Linear para filme de PCL 3% e ligas de Sn-Zn com e sem recobrimento, em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4



Fonte: Do autor.

Tabela 25- Parâmetros eletroquímicos para as ligas em meio 1,5 SBF, a 36,5°C e pH 7,4

Liga-condição	Ecorr (V)	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Ipass (A/cm <sup>2</sup> )
Sn-5Zn	-0,57	2,19E-04	6,54E-03
Sn-5Zn + HA	-0,63	9,74E-04	21,46E-03
Sn-5Zn+HA+PCL+Mel	-0,13	2,67E+09	4,81E-08
Sn-9Zn	-0,44	1,59E-05	3,38E-04
Sn-9Zn + HA	-0,18	1,08E-05	
Sn-9Zn+HA+PCL+Mel	-0,45	7,37E-05	9,39E-03
Sn-10Zn	-0,50	9,78E-05	17,47E-03
Sn-10Zn + HA	-0,62	1,70E-04	1,77E-03
Sn-10Zn+HA+PCL+Mel	-0,41	4,98E-05	19,50E-03
Filme PCL 3%	-0,45	7,27E-05	

Fonte: Do Autor.

O valor de potencial de corrosão encontrado por Jing et al. (2013) para a liga eutética do sistema Sn-Zn, solidificada por *melt spinning* foi -0,594V, e observa-se que os valores obtidos foram superiores para a maioria das condições estudadas, exceto para as ligas Sn-5Zn e Sn-10Zn recobertas com HA.

A liga Sn-5Zn na condição de recobrimento HA+PCL+Mel foi a que apresentou maior potencial de corrosão (-0,13V), proporcionando assim uma melhor resistência à corrosão, e também maior velocidade de passivação, com Ipass no valor de 4,81E-08 A/cm<sup>2</sup>. Zheng et al. (2016) em seus estudos sobre as de ligas de magnésio (Mg-Sn-Zn) utilizadas como biomaterial biodegradável, observaram potenciais de corrosão em torno -1,59V a 1,65V [109].

Foi possível observar para as ligas Sn-5Zn recoberta com HA e Sn-9Zn sem recobrimento, que ocorreu mudança no comportamento da densidade de corrente, nos potenciais a 0,94V e 1,01V, respectivamente. Esse fato pode ser decorrente de um pequeno rompimento na formação da camada passiva.

Esse fenômeno pode ser conveniente para a liberação de fármaco, uma vez que a camada passiva se rompe e se formar novamente com uma pequena variação do potencial.

## 6 CONCLUSÕES

As micrografias das ligas demonstram semelhança morfológica entre as faces brilhantes e opacas das fitas obtidas por *melt spinning*, entretanto observaram-se regiões porosas e deformações na face opaca, decorrente do contato da superfície das fitas com a roda de cobre de resfriamento durante o processamento. As deformações na superfície se mostraram como um facilitador na incorporação dos recobrimentos. E as análises por DRX mostraram picos característicos de estanho e zinco, revelando que não ocorreu a presença de contaminantes, ou elementos indesejados nas ligas processadas.

As ligas com os recobrimentos propostos (HA e HA+PCL+Mel) apresentaram a formação de diferentes apatitas como hidroxiapatita (HA), beta fosfato tricálcico (beta TCP) e fosfato de cálcio, além de apresentarem a formação de estruturas globulares e porosas, que são benéficas em aplicações biomédicas.

Pelas análises de EDS e DSC observou-se uma perda de zinco, proveniente da sua evaporação durante a fusão das ligas, no processamento das fitas pelo processo de *melt spinning*.

O ensaio de bioatividade demonstrou que para a condição sem recobrimento, na liga Sn-5Zn, ocorreu à formação e crescimento de hidroxiapatita, enquanto nas ligas Sn-9Zn e Sn-10Zn, ocorreu a formação de apatitas pobre de cálcio. Para a condição de recobrimento pelo método biomimético, a liga Sn-10Zn foi mais eficiente com crescimento de apatita até a segunda semana. E para a condição com o recobrimento HA+PCL+Mel, a liga Sn-10Zn apresentou maior crescimento de apatitas.

A solidificação rápida proporcionou um aumento no potencial de corrosão. Os valores de OCP mostraram estabilidade na passivação das ligas, exceto para liga Sn-5Zn recoberta com apatita. A liga Sn-5Zn na condição de recobrimento HA+PCL+Mel foi a que apresentou maior potencial de corrosão ( $E_{corr} = -0,13V$ ), e maior velocidade de passivação ( $I_{pass} = 4,81E-08$ ), proporcionando maior resistência à corrosão. A liga Sn-5Zn recoberta com HA apresentou

características de rompimento e restauração da camada passiva, que é interessante para a liberação de fármacos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Análise Química das ligas processadas por *melt spinning*;
- b) Ensaio de Cultura das ligas e condições de recobrimentos propostos;
- c) Testes *in vitro* de liberação de fármaco, empregando o bactericida *Melaleuca alternifolia*;
- d) Testes *in vitro* e *in vivo*;
- e) Ensaio de adesão dos recobrimentos propostos.

## REFERÊNCIAS

- [1] RATNER, B. D. et al. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition**. [s.l.: s.n.].
- [2] PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. **Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado** *Quimica Nova*, 2015.
- [3] DURACCIO, D.; MUSSANO, F.; FAGA, M. G. Biomaterials for dental implants: current and future trends. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 14, p. 4779–4812, 2015.
- [4] JELINEK, M. 23 - Hybrid laser technology for biomaterials. In: JELÍNKOVÁ, H. B. T.-L. FOR M. A. (Ed.). . **Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 704–724.
- [5] ZAKHARY, K. E.; THAKKER, J. S. Emerging Biomaterials in Trauma. **Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America**, v. 29, n. 1, p. 51–62, 2017.
- [6] WILSON, J. 1 - Metallic biomaterials: State of the art and new challenges. In: BALAKRISHNAN, P.; M S, S.; THOMAS, S. B. T.-F. B. M. (Eds.). . **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018. p. 1–33.
- [7] REN, L.; YANG, K. Bio-functional design for metal implants, a new concept for development of metallic biomaterials. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 11, p. 1005–1010, 2013.
- [8] SONG, G.-L.; ZENG, R.-C. Preface for the special issue on light metals as biomaterials. **Front. Mater. Sci**, v. 8, n. 3, p. 199–199, 2014.
- [9] RADHA, R.; SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 3, p. 286–312, 2017.
- [10] PLEVACHUK, Y. et al. Thermophysical structure-sensitive properties of Tin–Zinc alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 1, p. 750–759, 2017.
- [11] HOU, L. DA et al. A review on biodegradable materials for cardiovascular stent application. **Frontiers of Materials Science**, v. 10, n. 3, p. 238–259, 2016.
- [12] GARCÍA-RUEDA, F. C. et al. **Comportamiento morfológico y electroquímico de un recubrimiento Dip Coating policaprolactona-quitosano-colágeno sobre Ti6Al4V**. 2016. 54–75 f. Sociedad Mexicana de Ingeniería Biomédica. 2016.
- [13] FERREIRA, C. C. et al. Improvement of Titanium Corrosion Resistance by Coating with Poly-Caprolactone and Poly-Caprolactone/Titanium Dioxide: Potential Application in Heart Valves. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 1, p. 126–133, 22 Jan. 2018.
- [14] JACOMO, D. R. DO E. S. et al. Registro e tecnovigilância de implantes

dentários: panorama atual nos EUA, na União Europeia, no Brasil e sugestões de aprimoramento desses sistemas. **Vigilância Sanitária em Debate**, v. 4, n. 2, p. 105–116, 2016.

[15] ABRAHAM, C. M. A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments. **The Open Dentistry Journal**, v. 8, n. 1, p. 50–55, 2014.

[16] TSAO, L. C. Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-7Cu-Sn cast alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 46, p. 246–252, 2015.

[17] BOYETTE, J. R.; PEMBERTON, J. D.; BONILLA-VELEZ, J. Management of orbital fractures: Challenges and solutions. **Clinical Ophthalmology**, v. 9, p. 2127–2137, 2015.

[18] MATHIEU, V. et al. Biomechanical determinants of the stability of dental implants: Influence of the bone-implant interface properties. **Journal of Biomechanics**, v. 47, n. 1, p. 3–13, 2014.

[19] MARDAS, N. et al. Experimental model for bone regeneration in oral and cranio-maxillo-facial surgery. **Journal of Investigative Surgery**, v. 27, n. 1, p. 32–49, 2014.

[20] BABU, R. S. A.; OGLE, O. Tissue Response: Biomaterials, Dental Implants, and Compromised Osseous tissue. **Dental Clinics of North America**, v. 59, n. 2, p. 305–315, 2015.

[21] CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015.

[22] CAMILO, C. C. Escafolds para implantes ósseos em alumina / hidroxiapatita / biovidro : análises mecânica e in vitro. p. 145, 2006.

[23] MONDAL, D.; GRIFFITH, M.; VENKATRAMAN, S. S. Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 65, n. 5, p. 255–265, 23 Mar. 2016.

[24] RAGHAVENDRA, G. M.; VARAPRASAD, K.; JAYARAMUDU, T. Chapter 2 - Biomaterials: Design, Development and Biomedical Applications. In: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; NINAN, N. B. T.-N. A. FOR T. E. (Eds.). . **Nanotechnology Applications for Tissue Engineering** Oxford: William Andrew Publishing, 2015. p. 21–44.

[25] GUARINO, V.; AMBROSIO, L. Properties of biomedical foams for tissue engineering applications. In: NETTI, P. A. B. T.-B. F. FOR T. E. A. (Ed.). . **Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2014. p. 40–70.

[26] GÜNTHER, D. et al. High precision patterning of biomaterials using the direct laser interference patterning technology. In: VILAR, R. B. T.-L. S. M. OF B. (Ed.). . **Laser Surface Modification of Biomaterials: Techniques and Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2016. p. 3–33.

[27] TAKAHASHI, K. et al. Biomechanical evaluation of Ti-Nb-Sn alloy implants

with a low young's modulus. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 3, p. 5779–5788, 2015.

[28] YAO, Z. et al. Chapter 12 - Host Response to Orthopedic Implants (Metals and Plastics). In: BADYLAK, S. F. B. T.-H. R. TO B. (Ed.). **Materials for Biomedical Engineering**. Oxford: Academic Press, 2015. p. 315–373.

[29] RUSSI, L. G. C. **LIGAS DO SISTEMA Sn-Zn OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA**. 2018. 112 f. Universidade Federal de Alfenas. 2018.

[30] KÄRKKÄINEN, M. et al. Primary reconstruction of orbital fractures using patient-specific titanium milled implants: the Helsinki protocol. **British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 56, n. 9, p. 791–796, 2018.

[31] GRUNERT, R. et al. Concept of patient-specific shape memory implants for the treatment of orbital floor fractures. **Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 21, n. 2, p. 179–185, 2017.

[32] SANTOS JR, A. R.; WADA, M. L. F. Polímeros biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. **Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 308–317, Dec. 2007.

[33] THANDAPANI, G. et al. 4 - Bioactive metallic surfaces for bone tissue engineering. In: BALAKRISHNAN, P.; M S, S.; THOMAS, S. B. T.-F. B. M. (Eds.). . **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018. p. 79–110.

[34] WITTE, F. et al. 10 - Magnesium (Mg) corrosion: a challenging concept for degradable implants. In: SONG, G. B. T.-C. OF M. A. (Ed.). . **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011. p. 403–425.

[35] HOU, L. et al. Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and hemolysis of as-extruded biodegradable Mg-Sn-Zn alloy. **AIP Conference Proceedings**, v. 1727, 2016.

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

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

[38] FERN, K. A. Extractive metallurgy of tin. **International Journal of Mineral Processing**, v. 14, n. 3, p. 239–240, 1985.

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

[40] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, V. 2. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. **ASM Metals Handbook**, v. 2, p. 1300, 1990.

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

- [42] GRANT, R. M. **Tin Production**. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. (Eds.). . Oxford: Elsevier, 2001. p. 9354–9357.
- [43] EL-DALY, A. A.; HAMMAD, A. E. Elastic properties and thermal behavior of Sn-Zn based lead-free solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 793–800, 2010.
- [44] REN, G.; WILDING, I. J.; COLLINS, M. N. Alloying influences on low melt temperature SnZn and SnBi solder alloys for electronic interconnections. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 665, p. 251–260, 2016.
- [45] JING, Y. et al. Effects of 0.1 wt% Ni addition and rapid solidification process on Sn-9Zn solder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 12, p. 4868–4872, 2013.
- [46] JIANG, J. et al. Oxidation behavior of Sn-Zn solders under high-temperature and high-humidity conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1–2, p. 244–251, 2008.
- [47] ASM HANDBOOK COMMITTEE. **Alloy Phase Diagrams**, 1992.
- [48] KENEVISI, M. S.; MOUSAVI KHOIE, S. M. A study on the effect of bonding time on the properties of Al7075 to Ti-6Al-4V diffusion bonded joint. **Materials Letters**, v. 76, p. 144–146, 2012.
- [49] KAZIMIERCZAK, H. et al. Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 311–319, 2014.
- [50] SHEPELEVICH, V. G.; GUSAKOVA, O. V. Structure and properties of rapidly solidified Sn-Zn foils. **Inorganic Materials**, v. 44, n. 5, p. 485–489, 2008.
- [51] RADHA, R.; SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 3, p. 286–312, 2017.
- [52] XIE, Y. et al. Fabrication and properties of porous Zn-Ag alloy scaffolds as biodegradable materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, n. August, p. 433–443, 2018.
- [53] JONES, H. A perspective on the developed of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future. **Materials Science and Engineering A**, v. 304–306, n. 1–2, p. 11–19, 2001.
- [54] GARCIA, L. R. **Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**. 2008. Universidade Estadual de Campinas. 2008.
- [55] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. Iron-based bulk metallic glasses. **International Materials Reviews**, v. 58, n. 3, p. 131–166, 2013.
- [56] JING, Y.; SHENG, G.; ZHAO, G. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder/Cu joints of Sn-9Zn alloy. **Materials and Design**, v. 52, p. 92–97, 2013.
- [57] ALSHMRI, F. Rapid Solidification Processing: Melt Spinning of Al-High Si Alloys. **Advanced Materials Research**, v. 383–390, p. 1740–1746, 2011.

- [58] ZHAO, G. et al. Effects of Rapid Solidification Process and 0.1 wt.% Pr Addition on Properties of Sn-9Zn Alloy and Cu / Solder / Cu Joints. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 5, p. 2037–2042, 2016.
- [59] ZHAO, G. et al. Solder characteristics of a rapidly solidified Sn-9Zn-0.1Cr alloy and mechanical properties of Cu/Solder/Cu Joints. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, n. 8, p. 2100–2106, 2012.
- [60] GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. v. 2
- [61] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. [s.l.] Edusp, 2003.
- [62] HU, C. C.; WANG, C. K. Effects of composition and reflowing on the corrosion behavior of Sn-Zn deposits in brine media. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, p. 4125–4134, 2006.
- [63] KRAMER, E.; KUNKEMOELLER, B.; WEI, M. Evaluation of alkaline pretreatment of PLLA fibers for biomimetic hydroxyapatite coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 244, p. 23–28, 2014.
- [64] COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.3, p. 29–38, 2009.
- [65] HAHN, B. D. et al. Aerosol deposition of hydroxyapatite-chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 8–9, p. 3112–3118, 2011.
- [66] SHEN, S. et al. Microwave assisted deposition of hydroxyapatite coating on a magnesium alloy with enhanced corrosion resistance. **Materials Letters**, v. 159, p. 146–149, 2015.
- [67] WANG, H. et al. Formation mechanism of Ca-deficient hydroxyapatite coating on Mg-Zn-Ca alloy for orthopaedic implant. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 92–100, 2014.
- [68] ARAFAT, A. et al. **Characterisation of calcium phosphate coating on investment cast 316L stainless steel**. Materials Research Innovations. **Anais...2014**
- [69] MA, J. et al. Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium. **Nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 619–623, 2003.
- [70] CRUZ, M. A. E. et al. Calcium carbonate hybrid coating promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 459–468, 2016.
- [71] APARECIDA, A. H. et al. Estudo da influência dos íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$  na cristalização biomimétrica de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 892–896, 2007.
- [72] PIERRI, J. J. et al.  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites coated with hydroxyapatite doped with Ag ions. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 160–164, 2007.

- [73] NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 8–9, p. 762–798, 1 Aug. 2007.
- [74] GUNATILLAKE, P. A.; ADHIKARI, R.; GADEGAARD, N. **Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering** *European Cells and Materials*, 2003.
- [75] JENKINS, M.; STAMBOULIS, A. **Durability and Reliability of Medical Polymers**, 2012.
- [76] OHYA, Y.; NAGAHAMA, K. Biodegradable polymeric materials. **Drug Delivery System**, v. 23, n. 6, p. 618–626, 2008.
- [77] MCKEEN, L. **The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers: Fourth Edition**, 2018
- [78] LI, L.-H. et al. Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 561–567, 1 Jul. 2014.
- [79] BUDZYŃSKA, A. et al. Antibiofilm activity of selected plant essential oils and their major components. **Polish Journal of Microbiology**, v. 60, n. 1, p. 35–41, 2011.
- [80] RILEY, T. V.; CARSON, C. F.; HAMMER, K. A. Melaleuca alternifolia (Tea Tree) Oil: a Review of Antimicrobial and Other Medicinal Properties. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 19, n. 1, p. 50–62, 2006.
- [81] NEPOMUCENO, N. C. et al. Antimicrobial activity of PLA/PEG nanofibers containing terpinen-4-ol against *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 6, p. 1–9, 2018.
- [82] TSAO, N. et al. Inhibition of group a streptococcal infection by Melaleuca alternifolia (tea tree) oil concentrate in the murine model. **Journal of Applied Microbiology**, v. 108, n. 3, p. 936–944, 2010.
- [83] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 23317. “**Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials,**” 2017.
- [84] E407-07, A. S. **Standard practice for microetching metals and alloys** (A. I. W. Conshohocken, Ed.), 2007.
- [85] MÉNDEZ, C. M. et al. Electrochemical behavior of Sn-Zn alloys with different grain structures in chloride-containing solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.
- [86] ZHAO, G. et al. Solder characteristics of a rapidly solidified Sn-9Zn-0.1Cr alloy and mechanical properties of Cu/Solder/Cu Joints. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, n. 8, p. 2100–2106, 2012.
- [87] BEST, S. M. et al. Bioceramics: Past, present and for the future. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1319–1327, 2008.
- [88] HUANG, H. Z. et al. Effects of Zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on Cu and on the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 19, n. 4, p. 251–257, 2006.

- [89] DAS, S. K. et al. Influence of small amount of Al and Cu on the microstructure, microhardness and tensile properties of Sn-9Zn binary eutectic solder alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1–2, p. 167–172, 2009.
- [90] KAMAL, M.; GOUDA, E. S. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloys. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 8, p. 736–740, 2006.
- [91] MEVLÜT, Ş.; KARAKURT, F. The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn-Zn eutectic alloy. v. 545, n. May, p. 48–54, 2018.
- [92] WEI, X.; LI, Y.; HUANG, H. Effects of Sulfur on the Properties of Sn-9Zn as Lead-Free Solder. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 2, p. 1067–1071, 2017.
- [93] NAZERI, M. F. M.; ISMAIL, A. B.; MOHAMAD, A. A. Effect of polarizations on Sn-Zn solders alloys in alkaline electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 606, p. 278–287, 2014.
- [94] SURESHBABU, S. et al. Biomimetic deposition of hydroxyapatite on titanium with help of sol-gel grown calcium pyrophosphate prelayer. **Materials Research Innovations**, v. 15, n. 3, p. 178–184, 2011.
- [95] CRISTINA, E.; ALEXANDRE, S.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. **Revista Dental Press Periodontia Implantologia**, v. 1, n. 3, p. 39–50, 2007.
- [96] VIEIRA, J. DE O. Recobrimento biomimético de HA dopado com Ag sobre superfície de Ticp . p. 79. Tese: Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [97] WEI, Z. et al. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 5, p. 1047–1057, 2012.
- [98] CAVALCANTE, M. P.; RODRIGUES, E. J. R. Avaliação da cristalinidade de blendas de polihidróxibutirato e policaprolactona. v. 1, 2015.
- [99] SILVERSTEIN ROBERT M E BASSLER, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Publicações da ACS. v. 39, 2000.
- [100] KOODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; MARKIEWICZ, E.; JESIONOWSKI, T. Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- [101] MORCILLO-BOLAÑOS, Y. D. et al. Polyurethane flexible foam recycling via glycolysis using Zn/Sn/Al hydrotalcites as heterogeneous catalyst. **Revista Facultad de Ingenieria**, n. 87, p. 77–85, 2018.
- [102] SCIPIONI, R. et al. Preparation and characterization of nanocomposite polymer membranes containing functionalized SnO<sub>2</sub> additives. **Membranes**, v. 4, n. 1, p. 123–142, 2014.
- [103] ABD-EL-AZIZ, A. S. et al. **Inorganic and organometallic macromolecules: Design and applications**. [s.l.] Springer, 2008.
- [104] CATAURO, M.; PAPAIE, F.; BOLLINO, F. Characterization and biological

properties of TiO<sub>2</sub>/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating for surface modification of titanium implants. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 415, p. 9–15, 2015.

[105] KHANRA, A. K. et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-HAP composites. **Bulletin of Materials Science**, v. 33, n. 1, p. 43–47, 2010.

[106] POPOV, B. N. Chapter 5 - Basics of Corrosion Measurements. In: POPOV, B. N. B. T.-C. E. (Ed.). . Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 181–237.

[107] ELIAZ NOAM E GILEADI, E. **Eletroquímica Física: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Wiley, 2018.

[108] MACEDO SILVA, E. DE et al. Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing. **Materials Science and Engineering A**, v. 516, n. 1–2, p. 126–130, 2009.

[109] HOU, L. et al. Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and hemolysis of as-extruded biodegradable Mg-Sn-Zn alloy. **AIP Conference Proceedings**, v. 1727, n. April 2016, 2016.