

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS

LUIS GUSTAVO CORDIOLLI RUSSI

**LIGAS DO SISTEMA Sn-Zn OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA**

Poços de Caldas/MG

2018

LUIS GUSTAVO CORDIOLLI RUSSI

**LIGAS DO SISTEMA Sn-Zn OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA**

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

Orientadora: Dra. Neide Aparecida Mariano.

Co-orientador: Dr. Alfeu Saraiva Ramos.

Poços de Caldas/MG

2018

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

R969I Russi, Luis Gustavo Cordioli.

Ligas do sistema Sn-Zn obtidas por solidificação rápida / Luis
Gustavo Cordioli Russi. -- Poços de Caldas/MG, 2018.
112 f. –

Orientador(a): Neide Aparecida Mariano.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Metais - Processos de solidificação rápida. 2. Ligas estanho-
zinc. 3. Materiais biomédicos. 4. Corrosão. I. Mariano, Neide
Aparecida. II. Título.

CDD – 620.11

LUIS GUSTAVO CORDIOLLI RUSSI

**LIGAS DO SISTEMA Sn-Zn OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

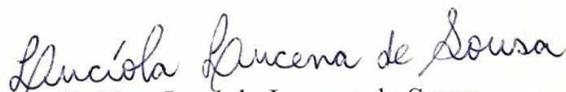
Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 22 de fevereiro de 2018.



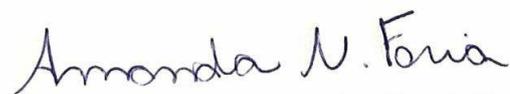
Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Profa. Dra. Lucíola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Profa. Dra. Amanda Natalina de Faria

Instituição: Centro Universitário de Itajubá – FEPI

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo dado durante meu desenvolvimento humano e social, além do aporte necessário para terminar a pesquisa.

Ao meu irmão, pelo incentivo e ajuda na caminhada acadêmica e profissional.

À minha namorada, Stephanie pela paciência e motivação para conclusão deste trabalho.

À minha orientadora Profa. Dra. Neide Ap. Mariano, pela amizade, conhecimentos, ideias e apoio durante todo o período do curso.

Ao Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos, pelas ideias e auxílio nas atividades e amizade desenvolvida.

À Dra. Lucíola Lucena de Sousa pela grande ajuda laboratorial e incentivo durante os trabalhos desenvolvidos.

À Dra. Maria do Socorro pela ajuda na realização e análise dos ensaios bacteriológicos.

À Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos, pelas ideias e auxílio durante os recobrimentos poliméricos.

Ao grupo de materiais metálicos na UNIFAL - *Campus* Poços de Caldas, pela ajuda e trabalhos em equipe desenvolvidos.

Ao Laboratório de metais amorfos e nanocristalinos, ao DEMa e técnicos da UFSCar e ao Prof. Dr. Piter Gargarella, pela ajuda e disponibilização do *melt spinning* para conformação das fitas.

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

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

À UNIFAL, CAPES, FAPEMIG, FAPESP E CNPq pelo aporte educacional e financeiro.

Àqueles que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista.

O Conhecimento serve para encantar as
pessoas, não para humilhá-las.

(CORTELLA, M. S.)

RESUMO

O crescente aumento no número de implantes e intervenções médicas que fazem uso de biomateriais vem crescendo paralelamente ao aumento da expectativa de vida da população. Deste modo, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de biomateriais e suas aplicações vêm ganhando grandes proporções. O uso de ligas que apresentam propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência mecânica, semelhantes aos ossos humanos vêm se tornando cada vez mais recorrente. Neste trabalho, empregou-se ligas de estanho, do sistema Sn-Zn e a técnica de resfriamento rápido *melt spinning* para conformação de fitas para analisar seu comportamento perante condições simuladas ao ambiente corpóreo, através de solução corpórea simulada (*SBF*), em temperatura e pH semelhantes ao plasma sanguíneo. A caracterização microestrutural revelou que houve um refinamento na microestrutura das fitas comparadas ao método de resfriamento convencional. A análise por calorimetria exploratória diferencial revelou que houve diminuição nas temperaturas de líquido para as fitas, demonstrando a influência do resfriamento rápido sobre as fitas. O aumento na concentração de zinco aumenta a microdureza das fitas. O recobrimento com policaprolactona (PCL) foi realizado para verificar a adesão deste sobre o substrato metálico, auxiliando nas propriedades de biocompatibilidade, ou mesmo liberação controlada de fármacos. Também foi incorporado nanopartículas de prata (NPAg) no recobrimento com PCL, para agir como agente antimicrobiológico. Através dos ensaios de corrosão observou-se que o aumento da concentração de zinco, diminui a resistência à corrosão em meio com concentração 1,5 *SBF*. O recobrimento PCL 1% não interfere nos parâmetros eletroquímicos e a presença de NPAg no recobrimento promove maior atividade corrosiva no material. Os ensaios de bioatividade demonstraram a formação de apatitas sobre a superfície de todas as condições das fitas estudadas (Sn, Sn1Zn, Sn3Zn, sem recobrimento, com recobrimento PCL 1% e com recobrimento PCL 1% e incorporação de NPAg). Os ensaios microbiológicos não apresentaram formação de halos inibitórios.

Palavras-chave: Solidificação Rápida. Ligas Sn-Zn. Biomateriais. Corrosão.

ABSTRACT

The increase in the number of implants and medical interventions that make use of biomaterials has been growing in parallel with the increase in life expectancy of the population. Thus, as related research to the development of biomaterials and their applications has taken on a large scale. The use of alloys that describe mechanical properties, such as modulus of elasticity and mechanical strength, similar to human bones are becoming more and recurrent. In this work, the tin alloys, the Sn-Zn system, and a fast melt spinning cooling technique were used to conform ribbons to analyze their behavior against the simulated conditions in the body environment, through simulated body solution (SBF), in temperature and pH similar to the blood plasma. The microstructural characterization showed that there was a refinement in the microstructure of the ribbons compared to the conventional cooling method. The differential scanning calorimetry analysis shows that there was a decrease in the liquidus temperature of the ribbons, showing the influence of the fast cooling over the ribbons. The increasing of zinc concentration increases the microhardness of the ribbons. The polycaprolactone (PCL) coating was done to verify the adhesion over the metallic substrate, assisting in the biocompatibility properties, moreover the drug control release. In addition, silver nanoparticles (NPAg) were incorporated over the PCL, to act as antimicrobial agent. Through the corrosion tests, was observed that the increase of zinc concentration, decrease the corrosion resistance in 1.5 SBF environment. The PCL 1% coating does not interfere in the electrochemical parameters and the NPAg presence, promote higher corrosion activity in the material. The bioactivity tests showed the apatites formation over all the ribbons surfaces studied (Sn, S1Zn, Sn3Zn, without coating, with coating PCL 1%, and with PCL 1% coating and NPAg incorporation). The antimicrobial tests did not showed any formation of inhibition halos.

Keywords: Rapid Solidification. Sn-Zn alloys. Biomaterials. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Exemplos de biomateriais metálicos: (a) hastes de Ti; (b) e (c) malhas de Ti.	20
Figura 2	– Digrama do sistema Sn-Zn.	22
Figura 3	– Ilustração esquemática técnicas melt spinning: (a) FFMS; (b) CBMS.	26
Figura 4	– Composição atômica PCL.	27
Figura 5	– Esquema de uma célula eletroquímica.	29
Figura 6	– Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic), assumindo valor nulo de corrente (ie) no potencial de equilíbrio (Ee).	33
Figura 7	– Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) em função da densidade de corrente em escala logarítmica.	33
Figura 8	– Fluxograma de métodos realizados no trabalho.	39
Figura 9	– Equipamento utilizado melt spinning. (a) Vista geral; (b) Em detalhes.	41
Figura 10	– Espectro de absorbância no infravermelho de NPAg.	42
Figura 11	– Aparato ensaios de corrosão: (a) Potenciostato; (b) célula eletroquímica; (c) eletrodo de trabalho.	45
Figura 12	– Aspectos visuais dos materiais na condição bruta de solidificação: (a) Sn; (b) Sn-1Zn (% em peso).	50
Figura 13	– Aspectos visuais das fitas obtidas por melt spinning. (a) Faces Brilhantes; (b) Faces Opacas.	51
Figura 14	– Espessuras das fitas obtidas por MEV: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn.	52
Figura 15	– Aspectos microscópicos das fitas obtidas por melt spinning: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn; (1) Face Brilhante; (2) Face Opaco.	53
Figura 16	– Aspectos micrográficos de amostras polidas na condição bruta de solidificação, obtidas por microscopia ótica: (a) estanho puro; (b) liga Sn1Zn; (1) Corte longitudinal; (2) Corte transversal.	54
Figura 17	– Micrografia obtida através de ataque químico: (a) Sn bruta de solidificação; (b) liga-Sn1Zn bruta de solidificação; (1) corte longitudinal; (2) corte transversal.	55
Figura 18	– Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta de solidificação: (a) Sn; (b) Sn1Zn; (1) Corte longitudinal; (2) Corte transversal.	56
Figura 19	– Microscopia eletrônica de varredura das fitas: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn; (1) Face Brilhante; (2) Face Opaco.	57
Figura 20	– Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn: (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).	58
Figura 21	– Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn1Zn: (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).	59

Figura 22	– Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn3Zn (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).....	60
Figura 23	– Micrografia das fitas – destaque para a região varrida no line-scan: (a) Fita-Sn1Zn; (b) Fita-Sn3Zn. (Legenda: Vermelho – Sn; Azul – Zn).	61
Figura 24	– Micrografia obtida por MEV (1); com análise por EDS (2) em amostras com recobrimento de PCL: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn. ...	62
Figura 25	– Micrografia obtida por MEV (1) com análise EDS (2) em amostras com recobrimento de PCL e incorporação de NPAg: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn3Zn; (c) Filme-PCL.	64
Figura 26	– Difratoogramas de raios-X amostras brutas de solidificação: (a) Sn; (b) Sn1Zn.	65
Figura 27	– Difratoogramas de raios X para as fitas obtidas por melt spinning: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn.	66
Figura 28	– Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as amostras: (a) curva de aquecimento; (b) curva de resfriamento.	67
Figura 29	– Curvas de OCP para as fitas e filme PCL 1%, em meio 1,5 SBF, temperatura de 36,5°C e pH 7,4.	70
Figura 30	– Parâmetros obtidos a partir da curva de polarização anódica linear para Fita-Sn.	71
Figura 31	– Curvas de Polarização anódica linear para as fitas e filme PCL 1%, em meio 1,5 SBF, na temperatura de 36,5° e pH 7,4: (a) Fitas- Sn; (b) Fitas-Sn1Zn; (c) Fitas-Sn3Zn.	72
Figura 32	– Ensaio de corrosão por imersão em 1,5 SBF, a 36,5°C pH 7,4.	76
Figura 33	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	77
Figura 34	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn, ensaio de bioatividade.	79
Figura 35	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	80
Figura 36	– Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn+PCL, ensaio de bioatividade.	81
Figura 37	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn+PCL+ NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	82
Figura 38	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade.	83
Figura 39	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	85
Figura 40	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn1Zn, ensaio de bioatividade.	86
Figura 41	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	87
Figura 42	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn1Zn+PCL, ensaio de bioatividade.	88

Figura 43	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	89
Figura 44	– Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade.	90
Figura 45	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	91
Figura 46	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn3Zn, ensaio de bioatividade.	92
Figura 47	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	93
Figura 48	– Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn3Zn+PCL, ensaio de bioatividade.	94
Figura 49	– Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn+PCL+NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.	95
Figura 50	– Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn3Zn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade.	96
Figura 51	– Ensaio antimicrobiológico: (a) Fitas sem recobrimento; (b) Fitas com Recobrimento PCL; (c) e (d) Fitas com recobrimento PCL e incorporação de NPAg.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Relação de razão atômica Ca/P das fases de apatitas.	36
Tabela 2	–	Bandas de absorção no espectro infravermelho para grupos funcionais da apatita.	44
Tabela 3	–	Concentrações iônicas da solução <i>SBF</i> (mmol.dm ⁻³).	47
Tabela 4	–	Quantidade de reagentes utilizados para solução <i>SBF</i>	48
Tabela 5	–	Características das fitas produzidas.	51
Tabela 6	–	Microanálise para as fitas de Sn, Sn1Zn e Sn3Zn obtidas por <i>EDS</i>	61
Tabela 7	–	Microanálise para as fitas de Sn, Sn1Zn e Sn3Zn, com recobrimento de PCL obtidas por <i>EDS</i>	63
Tabela 8	–	Microanálise por <i>EDS</i> para as fitas de Sn, Sn3Zn com recobrimento de PCL e filme PCL com incorporação de NPAg.	63
Tabela 9	–	Resultados obtidos por DSC para temperatura de fusão das amostras.	67
Tabela 10	–	Resultados obtidos de microdureza Vickers (HV).	68
Tabela 11	–	Parâmetros eletroquímicos para as fitas em meio 1,5 <i>SBF</i>	73
Tabela 12	–	Taxa de corrosão por imersão.	76
Tabela 13	–	Microanálise semi quantitativa por <i>EDS</i> para fitas de Sn (%wt = % peso; %at = % atômica).	84
Tabela 14	–	Microanálise semi quantitativa por <i>EDS</i> para fitas de Sn1Zn (%wt = % peso; %at = % atômica).	90
Tabela 15	–	Microanálise semi quantitativa por <i>EDS</i> para fitas de Sn3Zn (%wt = % peso; %at = % atômica).	96
Tabela 16	–	Relação de amostras no ensaio microbiológico.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS	–	Bruta de solidificação
DRX	–	Difração de raios X
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
E_{corr}	–	Potencial de corrosão
ECS	–	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	–	Espectroscopia de energia dispersiva
E_{pite}	–	Potencial de pite
FDA	–	<i>Food and drug administration</i>
FTIR	–	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa
GPC	–	<i>Gel permeation chromatography</i>
HA	–	Hidroxiapatita
HV	–	<i>Hardness Vickers</i>
I_{corr}	–	Densidade de corrente de corrosão
I_{pass}	–	Densidade de corrente de passivação
ISO	–	<i>International Organization for Standardization</i>
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
MO	–	Microscopia ótica
NACE	–	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NPAg	–	Nanopartículas de prata
OCP	–	Potencial de circuito aberto
PA	–	Padrão analítico
PBS	–	Solução tampão de fosfato
PCL	–	Policaprolactona
pH	–	potencial Hidrogeniônico
RPS	–	Ressonância dos plasmons de superfície
SBF	–	<i>Simulated Body Fluid</i> – Fluido corpóreo simulado
T_L	–	Temperatura de líquido
T_s	–	Temperatura de sólido
UNIFAL	–	Universidade Federal de Alfenas

LISTA DE SÍMBOLOS

%	–	Porcentagem
°C	–	Graus Celsius
µm	–	Micrômetro
Ag	–	Prata
C	–	Carbono
Ca	–	Cálcio
Cl	–	Cloro
cm	–	Centímetro
Cu	–	Cobre
Da	–	Dalton
g	–	Gramma
G	–	Giga
K	–	Kelvin
m/v	–	Massa/volume
Mg	–	Magnésio
N	–	Newton
Na	–	Sódio
O	–	Oxigênio
P	–	Fósforo
Pa	–	Pascal
Sn	–	Estanho
t	–	Tempo
T	–	Temperatura
u	–	Unidade de massa
v/v	–	Volume/volume
Zn	–	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	BIOMATERIAIS	18
3.2	ESTANHO E LIGAS Sn-Zn	20
3.3	SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA	24
3.4	RESFRIAMENTO VIA <i>MELT SPINNING</i>	25
3.5	RECOBRIMENTO COM POLICAPROLACTONA	27
3.6	NANOPARTÍCULAS DE PRATA	27
3.7	CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS	28
3.7.1	Formas de corrosão	31
3.7.2	Polarização	31
3.7.3	Imersão	35
3.8	BIOATIVIDADE	35
3.8.1	Apatitas e hidroxiapatita	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS	39
4.2	FLUXOGRAMA	39
4.3	ELABORAÇÃO DAS LIGAS	40
4.4	RECOBRIMENTO COM PCL	41
4.5	NANOPARTÍCULAS DE PRATA	41
4.6	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	42
4.6.1	Microscopia ótica	42
4.6.2	Microscopia eletrônica de varredura	43
4.6.3	Difração de raios X	43
4.6.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	43
4.7	ANÁLISE TÉRMICA	44
4.7.1	Calorimetria exploratória diferencial	44
4.8	MICRODUREZA	44
4.9	CORROSÃO	45
4.9.1	Ensaio de polarização potenciodinâmica e circuito aberto	45

4.9.2	Corrosão por imersão	46
4.10	ENSAIO DE BIOATIVIDADE	46
4.11	SOLUÇÃO DE FLUIDO CORPÓREO SIMULADO	47
4.12	ENSAIO MICROBIOLÓGICO	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL.....	50
5.1.1	Microscopia ótica e eletrônica de varredura	50
5.1.2	Difração de raios X	65
5.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	66
5.3	MICRODUREZA	68
5.4	CORROSÃO	69
5.4.1	Potencial de circuito aberto	69
5.4.2	Curvas de polarização anódica linear.....	71
5.4.3	Por imersão	75
5.5	ENSAIO DE BIOATIVIDADE	76
5.6	ENSAIO MICROBIOLÓGICO	97
6	CONCLUSÕES	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
	REFERÊNCIAS	103
	APENDICE A – Produção bibliográfica: trabalhos em Congressos na área	112

1 INTRODUÇÃO

O aumento do uso de materiais para as áreas clínicas, vêm sendo construído juntamente com o aumento das pesquisas neste campo. Biomaterial é o termo que se designa ao material, sintético ou não, utilizado para reparar ou substituir algum órgão ou função do corpo humano, sendo ainda aplicado a este grupo, os materiais de diagnósticos, instrumentação cirúrgica e com funções terapêuticas. Podem ser do tipo metálico, cerâmico, polimérico ou compósito, o qual recebe dois ou mais tipos de materiais [1,2].

Os materiais metálicos são frequentemente utilizados como implantes, devido ao longo tempo já utilizado com material para essa finalidade e, devido suas características superficiais que contribuem para a interação com o hospedeiro, possibilitando a substituição, reforço ou estabilização de tecidos que sofram constantes exigências mecânicas. Dentre os tipos de biomateriais metálicos, destacam-se as malhas empregadas em reconstituição facial, auxílio em enxertos ou mesmo em recobrimentos teciduais provenientes de deformações permanentes decorrentes de trauma [2]. Deste modo, faz-se necessário estudos relacionando ligas metálicas à aplicação em áreas médicas, uma vez que devido ao aumento da expectativa de vida da população, cresceu o número de cirurgias ortopédicas e odontológicas, bem como evoluíram as técnicas empregadas, aumentando o uso de próteses reparadoras, a fim de criar alternativas quanto aos tipos de materiais e suas respostas biológicas perante o hospedeiro [3].

O estanho (Sn) é atualmente utilizado em estudos de ligas para biomateriais, com a finalidade de contribuir em propriedades de corrosão, principalmente em ligas de titânio. A principal função do elemento zinco (Zn) para esta aplicação é a capacidade antimicrobiana apresentada por este elemento, o que contribui na recuperação da região implantada [4,5].

O polímero policaprolactona é um biomaterial biorreabsorvível utilizado para situações temporárias de implantes ou como sítio liberador controlado de fármacos, o que contribui localmente para a recuperação cirúrgica do indivíduo [6].

Para tanto, o presente trabalho teve como finalidade a conformação de ligas do sistema Sn-Zn com o intuito de empregá-las como biomateriais. O processamento da liga utilizou-se de uma técnica de resfriamento rápido de metais, denominada *melt spinning*, que através da alta taxa de resfriamento, torna sua microestrutura refinada, a fim de contribuir com propriedades que se assemelham às características mecânicas dos tecidos humanos.

Com os resultados deste trabalho, poderá ser criada uma alternativa de biomaterial compósito, com matriz metálica, devido a interação com o polímero policaprolactona (PCL),

e ainda a incorporação de nanopartículas de prata (NPAg), contribuindo à comunidade científica com novos estudos a partir de ligas de estanho para a finalidade médica com liberação controlada de fármacos, bem como para a população em geral, que poderá usufruir dos benefícios que poderão surgir, devido as características e redução de custos que estes materiais possam trazer.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Realizar a conformação de fitas de Sn e de ligas de Sn-1Zn e Sn-3Zn (% em peso) através do método de resfriamento rápido por *melt spinning*, recobrir com PCL, e incorporar NPAg. Caracterizar para aplicação como biomateriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar as características microestruturais e de microdureza das fitas conformadas através de *melt spinning* e das ligas obtidas via fusão em forno à arco.
- b) Realizar análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) para avaliar a variação no ponto de fusão das fitas.
- c) Realizar recobrimento com PCL, para avaliar a camada depositada, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (*EDS*).
- d) Realizar a incorporação de NPAg nas fitas com recobrimento PCL, avaliando sua incorporação através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (*EDS*).
- e) Realizar ensaios de corrosão por polarização e imersão, em meio de fluido corpóreo, nas amostras das fitas sem recobrimento; com recobrimento de PCL; e com recobrimento de PCL e incorporação de NPAg.
- f) Realizar ensaios de bioatividade para avaliar a deposição e crescimento de apatitas sobre o material, nas amostras das fitas produzidas.
- g) Realizar ensaios microbiológicos para avaliar a inibição do crescimento bacteriológico nas amostras das fitas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMATERIAIS

De acordo com o Instituto de Saúde Nacional Americano (*American National Institute of Health*), o termo biomaterial refere-se a qualquer substância, sintética ou não, que possa ser utilizado por um período de tempo, para aumentar ou reparar, parcial ou totalmente, quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano, com o objetivo de manter e/ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo [1-3].

Neste sentido, ainda, o biomaterial classifica-se como qualquer material que terá contato com fluidos biológicos, seja para aplicações diagnósticas, cirúrgicas ou terapêuticas. Logo, para que seja classificado como biomaterial, devem apresentar características de biocompatibilidade, isto é, espera-se um material a partir de elementos não-tóxicos para evitar quadros infecciosos ou alérgicos ao corpo humano [2,3].

Assume-se, também, como material biocompatível aquele que apresenta uma baixa citotoxicidade, isto é, a capacidade do material em induzir a célula ou tecido à degeneração, ou mesmo a formação de câncer (carcinogenicidade) ou variação genética (mutagenicidade), a respostas imunológicas (pirogenicidade e alergenicidade) ou coagulação sanguínea (trombogenicidade). Concomitantemente, apresentar biofuncionalidade, isto é, que contribua com a função desejada, trazendo as características físicas próximas ao tecido ou órgão substituído [2-10].

Os materiais utilizados como implantes recebem uma classificação de acordo com a sua interação fisiológica ao meio implantado: os classificados como bioativo, apresentam a osseointegração, isto é, a formação de ligações químicas entre o dispositivo e o tecido ósseo, sem a formação de invólucro fibroso, devido ao reconhecimento por parte do sistema biológico dos sítios polianiônicos similares aos de polissacarídeos regulatórios ou sítios para clivagem enzimática envolvidos na migração celular [10-13].

Os materiais bioinertes não apresentam reações químicas entre o tecido e o implante, por já ter ocorrido reações com outras substâncias antes da aplicação ao meio biológico, no

entanto, há a formação de um invólucro fibroso mínimo que o isolam do organismo e uma fina camada de proteoglicanos (proteínas intercelulares) na interface implante-osso [10-13].

Os materiais bioabsorvíveis são degenerados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo tempo de contato com o hospedeiro, com grande aplicabilidade em situações onde o implante é temporário, evitando novas intervenções cirúrgicas; os biotoleráveis há a formação de um invólucro por parte do organismo devido a reação adversa mínima de rejeição, perante aos elementos constituintes do biomaterial [10-13].

De acordo com a aplicação médica, o material metálico deve apresentar algumas características que contribuam com a vida útil dentro do corpo hospedeiro e assim, evite novas intervenções cirúrgicas.

Desse modo, espera-se excelente biocompatibilidade, alta resistência à corrosão, propriedades mecânicas aceitáveis, resistência ao desgaste e osseointegração. Para implantes ortopédicos (Figura 1a) torna-se necessário que o metal de implante tenha um módulo de elasticidade próximo ao do osso, 3 a 20 GPa, para então evitar que haja sobrecarga no implante e o osso não receba estímulo adequado necessário para manter sua massa, conduzindo ao fenômeno de remodelação óssea proximal adaptativa (conhecida como *stress-shielding*), com redução da densidade óssea e afrouxamento do implante [13,14].

O emprego de malhas metálicas (Figura 1b e 1c) para reconstituições faciais tem se tornado uma rota utilizada para reconstrução de deformações e traumas nos seres humanos. Este tipo de material recebe a classificação de aloplásticos, que devido a sua variedade de tamanhos e formas, bem como o seu menor tempo de intervenção cirúrgica, contribui para diminuir a morbidade do local enxertado, além de apresentar espessuras próximas a 0,04 mm [15,16]. Desse modo, malhas metálicas vêm sendo empregadas, principalmente, em fraturas do tipo afundamento orbital (*blow-out*), isto é, onde ocorre um colapso do assoalho ou da parede medial da órbita [9,11,12].

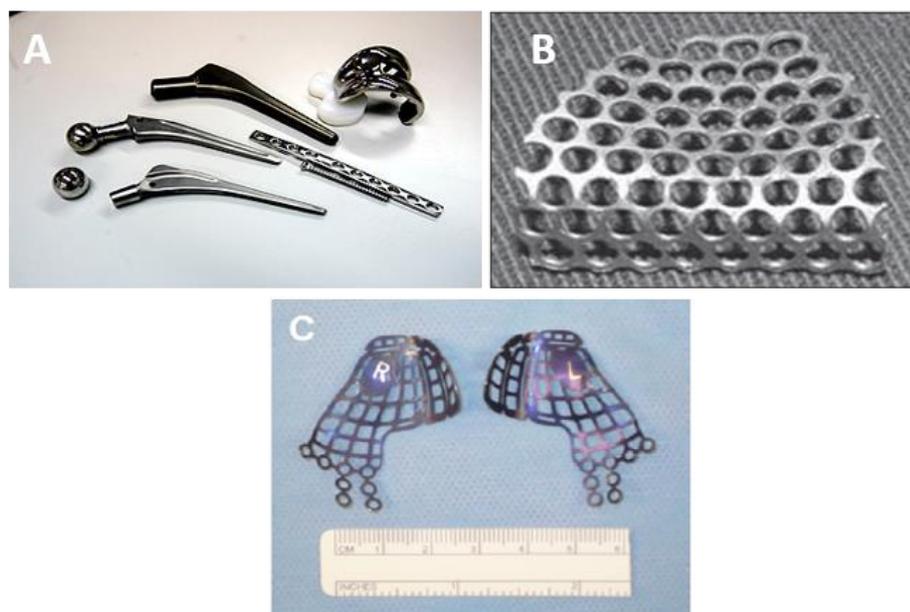


Figura 1 - Exemplos de biomateriais metálicos: (a) hastes de Ti; (b) e (c) malhas de Ti.

Fonte: Adaptado de (a) CHEN; THOUAS (2014); (b) PINTO et al. (2007); (c) POTTER et al. (2012).

Os biomateriais metálicos obtidos a partir da amorfização de suas ligas, não apresentam ordem atômica a longo alcance e são privados de deslizamentos cristalinos usuais em deformações plásticas, possuindo maior resistência ao escoamento, menor módulo de Young, maior resistência à corrosão e à fadiga comparados aos materiais obtidos por rotas convencionais de resfriamento [4,13].

3.2 ESTANHO E LIGAS Sn-Zn

O Sn é um elemento químico metálico, com número atômico 50, massa atômica 118,7u com massa específica de $7,17 \text{ g/cm}^3$ para a fase beta (β) a 20°C . Possui um módulo de elasticidade de 41,6 a 44,3 GPa, com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado [17].

O uso do Sn, de maneira geral, é associado a recobrimentos de embalagens de outras peças metálicas, geralmente aços, para garantir integridade dos produtos nelas contidas. As chamadas folhas de flandres são usadas como recobrimento em embalagens de alimentos,

bebidas, produtos químicos, farmacológicos, baterias, brinquedos entre outros, devido a suas propriedades de resistência à corrosão [17,18].

O elemento Zn, apresenta número atômico 30, massa atômica de 65,4u, com massa específica 7,14 g/cm³ a 20°C, possui módulo de elasticidade de 104,5 GPa e estrutura cristalina hexagonal [17-19].

O Zn está presente em mais de 300 enzimas presentes no corpo humano, desenvolvendo funções catalíticas, participando em suas estruturas e atuando em várias funções metabólicas [20,21].

Além de sua importância na saúde, o zinco também é aplicado no auxílio de tratamento de doenças, sendo ministrado via oral para tratamento de úlceras e uso tópico para auxílio em cicatrizações, pois nestas, durante intervenções cirúrgicas há declínio dos teores de zinco no sangue e no tecido, contribuindo negativamente para cicatrização das lesões. O zinco é indispensável para a cicatrização devido a estabilização das membranas celulares para regeneração da pele proporcionadas por ele [22-23].

Além de contribuições na cicatrização, o zinco apresenta propriedades antimicrobianas, minimizando a proliferação de agentes patogênicos na região das lesões [24,25].

Ligas do tipo Sn-Zn são amplamente utilizadas na indústria devido a certas propriedades, tais como resistência à corrosão, resistência ao desgaste e alta soldabilidade. Usado para substituir soldas à base de chumbo devido a temperaturas similares de fusão, aproximadamente 200°C.

Deste modo, ligas com 8-9 (% em peso) em Zn são geralmente utilizadas, por terem um ponto eutético, no qual a temperatura de fusão é menor comparada a outras composições do sistema, conforme mostra a Figura 2. Essas ligas também podem ser empregadas como revestimento para proteção contra a corrosão em materiais metálicos ferrosos, devido a não-toxicidade, comparada a elementos como cádmio e níquel, utilizados anteriormente [26,27].

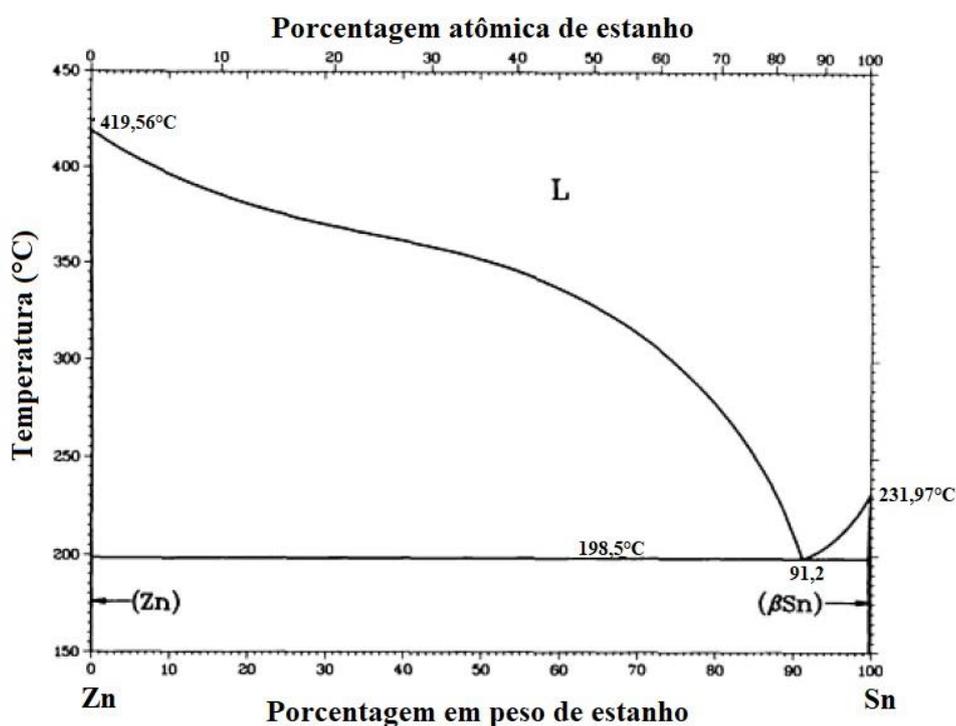


Figura 2 - Diagrama do sistema Sn-Zn.

Fonte: Adaptado de BAKER (1992).

Diversos estudos reportam o uso de estanho e ligas Sn-Zn para compor ligas utilizadas como biomateriais, devido às propriedades corrosivas serem favoráveis às condições apresentadas em fluidos corpóreos e pelas características antimicrobianas atribuídas ao zinco [29-32].

Wu et al. (2015), utilizaram Sn na composição da liga de $(Ti_{60}Zn_{10}Ta_{15}Si_{15})_{100-x}Sn_x$ ($x=0,4,8,12$ at.%) para biomaterial, processada pelo método *melt spinning*, observaram que com o aumento da concentração de Sn (0 - 8 at.%) nas fitas, promoveu uma melhora nos resultados de resistência à corrosão em meio PBS (solução tampão de fosfato), devido a diminuição da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e da densidade de corrente de passivação (I_{pass}) [29].

Tsao (2015) mostrou os efeitos do estanho na microestrutura e resistência a corrosão da liga Ti_7Cu_xSn ($x = 0-5\%$ peso) destinadas a biomateriais. A microestrutura da liga apresentou um refinamento, aumentando a fração volumétrica da fase Ti_2Cu . Em testes de corrosão em solução de 0,9% peso de NaCl a 25°C, a adição de Sn em 5% contribuiu para um aumento na

resistência a corrosão da liga, havendo um ligeiro decréscimo na densidade de corrente (I_{corr}) e na densidade de corrente de passivação (I_{pass}) [30].

Wang et al. (2013) demonstrou que com o aumento da concentração de Sn na liga Ti-35Nb-xSn/15hidroxiapatita ($x=2,5; 5; 10\%$ em peso) houve um decréscimo da microdureza e da densidade relativa do material. O teor de Sn afeta a polarização anódica do material na solução Hank, a qual é composta de NaCl, glucose, NaHCO_3 , KCl, CaCl_2 , MgCl, KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , MgSO_4 , o qual simula a solução corpórea a pH de 7,4, com baixa densidade de corrente de corrosão e com região de passivação maior, comprovando que o compósito apresenta uma boa resistência a corrosão. Com o aumento na concentração de Sn, houve um melhor crescimento e espalhamento na superfície do material de células osteoblastos MC-3T3, que são linhagens celulares osteoblásticas de camundongos, demonstrando que a viabilidade do cultivo de células é 0,4 vezes maior que no Ti c.p. (como produzido) [31].

Zhang et al. (2012), apresentou que o uso de Sn e estrôncio (Sr) em liga de Mg-Zr-Ca, aplicado como biomaterial, tem sua microestrutura e resistência à corrosão alteradas. Há a formação de Mg_2Sn dentro dos grãos e Sr ao longo dos contornos de grãos. Testes de imersão e eletroquímicos em *SBF* demonstraram que a taxa de corrosão e densidade de corrente de corrosão diminuiu, aumentando a resistência à corrosão da liga de magnésio [32].

Zhou (2014) mostrou que a liga binária de Zn-2,5Sn aumenta a resistência a corrosão, devido a diminuição da densidade de corrente de corrosão, porém diminui o potencial de pite, o que, comparado com a liga Zn-2,5Nb, este potencial é melhorado. Não houve efeito citotóxico significativo nas células fibroblastos e osteoblastos, apresentando boa citocompatibilidade *in vitro*. A susceptibilidade magnética é menor, comparado a ligas de Co-Cr e Ti-6Al-4V, o que significa que estes sistemas binários Zn-2,5X ($x = \text{Nb}, \text{Sn}$) podem ser usados como biomateriais para implantes [33].

Méndez et al. (2016) analisou o comportamento eletroquímico em solução de 3% NaCl para ligas do sistema Sn-Zn com concentrações de 1%, 4% e 8,9% em peso de zinco. A metodologia empregada foi a polarização potenciodinâmica cíclica. Os eletrodos de trabalho foram construídos de amostras com corte longitudinal e transversal, com estrutura de grãos equiaxial (amostras retiradas do centro da peça) e colunar (retiradas das extremidades da peça) [34].

Para os dois tipos de estrutura de grãos, na seção longitudinal, apresentaram-se uma zona pseudo-passiva, isto é, a densidade de corrente atinge um ponto, simulando uma faixa passiva devido ao seu avanço. Para as seções transversais, não houve região de pseudo-passivação para a liga no eutético, devido a zona interdendrítica (rico em Zn) ser mais susceptível à corrosão localizada. Atribui-se a essa região pseudo-passiva a formação de óxidos e/ou hidróxidos supersaturado na superfície do material, atuando como uma barreira de inibição da dissolução da liga. Assim, o aumento da resistência à corrosão relaciona-se com a diminuição da concentração de Zn na liga [34].

3.3 SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA

O processo de solidificação é caracterizado como a transição do estado líquido para o estado sólido do material, do qual resulta uma menor mobilidade dos átomos dentro da estrutura, a partir da nucleação e crescimento de grãos. Para que ocorra a solidificação, deve haver uma força motriz termodinâmica que é gerada pelo excesso de energia livre no fundido resfriado abaixo da temperatura de fusão [35].

A solidificação rápida é atingida através da elevação de taxa de resfriamento, na ordem de 10^2 a 10^6 K/s, aumentando assim a força motriz termodinâmica gerada. A partir da solidificação rápida, o material pode-se solidificar em vários estados metaestáveis, devido a alteração da velocidade de nucleação e de crescimento de grãos. Com isso, pode-se haver aumento da solubilidade de metais em ligas, formação de novas fases metaestáveis, refinamento de grãos, aumento na homogeneidade da liga e, se a taxa de resfriamento for suficientemente elevada, a ponto de haver a redução da temperatura do líquido abaixo da temperatura de formação vítrea do material, haverá a formação do sólido amorfo [35,36].

De acordo com a modificação estrutural ocorrida no material através da solidificação rápida, pode haver mudanças significativas nas propriedades do metal. Se houver refinamento de grãos, espera-se maior resistência à fratura e ao impacto, aumento na ductilidade e fortalecimento “*Hall-Petch*” [37].

A partir do aumento de solubilidade de metais em liga, pode modificar as propriedades relacionadas ao aumento da formação de solução sólida, aumento na precipitação e dispersão

de elementos. Com o aumento na homogeneidade química, pode-se melhorar propriedades de resistência à corrosão/oxidação e melhorar as respostas em tratamentos térmicos. Se houver a formação de fases cristalinas metaestáveis, há melhora em propriedades físicas e mecânicas. Se houver a formação de fases amorfas, além das propriedades físicas e mecânicas, a resistência à corrosão também é melhorada [37,38].

3.4 RESFRIAMENTO VIA *MELT SPINNING*

Os estudos relacionados à solidificação rápida de metais tiveram início em 1960 com o trabalho de Duwez, Klement e Willens (1960), os quais obtiveram os primeiros vidros metálicos da liga $Au_{75}Si_{25}$, empregando a técnica *splat quenching*, a qual uma gota de metal líquido é ejetada sobre um substrato de cobre. A partir daí, desenvolveram-se novas técnicas com o aprimoramento na área de vidros metálicos [38].

O processo *melt spinning* foi desenvolvido por Strange e Pim (1908), sofrendo alterações significativas por Pond (1958), o qual tem a vantagem de produzir fitas contínuas, através da injeção do metal na superfície externa de uma roda, que através da rotação as fitas são expelidas da superfície [40-42].

Atualmente, existem duas categorias de *melt spinning*, uma onde o fluxo de metal fundido é projetado através de um orifício em meio a fluido de refrigeração (geralmente ar), conhecido como FFMS (*free-flight melt spinning*) (Figura 3a), e outro no qual o metal fundido é ejetado sobre um substrato de resfriamento de metal em rotação, o CBMS (*chill-block melt spinning*) (Figura 3b), o qual apresenta melhores resultados para produção de fitas contínuas, pois a distância que o metal fundido percorre até o substrato de resfriamento é facilmente controlada [39-44].

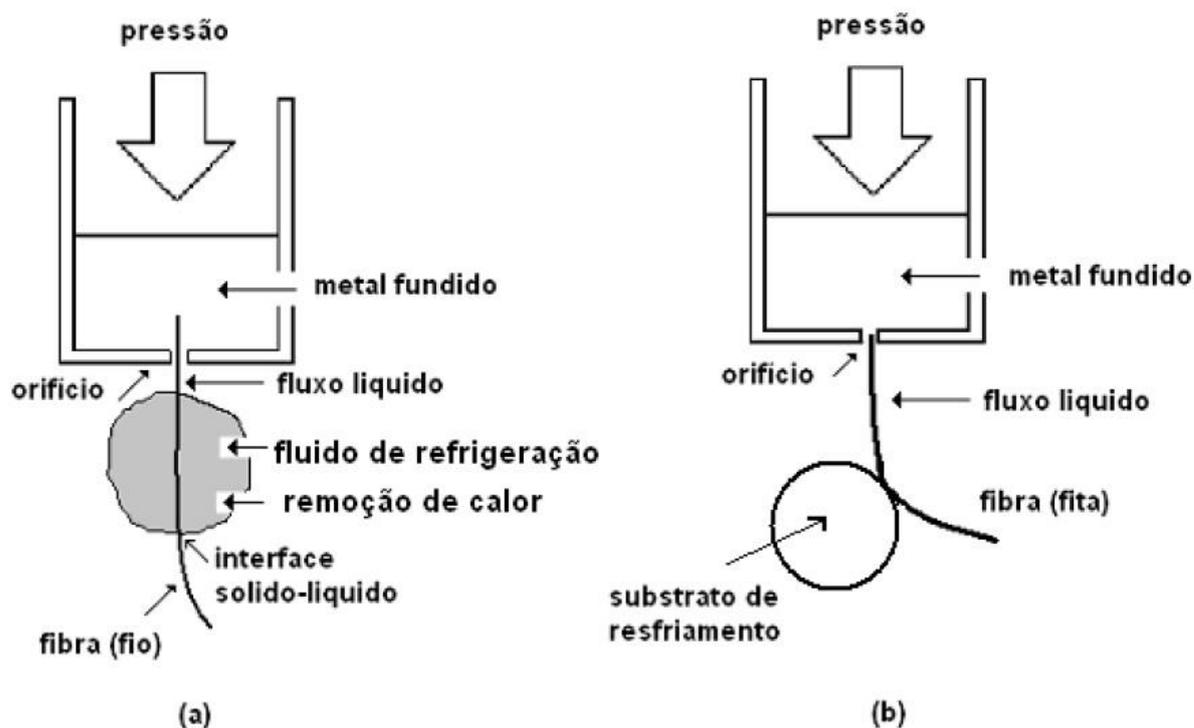


Figura 3 - Ilustração esquemática técnicas *melt spinning*: (a) FFMS; (b) CBMS.

Fonte: GONÇALVES (2006).

O processo *melt spinning* pode ser usado para obter fitas metálicas amorfas ou muito finas, com estrutura e propriedades refinadas, dando aos materiais diferentes características.

As fitas são conformadas a partir da liga fundida em cadinho de quartzo que é purgado com gás argônio para uma roda com alta rotação constituída de metais como cobre puro, liga de Cu-Be ou aço inoxidável. Os parâmetros de distância entre o cadinho e a roda, a velocidade de rotação da roda, a pressão de ejeção no cadinho, o tamanho da abertura do cadinho, o tempo de contato entre o metal fundido e a roda, são importantes e interferem nas propriedades das fitas produzidas [45-46].

De acordo com Jing, Sheng e Zhao (2013) o uso da liga Sn-9Zn obtida pelo método de resfriamento rápido *melt spinning* confere ao material um refinamento na estrutura cristalina e ainda uma fina estrutura dendrítica é formada devido a rápida ramificação da fase Sn, distribuindo, assim, a fase Zn na forma granular. Com a solidificação rápida, a molhabilidade é melhorada, bem como resistência a corrosão, aumento o potencial de corrosão de -0,965 V para -0,594 V, isto é, a resistência à corrosão é superior neste eletrólito[47].

3.5 RECOBRIMENTO COM POLICAPROLACTONA

A poli (ϵ - caprolactona) ou policaprolactona (PCL) é um polímero sintético bioreabsorvível aprovado pelo *Food and Drug Administration* (FDA), o qual tem sua degradação ocorrida por hidrólise de suas ligações ésteres, e geralmente metabolizado no organismo pela cadeia tricarboxílico (ciclo de Krebs), sendo eliminado pela urina [48].

A composição atômica do PCL está apresentada na Figura 4, e apresenta massa molecular variando de 5.000 a 80.000 Da. Apresenta um caráter hidrofóbico, o qual permite que sua estrutura fique estável na presença de água, com baixa toxicidade, baixo ponto de fusão (59-64°C), com densidade de 1,13 g/cm³. Apresenta solubilidade em clorofórmio, diclorometano, benzeno, tolueno, ciclohexano, tetracloreto de carbono e 2-nitropropano, em temperatura ambiente. [6,49,50].

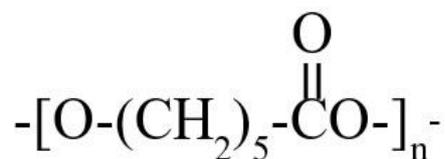


Figura 4 - Composição atômica PCL.

Fonte: Adaptado de QUEIROZ (2006).

A PCL apresenta grande aplicabilidade em sistemas para liberação controlada de fármacos, devido à possibilidade de homogeneização de vários tipos de drogas na matriz polimérica, recobrimentos de cânulas uretrais e na engenharia tecidual, em tecido epidérmico, muscular, ósseo e cartilaginoso. Comparado a polímeros como ácido poliglicólico, a PCL apresenta uma lenta degradação, em períodos maiores que um ano [51-53].

3.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas constituem de materiais com dimensões de 1 a 100 nanômetros, as quais apresentam variações em propriedades físicas, ópticas, catalíticas e químicas decorrentes das condições impostas aos materiais sólidos quanto ao confinamento quântico, oscilações de elétrons de condução e ressonância dos plasmons de superfície (RPS). Devido

as alterações das propriedades nos materiais, suas aplicações beneficiam vários segmentos, como, hospitalar, agrícola, alimentício, cosméticos, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, entre outros [54-55].

Dentre as nanopartículas desenvolvidas e empregadas atualmente, faz-se destaque às nanopartículas de prata (NPAg), as quais apresentam propriedades bactericidas, fungicidas, germicida com ampla aplicação na área médica, desde produtos têxteis, metálicos e poliméricos utilizados em centros médicos e cirúrgicos [56].

Íons de prata apresentam alta toxicidade às bactérias do tipo *Escherichia coli B* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), assim como outras bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, porém apresentam baixa toxicidade para células animais, viabilizando assim o uso com antibactericida. Poucos são os microrganismos que resistem às propriedades bactericidas da prata, sendo essa resistência atribuída à produção de proteínas capazes de agir como quelatos, complexando a prata, interferindo em suas propriedades [55-61].

Baker et al. (2005) produziu nanopartículas de prata, obtendo nanopartículas de 15 a 75 nm, cujo experimento antibactericida demonstrou alta citotoxicidade à bactéria *E. coli*, mesmo a baixas concentrações de nanopartículas de prata, ainda pode ser obtida superfície completamente antibactericida com concentração de $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de nanopartículas na superfície[58].

Wang et al. (2016) demonstrou que nanopartículas de prata depositadas na superfície de implantes de titânio, aumenta a resistência a bactéria *S. aureus*, inibindo a formação e crescimento bacteriano sobre o implante, além de contribuir para melhor bioatividade do material implantado [62].

Lim e Sultana (2016) produziram nanofibras de PCL e PCL/gelatina, com deposição de partículas de prata, concluindo que ao menos a concentração de 4,2% de Ag é suficiente para exercer funções antibactericida contra bactérias *B. cereus* e *E. coli*, sendo possível de uso como *scaffold* com propriedades antibacteriana, contribuindo para engenharia tecidual e prevenindo infecções bacteriológicas [63].

3.7 CORROSÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

Corrosão é definido como sendo reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio que o circunda, na presença ou não de esforços mecânicos. No metal, a corrosão ocorre

na conversão do estado metálico para a formação de óxidos, as quais têm as propriedades de resistência mecânica, ductilidade e elasticidade, por exemplo, comprometidas [64,66].

O fenômeno de corrosão em meio aquoso é semelhante em todos os tipos de metais, por se tratarem essencialmente de reação eletroquímica, diferenciando-se apenas na intensidade em que ocorrem [64,65].

As reações de corrosão eletroquímica envolvem o meio eletrolítico, ânodo e cátodo, os quais formam a chamada célula eletroquímica (Figura 5). O meio eletrolítico corresponde à solução na qual serão imersos os eletrodos. O ânodo e o cátodo não necessariamente se tratam de metais distintos, os mesmos podem ser compostos em um único metal, apresentando apenas regiões características.

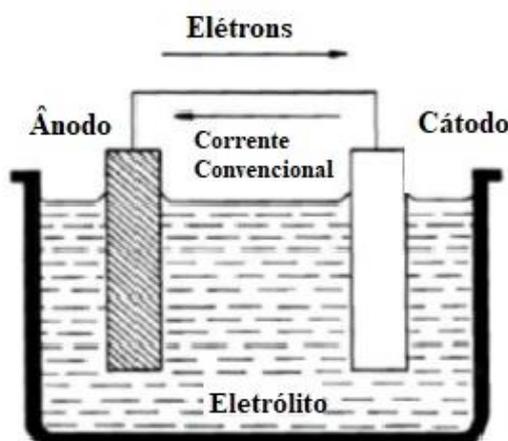


Figura 5 - Esquema de uma célula eletroquímica.

Fonte: Adaptado de ASSIS (2006).

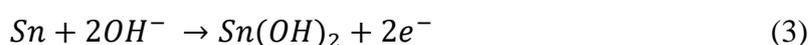
Na região anódica, ocorre a reação de oxidação, mostrada pela eq. (1) de um metal (M), a qual acontece a corrosão propriamente dita, havendo a liberação de íons metálicos através da dissolução no meio eletrolítico. Os elétrons provenientes desta reação, são então conduzidos até a região catódica, a qual se havendo um meio condutor, os elétrons são levados até o outro eletrodo. Na região catódica ocorre reação de redução, mostrada pela eq. (2), geralmente dos íons hidrogênio contido na solução em hidrogênio gasoso [67].



Esse processo de transferência de elétrons gera ou consome uma corrente elétrica entre o metal e o meio corrosivo. Se a velocidade de reação anódica for igual a velocidade de reação catódica, ocorre o equilíbrio ou estado estacionário, caso o eletrodo não seja ligado a nenhuma fonte elétrica externa ou mesmo outro eletrodo [64,66,69].

Nem sempre a reação de corrosão no metal resulta em dissolução do mesmo, podendo haver a formação de óxido ou hidróxido, estando associado ao tipo de metal e ao pH da solução eletrolítica [66].

De acordo com LIU et al. (2015), as possíveis reações ocorridas durante a corrosão de ligas do sistema Sn-Zn, são as formações dos óxidos de Sn (II) e Sn (IV), de acordo com as eq. (3) a eq. (7) [67].



Um aspecto de importância a ser analisado em um biomaterial, inerente à biocompatibilidade, é a sua resistência à corrosão. Como o corpo humano apresenta regiões que se distinguem quanto aos aspectos fluidos, é necessário que o biomaterial seja testado de acordo com sua finalidade.

Devido às características encontradas no fluido corpóreo, tais como água, proteínas, oxigênio e diversos íons, tornam o meio agressivo a materiais metálicos. Deste modo, deve-se compreender as reações corrosivas enfrentadas pelo metal no meio de exposição, para que minimize a incidência de rejeição, reações adversas no local implantado ou alterações nas propriedades do material [4,68].

3.7.1 Formas de corrosão

A corrosão é classificada de acordo com a forma que se manifesta no material, considerando a morfologia, os mecanismos, o meio corrosivo, fatores mecânicos e o local onde há a corrosão.

De acordo com Fontana (1987), Gemelli (2001) e Callister e Retwisch (2015), as principais formas de corrosão em metais são: uniforme, galvânica, em frestas, intergranular, por pites, por lixívia seletiva, corrosão por erosão e corrosão sob tensão [16,64,65].

- a) A corrosão do tipo uniforme - apresenta mesma intensidade e ocorre praticamente distribuída por toda a superfície do metal;
- b) A corrosão do tipo galvânica - ocorre quando se tem dois materiais metálicos distintos ligados eletricamente por um fio condutor e expostos a um eletrólito. A corrosão acontecerá no material mais reativo – o ânodo;
- c) Corrosão em frestas - ocorre onde há diferença de concentração de gases e íons na solução eletrolítica e em regiões distintas no material;
- d) Corrosão intergranular - apresenta corrosão preferencial no contorno de grão do material;
- e) Corrosão por pites – ocorre a formação de cavidades na superfície do material, com profundidades superiores à extensão. Sendo de difícil localização devido a seu tamanho e por haver depósito de produtos da corrosão sobre sua superfície;
- f) Lixiviação seletiva – apresenta uma retirada de material sólido, geralmente em ligas, através da corrosão. Um exemplo comum é a lixiviação do Zn da liga de latão, os quais implicam em alterações nas propriedades da liga;
- g) Corrosão por erosão – ocorre através da corrosão eletroquímica e pelo desgaste mecânico devido ao movimento do fluido. Em alguns casos é mais prejudicial por haver remoção da película de passivação através do movimento do fluido;
- h) Corrosão sob tensão – associa-se o processo de corrosão junto à aplicação de uma tensão mecânica. A falha apresentada no material exhibe aspectos de material frágil.

3.7.2 Polarização

A polarização ocorre quando o potencial de equilíbrio (E_e) do sistema é alterado (aplicação de uma corrente elétrica externa). A magnitude em que este potencial é perturbado,

chamado de sobretensão ou sobrepotencial (η), é calculado pela (eq.8) pela diferença entre o deslocamento do potencial (E') e o potencial de equilíbrio (E_e), resultando em polarização anódica, caso η positivo e polarização catódica, caso η negativo [65,66].

$$\eta = E' - E_e \quad (8)$$

Os fenômenos de polarização podem ser classificados em dois tipos principais, ativação e concentração, uma vez que a polarização pode ocorrer sob a presença de diferenças na concentração iônica, na temperatura, em meio oxidante, com aeração ou por presença de fonte externa [66,70].

A polarização por ativação requer que a energia de ativação do reagente supere a energia requerida para que haja a conversão de reagente em produto, de modo que a reação seja controlada pelo processo eletroquímico, o qual impõe a energia de ativação como barreira para a taxa de reação. Na polarização por concentração, a reação é limitada pela difusão dos íons metálicos no eletrólito, isto é, caso haja um aumento na densidade de corrente, a difusão de íons não aumenta proporcionalmente [65,66,70].

O procedimento utilizado para determinar a relação entre o sobrepotencial (η) e a densidade de corrente (i), é dada pela equação de Tafel, eq. (9) [65]:

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (9)$$

onde:

η = sobrepotencial aplicado;

β = constante Tafel

i = densidade de corrente resultante da polarização

i_0 = densidade de corrente de troca do sistema.

A curva de polarização é dada pela relação entre a densidade de corrente em função do potencial, ou vice-versa, permitindo avaliar a influência da polarização sobre a densidade de corrente, apresentando informações a respeito da cinética de reação do eletrodo [64].

A Figura 6 apresenta uma curva de polarização anódica e catódica, em que as densidades de corrente assumem valores positivos e negativos, respectivamente, para as densidades de corrente anódica (i_a) e catódica (i_c) [70].

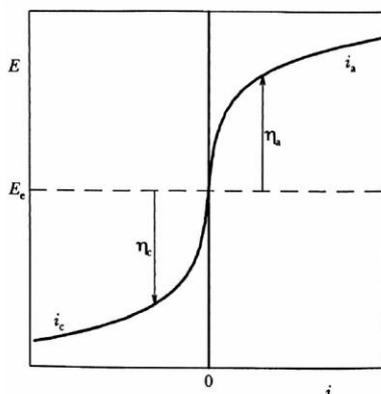


Figura 6 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c), assumindo valor nulo de corrente (i_e) no potencial de equilíbrio (E_e).

Fonte: WOLYNEC (2003).

Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, é comum apresentar a curva de polarização na forma E vs. $\log|i|$ (Figura 7). A região na qual apresenta validade da equação de Tafel, se transforma em uma reta. Ainda, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação, onde os declives de Tafel são os declives das retas, a densidade de corrente de troca (i_0), é o intercepto das retas com o eixo $\log i$, passando pelo potencial de equilíbrio (E_e) [66,69,70].

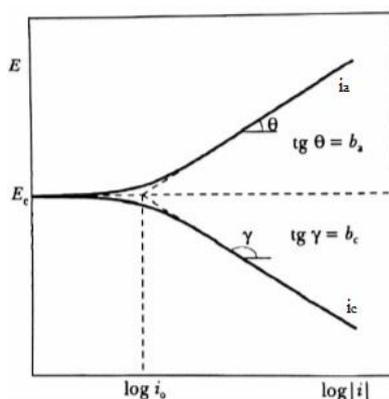


Figura 7 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em função da densidade de corrente em escala logarítmica.

Fonte: WOLYNEC (2003).

Os ensaios de corrosão nos metais, são majoritariamente realizados por técnicas eletroquímicas, devido à natureza eletroquímica da corrosão, fornecendo dados a respeito da cinética de corrosão bem como ferramentas para estudo dos mecanismos de corrosão. Estas técnicas baseiam-se na curva de polarização, que é gerada com auxílio de um potenciostato.

O potenciostato fornece corrente para o eletrodo de trabalho a partir da polarização do metal do contra-eletrodo, monitorando o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, geralmente de calomelano. A variação de corrente em função do potencial aplicado é determinada pela equação de Butler-Volmer (eq. 10) [16,70,73].

$$i = i_{corr} \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad (10)$$

onde:

α = constante de transferência de carga;

n = números de eletrodos envolvidos na reação;

F = constante de Faraday;

η = sobrepotencial aplicado;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura da solução;

i = densidade de corrente resultante da polarização

i_{corr} = densidade de corrente de circuito aberto.

A técnica de polarização linear tem por finalidade a obtenção instantânea das velocidades de corrosão, devido a relação linear que o potencial de corrente apresenta com a densidade de corrente para as reações anódicas e catódicas. Nesta técnica é possível observar que a inclinação da reta obtida refere-se a “resistência à polarização”. Através da eq. (11), é possível determinar os parâmetros de corrosão [66,70].

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} E_{corr} = 2.3 \frac{b_a + b_c}{b_a b_c} i_{corr} \quad (11)$$

onde:

R_p = resistência à polarização;

E_{corr} = potencial de corrosão;

ΔE e Δi = desvios no potencial e na densidade de corrente;

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão;

b_a e b_c = inclinações de Tafel anódicas e catódicas.

3.7.3 Imersão

Os testes de corrosão por imersão são padronizados através de normas que discriminam os procedimentos e condições mínimas para execução dos ensaios [71,72]. A norma mais empregada é a ASTM NACE TM0169/G31 – 12a, a qual determina a taxa de corrosão do material, segundo a eq. (12) [74].

$$\text{Taxa de corrosão} = (K * W)/(A * T * D) \quad (12)$$

onde:

K = constante de taxa de corrosão [mm/ano]

T = tempo de exposição ao eletrólito [h].

A = área da amostra [cm²]

W = perda de massa [g]

D = densidade do material [g/cm³]

3.8 BIOATIVIDADE

Bioatividade é a capacidade de um biomaterial em interagir com o meio biológico em que se encontra através da formação de uma camada de apatita, devido a ligações químicas entre o tecido ósseo com o material implantado, a denominada osseointegração [2,6].

Quando um material é bioativo, há a formação de uma fina camada com elevadas concentrações de cálcio (Ca) e fósforo (P). Estes elementos, que compõem a apatita, interagem com o tecido vivo contribuindo para a baixa rejeição do material implantado [73,75].

O ensaio de bioatividade, por sua vez, é conduzido através da simulação de fluidos biológicos, o *SBF*, que tem a capacidade de formação de camada de apatita semelhante ao mineral ósseo, sobre o material em estudo, havendo uma proporcionalidade quanto à formação de apatita, conforme a bioatividade é aumentada no material [75,76].

3.8.1 Apatitas e hidroxiapatita

A hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é um constituinte mineral natural, que representa cerca de 30 a 70% da composição óssea de ossos e dentes. Este mineral é o mais estável e menos solúvel dentre apatitas encontradas. Apresenta razão atômica Ca/P de aproximadamente 1,67. A HA possui ainda propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, favorecendo o crescimento ósseo nos locais implantados, isto é, apresenta osteocondutividade, decorrentes da interação de natureza química entre a HA e o tecido ósseo, o que permite a proliferação de células ósseas [77-79].

As apatitas, de maneira geral, apresentam variações em sua formulação química, nos quais podem ser identificadas através da razão atômica Ca/P, como apresentado na Tabela 1, para alguns tipos mais frequentes.

Tabela 1 - Relação de razão atômica Ca/P das fases de apatitas.

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

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

Devido às características de interação com o corpo do humano apresentadas pelas apatitas, em especial pela HA, a prática de recobrimento de biomateriais com hidroxiapatita, com o intuito de melhorar a biocompatibilidade e facilitar a osseocondução se torna cada vez mais procurada.

Os métodos mais comumente utilizados para o recobrimento com HA em materiais metálicos são o *ion sputtering*, o *plasma spray*, sol-gel, eletrólise e biomiméticos. A técnica *ion sputtering*, consiste basicamente, em bombardear o material a ser depositado com um feixe de íons positivos, que através de transferência de momento, condensam sobre o substrato na forma de um filme fino [82].

O método *plasma spray* consiste em injetar a HA em um gás transportador, que se ioniza ao passar por um arco elétrico, nestas condições, a hidroxiapatita funde parcialmente e ioniza, sendo depositado sobre o substrato metálico, onde resfria-se [82].

No método sol-gel utiliza-se alcóxidos metálicos ou sais orgânicos e inorgânicos com fonte de cátions, e a água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Há então a hidrólise do alcóxido metálico, gerando um hidróxido, tornando a solução um sol. Estas reações procedem, tornando o sol em um gel, o qual pode ser utilizado nesta etapa, ou mesmo calcinado e/ou sinterizado para se obter pós, fibras ou recobrimentos cerâmicos [79].

O recobrimento eletrolítico (eletrólise), baseia-se na reação eletrolítica da água, o qual pela reação catódica da água, aumenta o pH, favorecendo a precipitação dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , presentes na solução eletrolítica. Utiliza-se um eletrodo de platina como ânodo, e o material metálico que receberá o recobrimento funciona com cátodo[80,82].

O método de recobrimento biomimético consiste em recobrir o substrato com uma camada de hidroxiapatita de baixa cristalinidade, semelhante àquela encontrada no osso. Esta técnica foi desenvolvida por Abe et al. (1990), no qual imergia o substrato em fluido *SBF* com uma placa de vidro G bioativo. Atualmente esta técnica apresenta variações, utilizando solução de silicato de sódio para fornecer os íons de silicato (fornecidas anteriormente pelo vidro G). Ainda, para materiais metálicos, realiza-se um banho em solução alcalina NaOH 5M, com posterior tratamento térmico. (80-83)

Dias et al. (2010) realizou o recobrimento com hidroxiapatita em aços inoxidáveis austeníticos através do método biomimético. Neste método emprega-se solução alcalina de NaOH 5M por 24 horas, a 60°C, com posterior imersão em solução de silicato de sódio, por

7 dias e, finalmente em solução 1,5 *SBF* por períodos de 7, 14 e 21 dias para observar a superfície depositada. Afirmou-se, neste trabalho, que o período de 14 dias de imersão em 1,5 *SBF* produziu superfície mais homogênea de apatitas sobre o metal [84].

Diante disso, realiza-se, a partir de ensaios de bioatividade, a formação de apatitas sobre o substrato, com o intuito de verificar o possível comportamento do material à formação apatitas durante o processo de regeneração óssea no indivíduo implantado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado Sn com teor de pureza 99,8% e Zn com pureza P.A., ambos na forma de pó para a conformação das ligas. PCL – Massa Molecular 70.000 a 90.000 e densidade 1,145 g/mL a 25°C. NPAg (Ácido acético, quitosana 1% e AgNO₃).

4.2 FLUXOGRAMA

A Figura 8 ilustra, através de um fluxograma, as etapas desenvolvidas durante a execução deste trabalho.

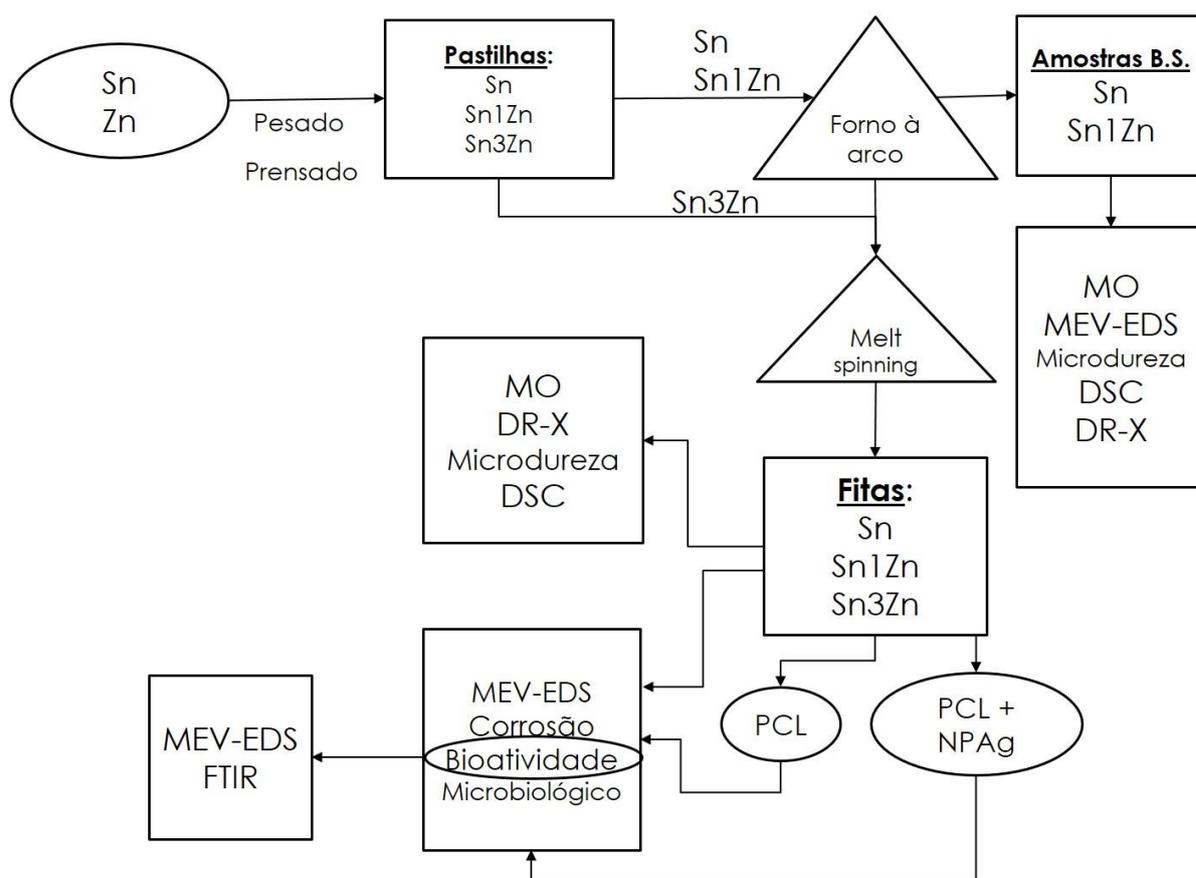


Figura 8 - Fluxograma de métodos realizados no trabalho.
Fonte: Do autor.

4.3 ELABORAÇÃO DAS LIGAS

As fitas nas composições Sn, Sn1Zn e Sn3Zn (%peso) foram adotadas devido as suas proximidades ao ponto eutético apresentado na Figura 2, e devido à proximidade nos valores de fusão da liga, avaliando as propriedades ensaiadas com o acréscimo de Zn.

As ligas foram processadas por *melt spinning* a partir das matérias-primas: 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 10mm de diâmetro em prensa hidráulica com carga de uma tonelada por aproximadamente trinta segundos, em matriz de aço.

As pastilhas de Sn e liga Sn1Zn foram fundidas em forno a arco, com carga de aproximadamente 10g, e posteriormente cortadas para processamento no *melt spinning*. Devido a vaporização de Zn no interior do forno a arco, optou-se pela fundição da liga Sn3Zn diretamente no *melt spinning*, de modo a evitar perda de material e contaminação dos equipamentos.

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

A fusão em forno a arco e o processamento por *melt spinning* foram realizados no Laboratório de metais amorfos e nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (Figura 9). O item A, na Figura 9b, corresponde ao sistema de indução eletromagnética responsável pela fundição do metal, o item B, apresenta o cadinho de quartzo para o suporte e vazamento da amostra, o item C, refere-se à roda de cobre usada para o resfriamento do metal.

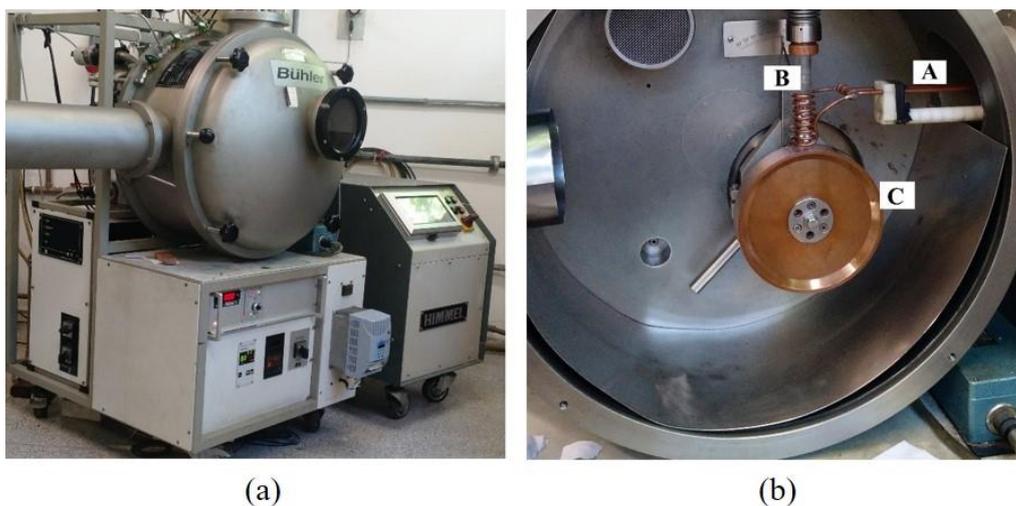


Figura 9 - Equipamento utilizado *melt spinning*. (a) Vista geral; (b) Em detalhes.
Fonte: Do autor.

4.4 RECOBRIMENTO COM PCL

As Fitas Sn, Sn1Zn e Sn3Zn foram recobertas com PCL a 1% (m/v), pela imersão em uma solução de PCL dissolvido em clorofórmio, por um período de aproximadamente 3 segundos e posterior secagem em dessecador por 48 horas.

4.5 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As NPAg foram obtidas a partir de solução de ácido acético 1%, quitosana e solução AgNO_3 $1,6 \times 10^{-2}$ M. Posteriormente, preparou-se uma solução contendo 6,92 mg/mL de quitosana em solução de ácido acético 1% preparado anteriormente, em agitação por 30 minutos. A quantidade 40 mL desta solução foi misturada junto a 16 mL de solução AgNO_3 , com agitação por 10 minutos. Acondicionou-se a solução em tubos de ensaio tampados e realizou-se banho-maria a 90°C por 18 horas.

A comprovação da formação de NPAg foi realizada através de análise de espectro de infravermelho, Figura 10, realizado na solução, o qual apresentou um pico de absorvância característico no comprimento de onda de banda de plasmons da Ag em, aproximadamente, 420 nm.

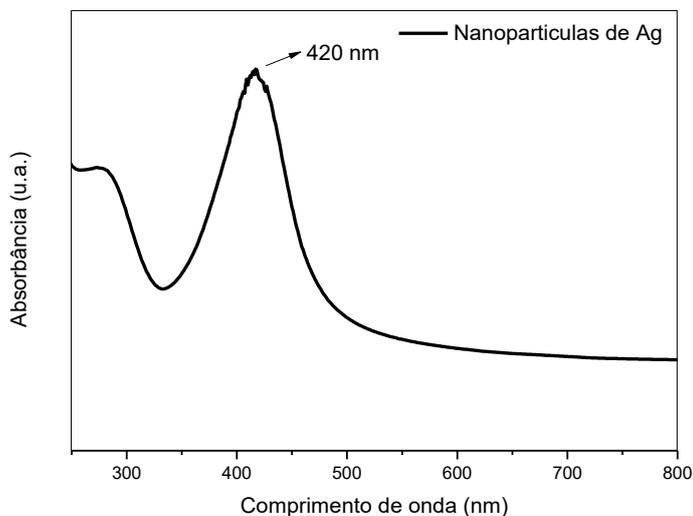


Figura 10: Espectro de absorvância no infravermelho de NPAg.

Fonte: Do autor.

A deposição de NPAg sobre as fitas com recobrimento de PCL foram realizadas a partir da imersão das mesmas na solução de nanopartículas, sendo acondicionadas por 48 horas em dessecador para remoção da umidade.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.6.1 Microscopia ótica

As amostras de Sn e liga Sn1Zn, na condição bruta de solidificação (BS) foram preparadas segundo a norma ASTM E407:2007 [85], embutidas em resina acrílica, lixadas em granulometria de 600, 1200, 1500 e 2400, polidas com alumina de 1,0, 0,5 e 0,3 μm . As amostras de Sn puro foram atacadas quimicamente para revelar microestrutura em solução 2% de ácido clorídrico, 5% de ácido nítrico e 93% de metanol, (v/v). As amostras do sistema Sn-Zn foram atacadas com solução de 2,5g de cloreto férrico (FeCl_3), 5 mL de ácido clorídrico e 50 mL de água destilada, para revelar a presença de Zn nas amostras. As amostras foram analisadas em microscópio ótico acoplado ao analisador de imagens, marca Zeiss, modelo AxioVision 4.8.2 SP1, no LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da microestrutura dos materiais na condição de bruta de solidificação e das fitas, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Inspect S 50, acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS), da marca EDAX, modelo Apollo X, do Laboratório de caracterização estrutural no DEMa/ UFSCar - São Carlos. Ainda, foi realizada a técnica Line-Scan acoplado ao MEV, para determinar a distribuição dos constituintes nas ligas processadas.

4.6.3 Difração de raios X

A difração de raios-X (DRX) teve o objetivo de obter as fases das ligas após sua obtenção. Utilizou-se o difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV do Laboratório de difração de raios-X da USP – São Carlos. Todas as análises foram realizadas com radiação $\text{Cu K}\alpha$, em faixa de varredura angular em 2θ de 10 a 90° , com passo de $0,02^\circ$ e 2s por passo.

4.6.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (FTIR) é uma técnica empregada na determinação de grupos funcionais, pois cada grupo funcional apresenta bandas de absorção em frequências características de radiação na região infravermelha do espectro.

O uso da espectroscopia no infravermelho permite acompanhar e avaliar recobrimentos de apatitas formadas, por exemplo, nos ensaios de bioatividade, devido a identificação de bandas de absorção provenientes dos grupos fosfatos (PO_4^{-3}), carbonato (CO_3^{-2}) e hidroxilas (OH^-), de acordo com a Tabela 2.

Os ensaios foram realizados usando o equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FTIR Spectrometer, na UNESP, *campus* Araraquara, com número de onda variando entre 500 a 4000 cm^{-1} .

Tabela 2 - Bandas de absorção no espectro infravermelho para grupos funcionais da apatita.

Grupos Funcionais	Banda de Absorção	Ligação Química
PO₄⁻³	1200-1000	Estiramento assimétrico do fosfato
	960-950	Estiramento simétrico do fosfato
	570-560	Vibração da ligação assimétrica do fosfato
OH⁻	3670-3570	Vibração de estiramento do íon OH ⁻
	630	Vibração de estiramento do íon OH ⁻
OH⁻ (H₂O)	3600-3200	Deformação da ligação H ₂ O
	1700-1600	Deformação da ligação H ₂ O
CO₃⁻² - Tipo A	1514,1450	Estiramento assimétrico da ligação do carbonato
	880	Vibração da ligação fora do plano do carbonato
CO₃⁻² - Tipo B	1465,1412	Estiramento assimétrico da ligação do carbonato
	870	Vibração da ligação fora do plano do carbonato

Fonte: LAFRON, 2008. RICCI, 2017.

4.7 ANÁLISE TÉRMICA

4.7.1 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) foram feitas no equipamento da marca NETZCH, modelo DSC 200 F3 – Maia, no LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas. As análises foram realizadas em atmosfera de argônio, com intervalo de temperatura de 30 a 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min., e isoterma de 10 minutos, seguida de resfriamento de 5°C/min., em cadinho de alumínio selado.

4.8 MICRODUREZA

As medidas de microdureza foram realizadas no LABMAT, UNIFAL/MG *campus* Poços de Caldas. Foi utilizado o microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV – G20 Series, com carga de 0,25 N e tempo de impressão de 15s. Foram realizadas cinco medições em cada amostra.

4.9 CORROSÃO

4.9.1 Ensaio de polarização potenciodinâmica e circuito aberto

Para determinar as condições de corrosão que o material apresentará no ambiente biológico, realizou o ensaio de polarização potenciodinâmica linear em solução que simula os fluidos corpóreos (*SBF*), a fim de obter características de corrosão que possam influenciar sua aplicação no corpo humano.

Os ensaios de polarização foram realizados em um potenciostato (Figura 11a) da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, com interface gráfica acoplada a um computador controlado pelo software NOVA 1.8, do LABMAT, UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas.

Foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 11b), constituída por um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (ECS), um contra-eletródo de platina e o eletrodo de trabalho (Figura 11c), apresentando uma área exposta de aproximadamente $0,1589 \text{ cm}^2$. A solução eletrolítica usada foi de concentração 1,5 *SBF* com pH 7,4, na temperatura de $36,5^\circ\text{C}$ (temperatura corpórea).

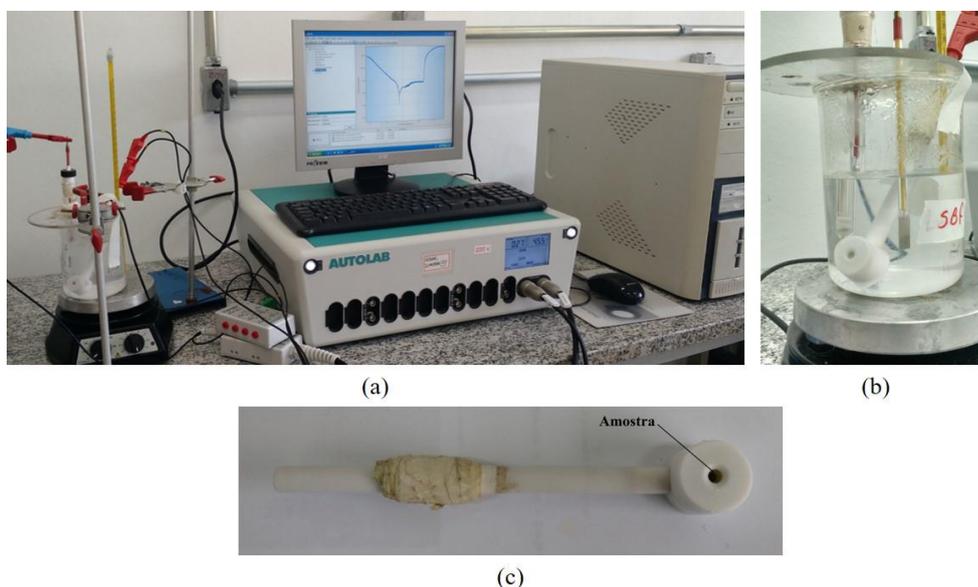


Figura 11 - Aparato ensaios de corrosão: (a) Potenciostato; (b) célula eletroquímica; (c) eletrodo de trabalho.

Fonte: Do autor.

O ensaio de corrosão teve início com o potencial de circuito aberto (*OCP*) em função do tempo, com os eletrodos permanecendo em solução eletrolítica por uma hora, até que estabilizasse o potencial, dando início ao ensaio de polarização. Para validação dos resultados, o ensaio foi realizado em triplicata.

As curvas de polarização foram obtidas com velocidade de varredura de potencial de 0,001 V/s, a partir de -1,5 V (ECS) a 2 V (ECS).

4.9.2 Corrosão por imersão

O ensaio de corrosão por imersão foi realizado de acordo com a norma ASTM NACE TM0169/G31 – 12a [74]. A duração do ensaio foi de 1464 horas (dois meses), em meio com concentração 1,5 *SBF*, a temperatura de 36,5°C, durante o experimento. As amostras ficaram suspensas e imersas na solução acondicionadas em béqueres plásticos, sendo que o meio eletrolítico foi trocado a cada sete dias, para garantir as propriedades da solução. Após o período do ensaio, as amostras foram lavadas em ultrassom, secadas e colocadas em dessecador por 48 horas. O ensaio foi realizado em triplicata.

4.10 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

O ensaio de bioatividade foi realizado em acordo com a norma ISO 23317:2012 [86], que descreve a habilidade de formação de apatitas sobre a superfície de implantes metálicos, em solução *SBF*.

As amostras foram submersas em solução *SBF*, a temperatura de 36,5°C por períodos de 1, 2, 3 e 4 semanas, a fim de avaliar a evolução da formação de apatitas sobre a superfície do metal. Ao final de cada semana, as respectivas amostras foram tiradas dos recipientes, lavadas com água destilada e secadas em dessecador por 48 horas. Na primeira e última semana, realizou-se *MEV-EDS* para avaliar a superfície das amostras e a evolução da deposição de apatitas e seus elementos constituintes. Empregou-se, também, *FTIR* para todas as semanas de análise, além de fita de controle, isto é, não ensaiada, a fim de avaliar o

desenvolvimento de nódulos de mineralização de apatitas sobre a superfície, através das bandas de absorções para os grupos fosfato (PO_4^{3-}), carbonato (CO_3^{2-}) e hidroxilas OH^- .

4.11 SOLUÇÃO DE FLUIDO CORPÓREO SIMULADO

A solução de fluido corpóreo simulado (*SBF*) é utilizada para simular as condições que o material será submetido quando em contato com os fluidos corpóreos. A solução *SBF* foi preparada de acordo com a norma ISO 23317:2012, dissolvendo-se quantidades preestabelecidas de NaCl , NaHCO_3 , KCl , K_2HPO_3 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 e tris(hidroximetil) aminometano (CH_2OH) $_3\text{CNH}_2$ em água deionizada. O uso destes reagentes tem a finalidade de atingir as concentrações dos íons descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações iônicas da solução *SBF* ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Condições	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
<i>SBF</i>	142,00	5,00	2,50	1,50	4,20	147,80	1,00	0,50
1,5 <i>SBF</i>	213,00	7,50	3,75	2,25	6,30	221,70	1,50	0,75

Fonte: Adaptado de ISO 23317 (2012).

De acordo com os reagentes empregados, foram necessárias as quantidades discriminadas na Tabela 4. O ensaio de corrosão por polarização e por imersão empregou-se 1,5 *SBF*, isto corresponde a 1,5 vezes a concentração básica do *SBF*, com o intuito de garantir um fator de segurança nos ensaios de corrosão. No ensaio de bioatividade, empregou-se a concentração básica *SBF*. Todos os reagentes foram pesados e então misturados, com a solução a temperatura de $36,5^\circ\text{C}$, corrigindo o pH sempre que houvesse variação do pH ideal de 7,4 [87].

Tabela 4 - Quantidade de reagentes utilizados para solução *SBF*.

Reagentes	Quantidade	
	<i>SBF</i>	1,5 <i>SBF</i>
Água deionizada	750 mL	750 mL
NaCl	8,035 g	12,053 g
NaHCO ₃	0,355 g	0,533 g
KCl	0,225 g	0,338 g
K ₂ HPO ₃	0,176 g	0,264 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311 g	0,467 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,386 g	0,579 g
Na ₂ SO ₄	0,072 g	0,108 g
Tris (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,118 g	9,177 g
HCl (1,0 M)	39 mL	58 mL
HCl (1,0 M)	0 a 5 ml (Correção pH)	0 a 7,5 ml (Correção pH)

Fonte: Adaptado de ISO 23317:2012.

4.12 ENSAIO MICROBIOLÓGICO

O ensaio microbiológico foi realizado em meio sólido, através da difusão em Ágar. As amostras Sn, Sn1Zn e Sn3Zn sem recobrimento, com recobrimento PCL 1% e com recobrimento PCL 1% com deposição de NPAg foram submetidos ao ensaio com o intuito de analisar o crescimento bacteriano sobre as amostras, a fim de verificar as propriedades bacteriostáticas das amostras.

As amostras foram esterilizadas por exposição à luz ultravioleta por 30 minutos. Foi empregado clorexidina 0,12% como antibiótico de controle, onde gotejou-se em discos de papel com aproximadamente 1cm de diâmetro. A preparação das placas de Petri foi realizada adicionando 15 mL de solução de Ágar Miller-Hilton como meio de cultura em cada placa, e incubadas por 24 horas a temperatura de 37°C para garantir a ausência de contaminação.

Após este período, com o auxílio de uma alça de *drigalski*, foi espalhado por toda a placa de petri 10 µL de cultura bacteriana *S. aureus*, em seguida as amostras e controles positivos e negativos foram colocadas com o auxílio de uma pinça metálica esterilizada em

chama. Ainda, para as amostras com incorporação de NPAg, foi realizado o ensaio com cultura bacteriana *E. coli*. O ensaio foi realizado em triplicata.

As placas foram acondicionadas em estufa a 37°C por 24 horas. Os resultados, então, foram fotografados para análise da formação ou não de halo de inibição de crescimento bacteriano. O ensaio foi realizado na UNIFAL, *campus* Poços de Caldas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

5.1.1 Microscopia ótica e eletrônica de varredura

O Sn e a liga Sn1Zn foram prensadas na forma de pastilhas e fundidas em forno a arco. A Figura 12 apresenta aspectos visuais de amostras obtidas na condição de bruta solidificação (BS) de Sn e liga Sn1Zn, com dimensões em torno de 3 centímetros de diâmetro.

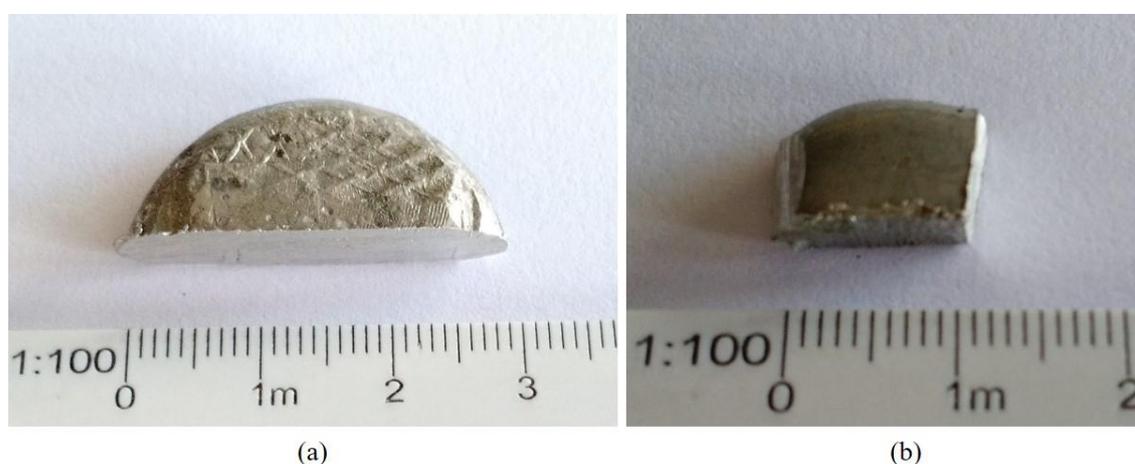


Figura 12 - Aspectos visuais dos materiais na condição bruta de solidificação: (a) Sn; (b) Sn-1Zn (% em peso).

Fonte: Do autor.

Na Figura 13, observa-se que houve a formação distinta entre as superfícies das fitas, de acordo com a posição das mesmas durante o resfriamento. A face denominada brilhante (Figura 13a) corresponde à superfície que manteve contato com a roda de resfriamento de cobre durante o processamento. Nestas, ainda, é possível notar a formação de depressões superficiais decorrentes do contato entre o metal fundido e a roda de resfriamento.

A face denominada opaca (Figura 13b) refere-se à superfície resfriada sem contato com a roda de resfriamento de cobre, isto é, a face se manteve voltada para a atmosfera de argônio durante o processamento. SUNDARARAJAN e THOMAS (2008) descreveram comportamento semelhante para a liga de Al-7%Si, havendo ainda maior transferência de calor na superfície que manteve contato com a roda de resfriamento, comprovando o esperado,

pois o gradiente de transferência de calor é maior na interface entre a roda metálica e o metal fundido [45].



(a)



(b)

Figura 13 - Aspectos visuais das fitas obtidas por *melt spinning*. (a) Faces Brilhantes; (b) Faces Opacas.

Fonte: Do autor.

A Tabela 5 apresenta a composição das fitas produzidas e, as respectivas espessuras médias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 5 - Características das fitas produzidas.

Fitas	Composição (%peso)	Espessura média (μm)
Sn	100% Sn – Grau A	$29,59 \pm 1,36$
Sn1Zn	99% Sn – Grau A 1% Zn – Grau P.A.	$31,98 \pm 2,62$
Sn3Zn	97% Sn – Grau A 3% Zn – Grau P.A.	$40,65 \pm 2,84$

Fonte: Do autor.

A Figura 14 apresenta a análise de espessura das fitas nos pontos correspondentes da imagem, além de ser possível verificar a morfologia das amostras. A partir dos valores encontrados na Tabela 5, pode-se verificar um aumento na espessura da fita relacionado ao aumento da concentração de Zn. Logo, o seu acréscimo na estrutura das fitas pode colaborar para uma melhor uniformidade e continuidade nas características físicas do material.

Contudo, as espessuras médias das fitas se mantiveram próximas as espessuras das malhas metálicas comerciais de titânio, com aproximadamente $40\mu\text{m}$ [11,12]. Deste modo, pode-se esperar uma melhor maleabilidade do material devido sua espessura e propriedades mecânicas, contribuindo com a capacidade de ajuste *in situ* durante a intervenção cirúrgica.

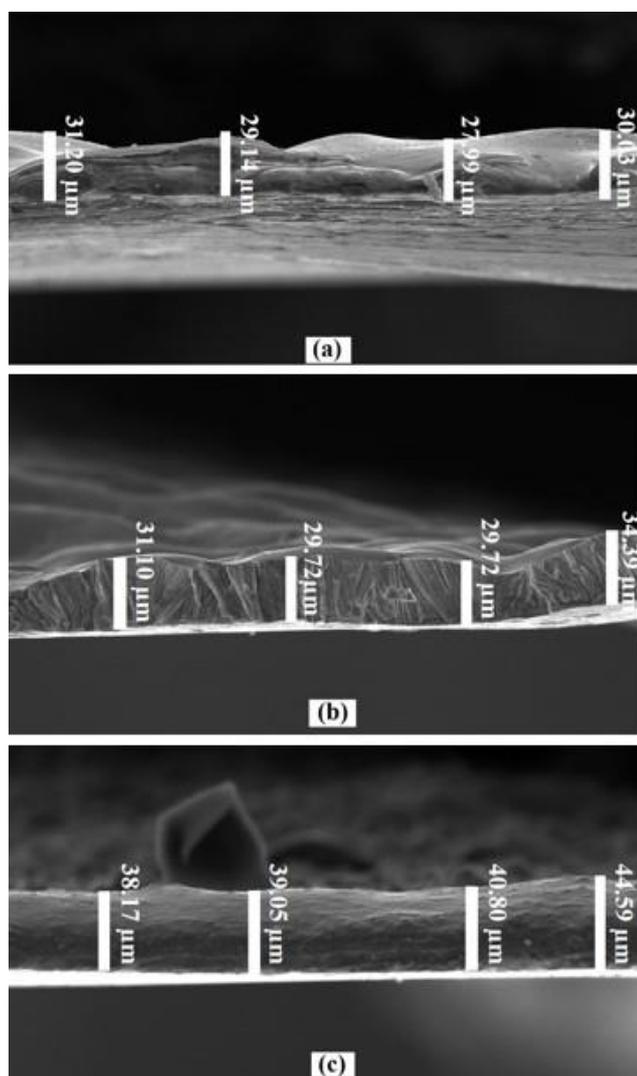


Figura 14 - Espessuras das fitas obtidas por MEV: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn.
Fonte: Do autor.

A Figura 15 apresenta a morfologia superficial, obtida por um aumento de 50x em microscopia ótica, para ambas faces das fitas. Observa-se que, na face que manteve contato com a superfície metálica de resfriamento, lado brilhante (1), apresentou ranhuras características da superfície da roda de cobre. A face opaca (2), que resfriou em contato com a atmosfera de argônio não apresentou uma uniformidade superficial, havendo a formação de aglomerados sugestivos de diferenças de taxas de resfriamento, confirmando os aspectos observados visualmente nas fitas.

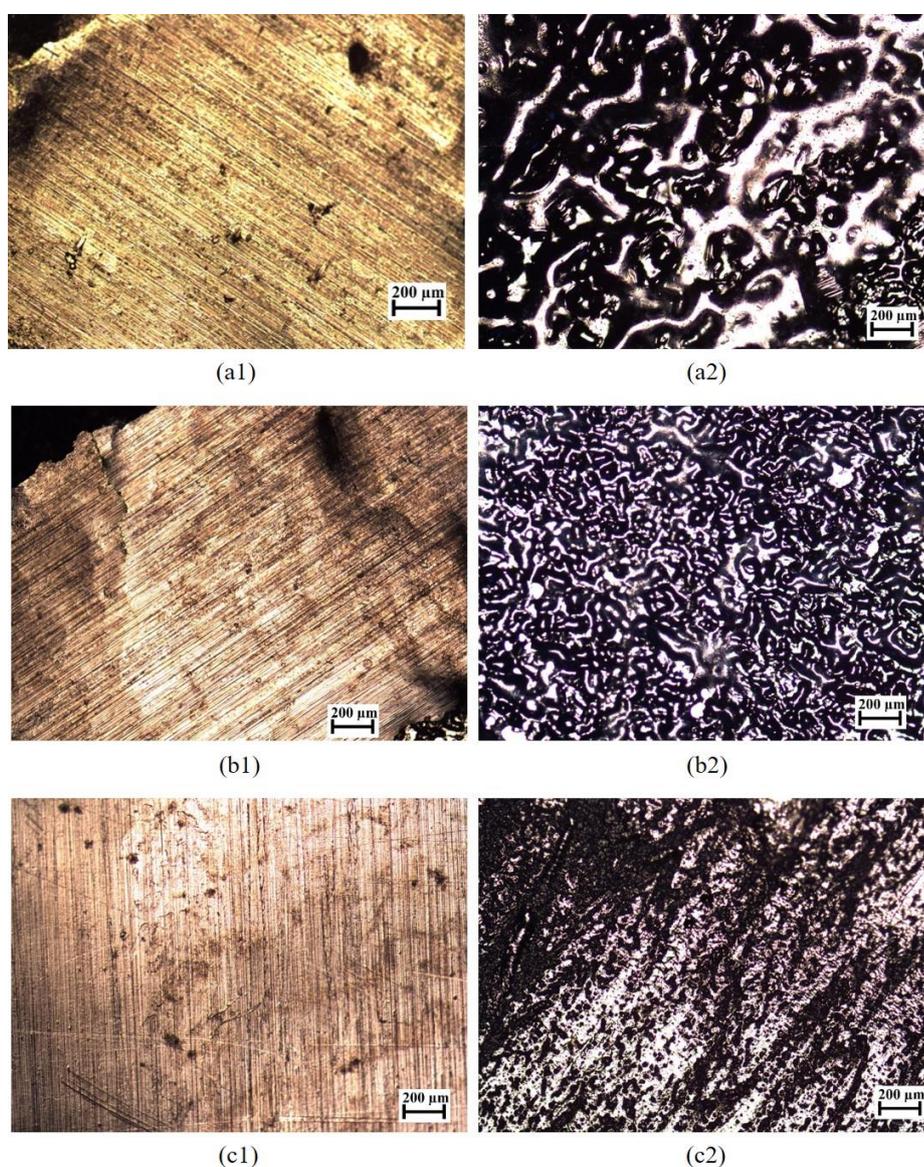


Figura 15 - Aspectos microscópicos das fitas obtidas por *melt spinning*: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn; (1) Face Brilhante; (2) Face Opaco.

Fonte: Do autor.

A Figura 16 apresenta a micrografia por MO, a partir de um aumento de 100x, do (a) Sn e da liga (b) Sn1Zn, conformados no forno a arco, após a sequência de lixas e polimento. Nota-se que há a presença de poros e recristalização dos grãos devido ao polimento, evidente no corte longitudinal, Figura 16a1, onde há aspectos agulhados na matriz. Na Figura 16a2, há presença de poros, porém não há recristalização devido ao polimento. Nas Figuras 16b1 e 16b2, há a presença de poros e pequenos riscos decorrentes do polimento. Na Figura 16b2, ainda é possível observar recristalização decorrente do polimento.

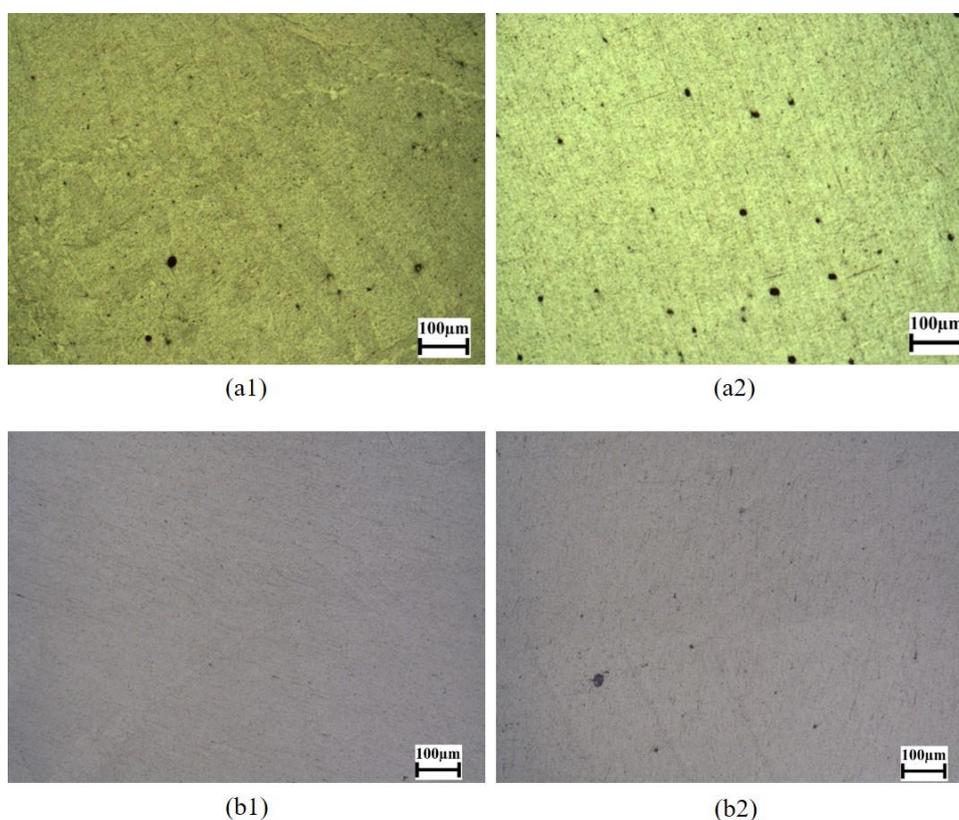


Figura 16 - Aspectos micrográficos de amostras polidas na condição bruta de solidificação, obtidas por microscopia ótica: (a) estanho puro; (b) liga Sn1Zn; (1) Corte longitudinal; (2) Corte transversal.

Fonte: Do autor.

A Figura 17 apresenta a microestrutura revelada com ataque químico para os materiais bruta de solidificação de Sn e liga Sn1Zn. Para revelar a microestrutura destes materiais, empregou-se diferentes ataques químicos, pois na liga Sn1Zn, optou-se por empregar ataque químico que revelasse a presença de Zn na estrutura.

Na Figura 17a1 e Figura 17a2, observa-se grandes grãos equiaxiais e grãos alongados, característicos da recristalização de grãos devido à deformação proveniente da etapa de polimento. Nas micrografias das Figuras 17b1 e 17b2, observa-se uma matriz de Sn, com finas precipitações de Zn (regiões escuras nas micrografias), como observado por MÉNDEZ et al. (2017), para ligas do sistema Sn-Zn [34].

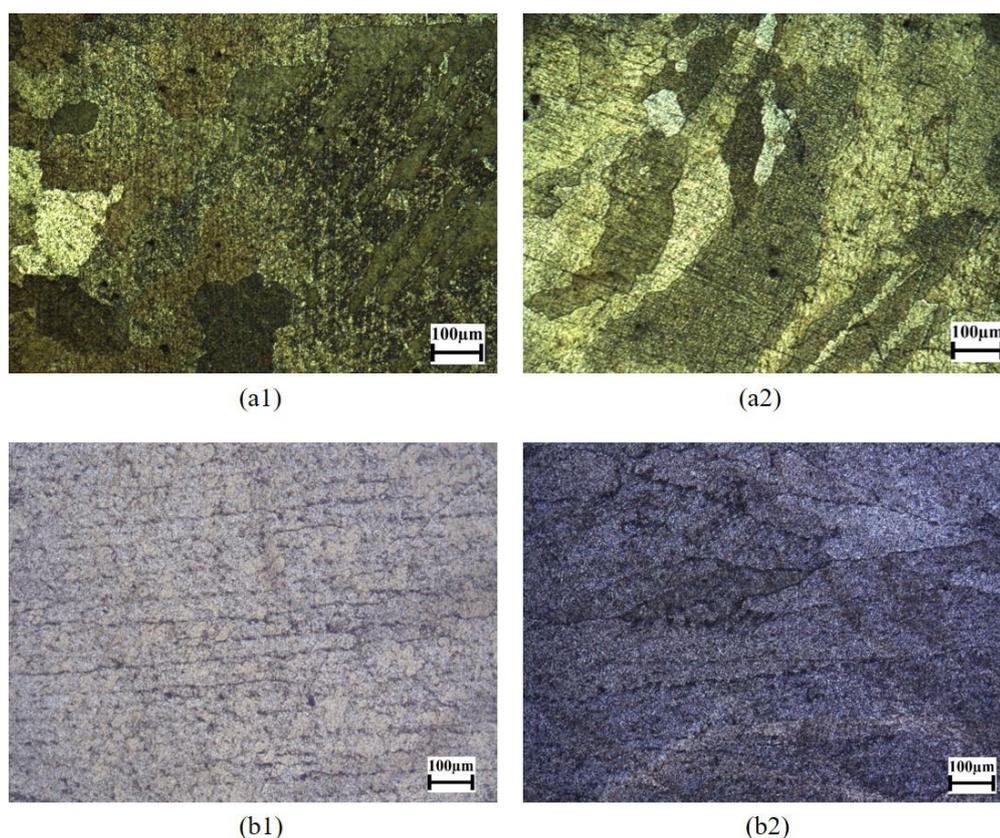


Figura 17 - Micrografia obtida através de ataque químico: (a) Sn bruta de solidificação; (b) liga-Sn1Zn bruta de solidificação; (1) corte longitudinal; (2) corte transversal.

Fonte: Do autor.

A Figura 18 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura das amostras bruta de solidificação após o ataque químico. A Figura 18a1 e 18a2 apresentam as micrografias das amostras de Sn, evidenciando contornos de grãos recristalizados decorrentes do polimento, como indicado nos pontos (1). Os pontos (2), indicam que ocorreu cristalização completa na matriz de Sn. A liga Sn1Zn é apresentada nas Figuras 18b1 e 18b2, na qual os pontos (3), refere-se à cristalização completa na matriz de Sn, e os pontos (4) apresentam regiões precipitadas predominantes em Zn.

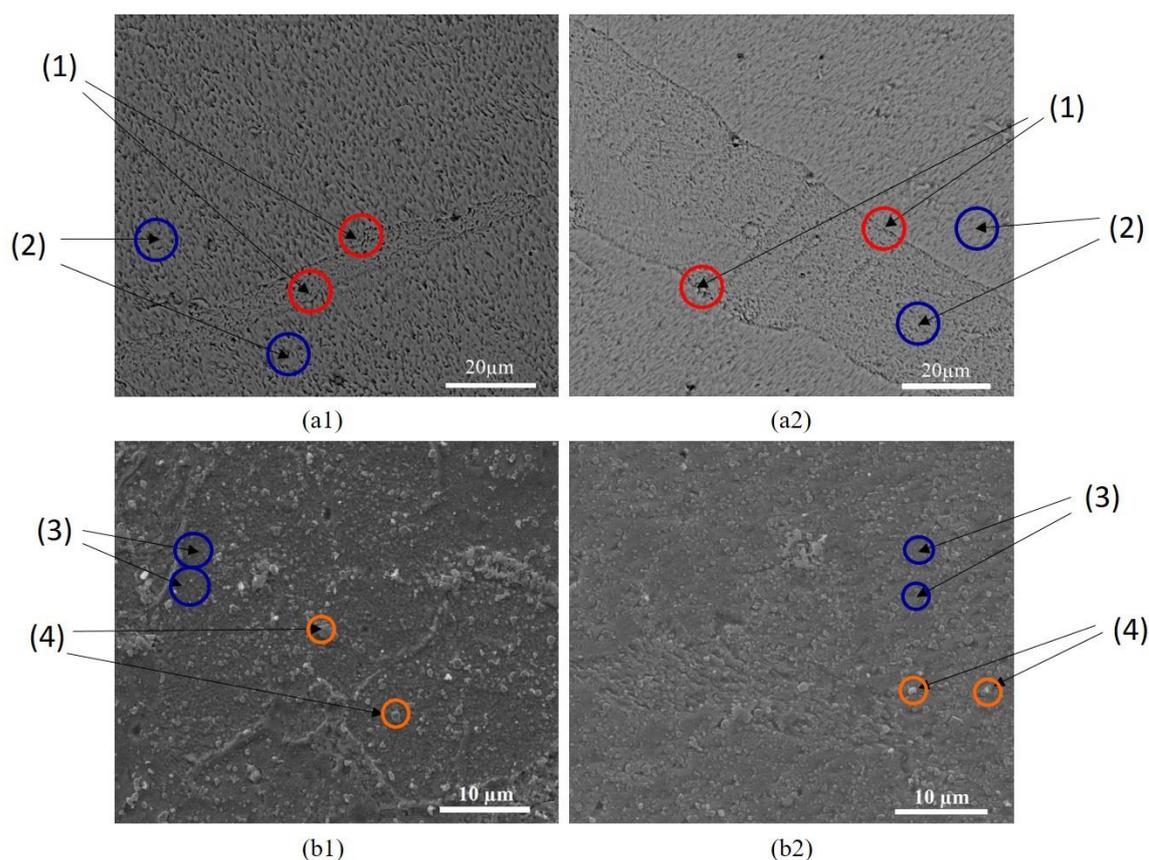


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra bruta de solidificação: (a) Sn; (b) Sn1Zn; (1) Corte longitudinal; (2) Corte transversal.

Fonte: Do autor.

A Figura 19 apresenta as características superficiais das fitas, sem preparo metalográfico, através da microscopia eletrônica de varredura. A Figura 19a1 refere-se à morfologia superficial da Fita-Sn na face que manteve contato com a roda metálica de resfriamento, sendo possível a caracterização das deformações inerentes a interface roda-metal (1). A Figura 19a2 apresenta a morfologia da face que não houve contato com a roda de resfriamento, observa-se os contornos de grãos (2) bem definidos e com grãos equiaxiais.

As micrografias das Figuras 19b1 e 19b2, mostram respectivamente, a face em contato com a roda de resfriamento e a face sem contato com a roda de resfriamento para a Fita-Sn1Zn. Nota-se que, a presença de deformações referentes à superfície da roda de cobre (1), e poros (3) e na segunda houve a formação de uma matriz uniforme (4) com a presença de aglomerados (5).

Nas Figuras 19c1 e 19c2, para a Fita-Sn3Zn, face em contato e face sem contato com a roda de resfriamento, respectivamente, observou-se semelhanças à liga Sn1Zn, onde houve a formação de matriz uniforme (4) e de aglomerados (5) na face que resfriou sem contato com a roda de resfriamento. As formações de aglomerados nas fitas das composições das ligas sugerem que a adição de Zn à liga, contribuiu para a formação destes aglomerados.

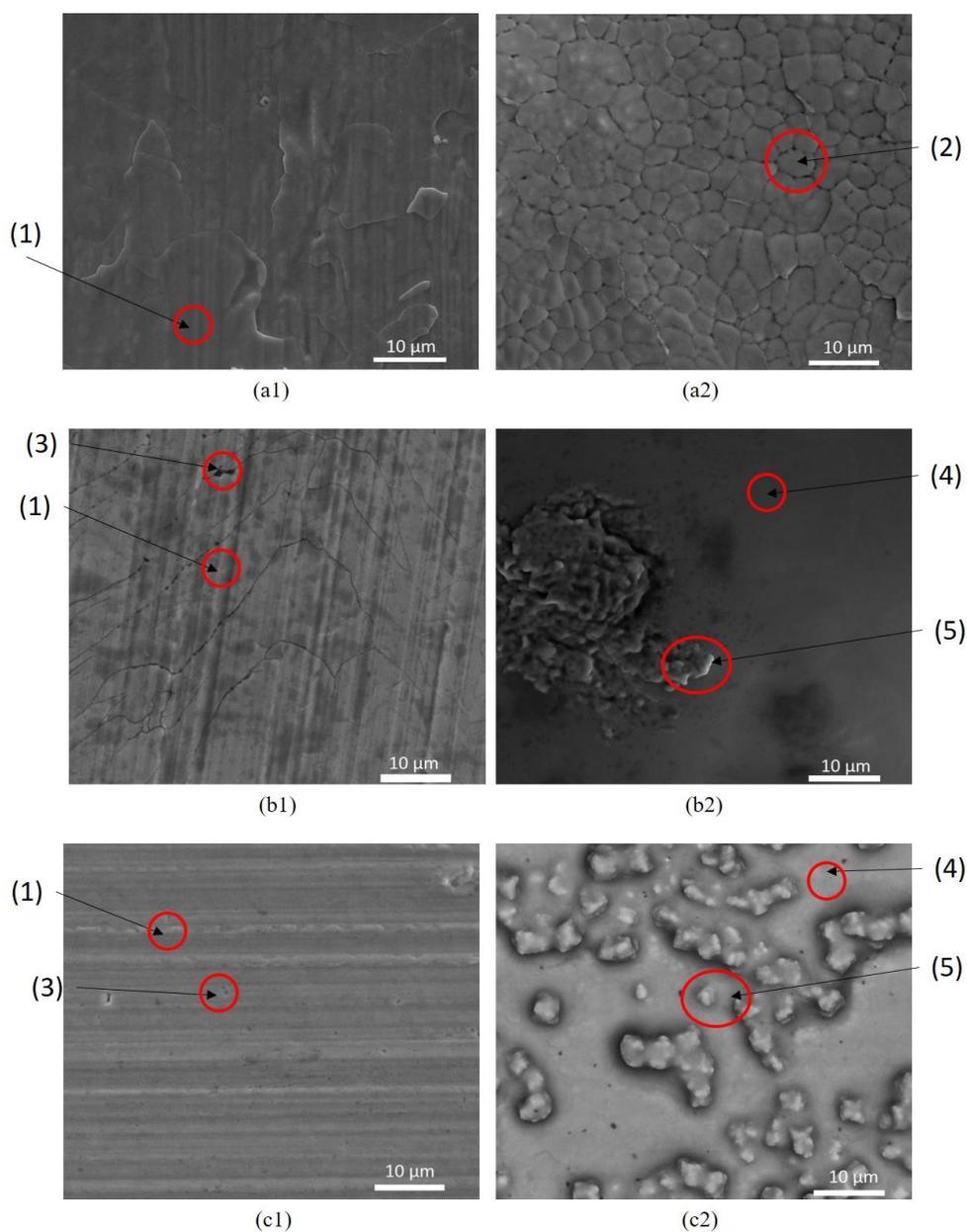
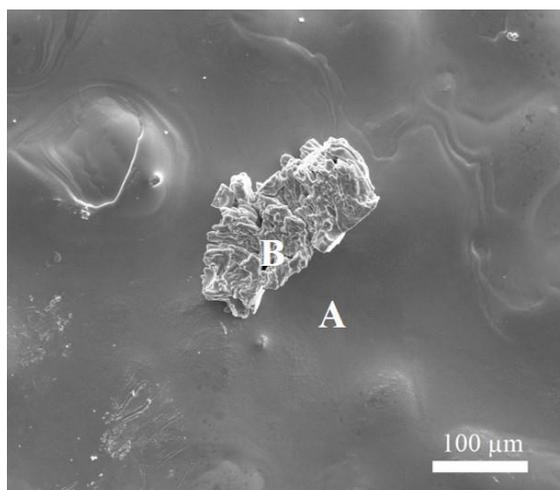


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura das fitas: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn;

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

Fonte: Do autor.

A Figura 20 apresenta a micrografia e análises de *EDS* para a fita Fita-Sn, para as regiões de matriz (A) e de aglomerados (B). Na Tabela 6, estão contidas as concentrações referentes às regiões analisadas, observando-se, como esperado, que não há variação significativa das concentrações nas duas regiões.



(a)

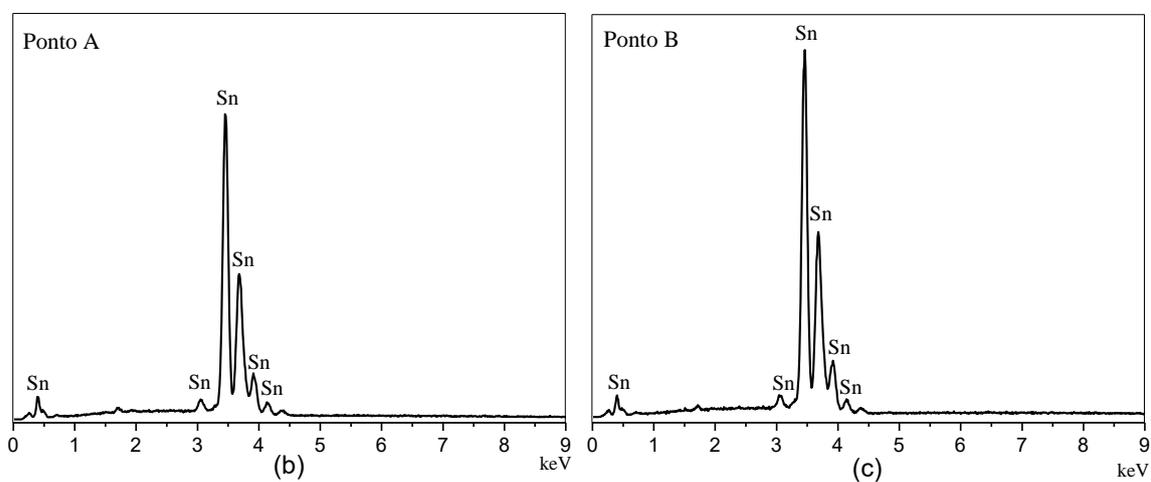
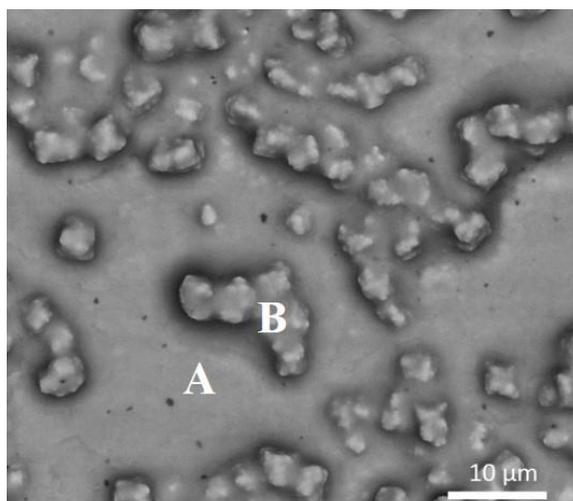


Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn: (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).

Fonte: Do autor.

A Figura 21 apresenta a micrografia e análises de *EDS* para a fita Fita-Sn1Zn, para as regiões de matriz (A) e de aglomerados (B). Na Tabela 6, estão contidas as concentrações para as regiões analisadas, observando-se que não há variação significativa das concentrações nas duas regiões, sugerindo que não houve a formação de fases metaestáveis na fita. Os teores de Zn obtidos por *EDS*, foram próximos aos valores da composição das ligas.



(a)

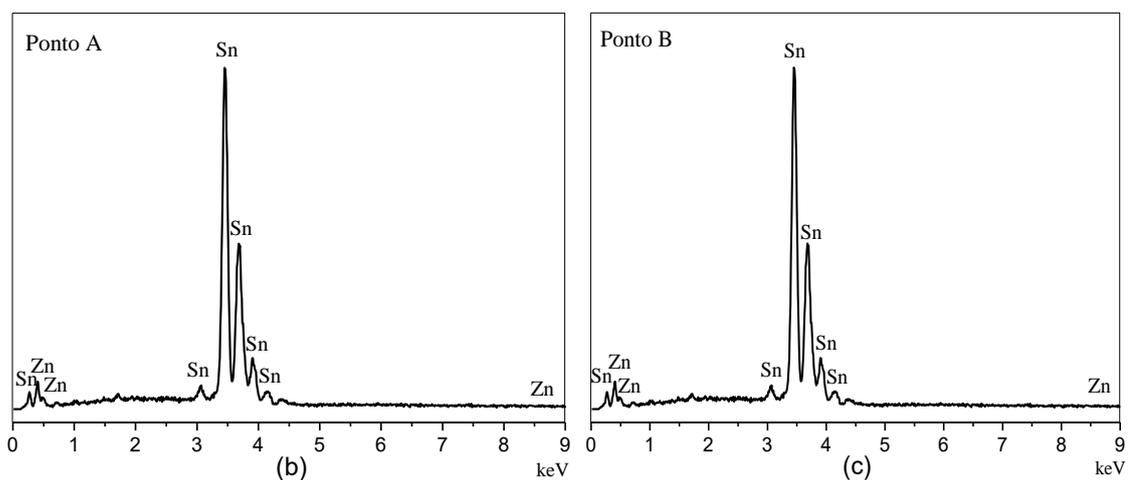
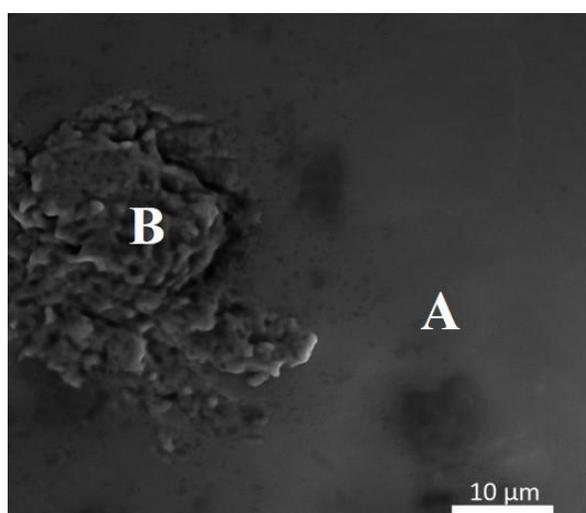


Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn1Zn: (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).

Fonte: Do autor.

A Figura 22 apresenta a micrografia e análises de *EDS* para a fita Fita-Sn3Zn, para as regiões de matriz (A) e de aglomerados (B). Na Tabela 6, estão contidas as concentrações para as regiões analisadas, observando-se que não há variação significativa das concentrações nas duas regiões, sugerindo, como na concentração anterior, que não houve a formação de fases metaestáveis na fita. Os teores de Zn obtidos por *EDS*, foram próximos aos valores da composição das ligas.



(a)

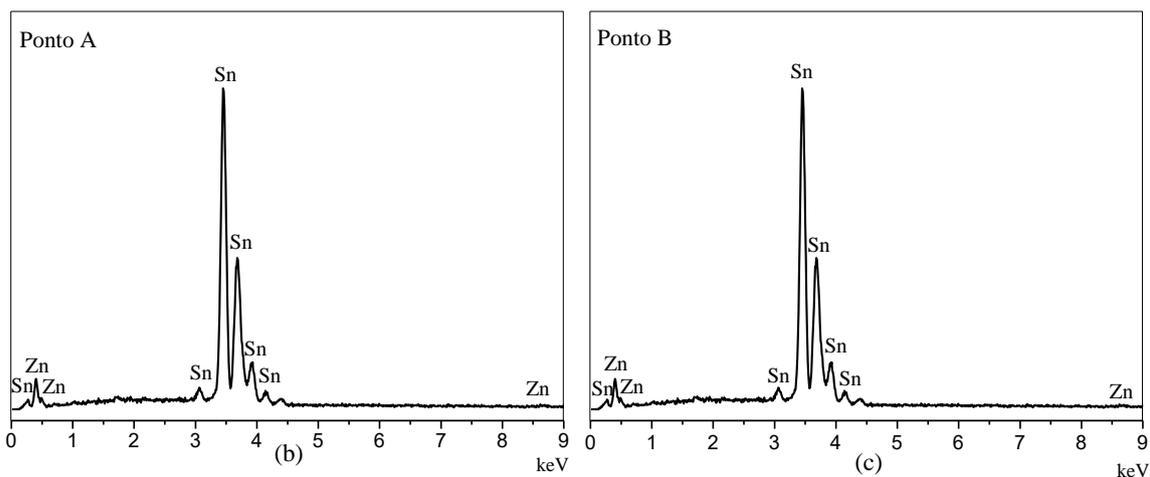


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura com análise de espectroscopia de energia dispersiva para Fita-Sn3Zn (a) micrografia com pontos de análise; (b) região (A); (c) região (B).

Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Microanálise para as fitas de Sn, Sn1Zn e Sn3Zn obtidas por EDS.

Elemento (% em peso)	Liga		
	Sn	Sn1Zn	Sn3Zn
Ponto A			
Sn L	100	99,22	97,24
Zn K	-	0,78	2,76
Total	100	100	100
Ponto B			
Sn L	100	99,16	97,25
Zn K	-	0,84	2,75
Total	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 23 apresenta a distribuição composicional dos elementos metálicos das fitas, através da análise por EDS tipo *line-scan* acoplado ao MEV. Analisando o perfil de distribuição do Zn, há a predominância do elemento nas regiões de contorno de grãos.

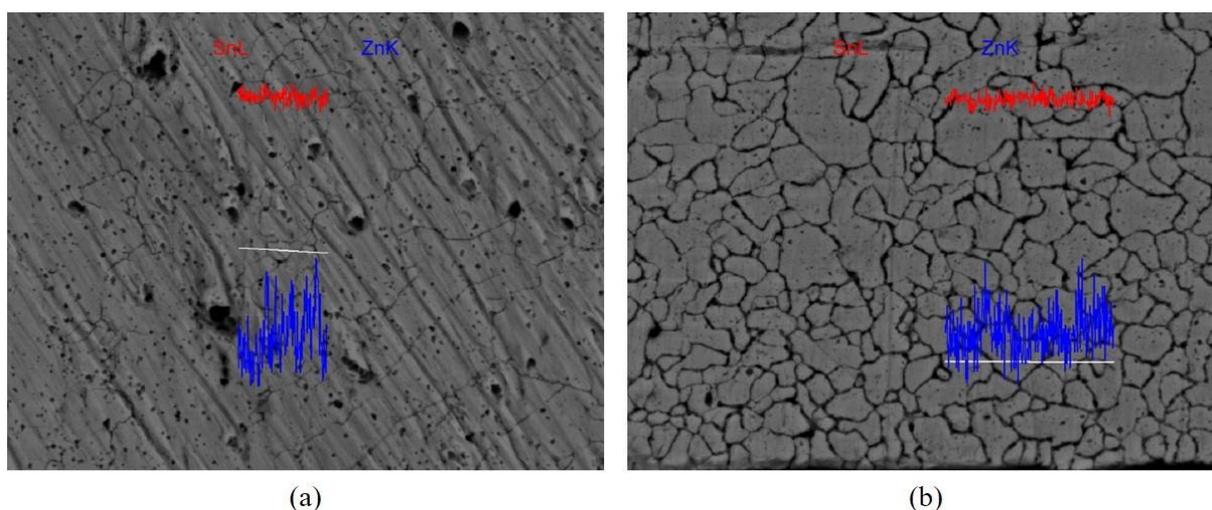


Figura 23 - Micrografia das fitas – destaque para a região varrida no *line-scan*: (a) Fita-Sn1Zn; (b) Fita-Sn3Zn. (Legenda: Vermelho – Sn; Azul – Zn).

Fonte: Do autor.

A Figura 24 apresenta o MEV e a microanálise semi quantitativa por EDS, para as fitas após o recobrimento com PCL. Observa-se a presença dos elementos carbono (C) e oxigênio (O), além dos metais base das ligas (Sn e Zn), com as respectivas concentrações contidas na Tabela 7, demonstrando que houve o recobrimento de PCL, bem como uma morfologia característica sobre as superfícies das fitas.

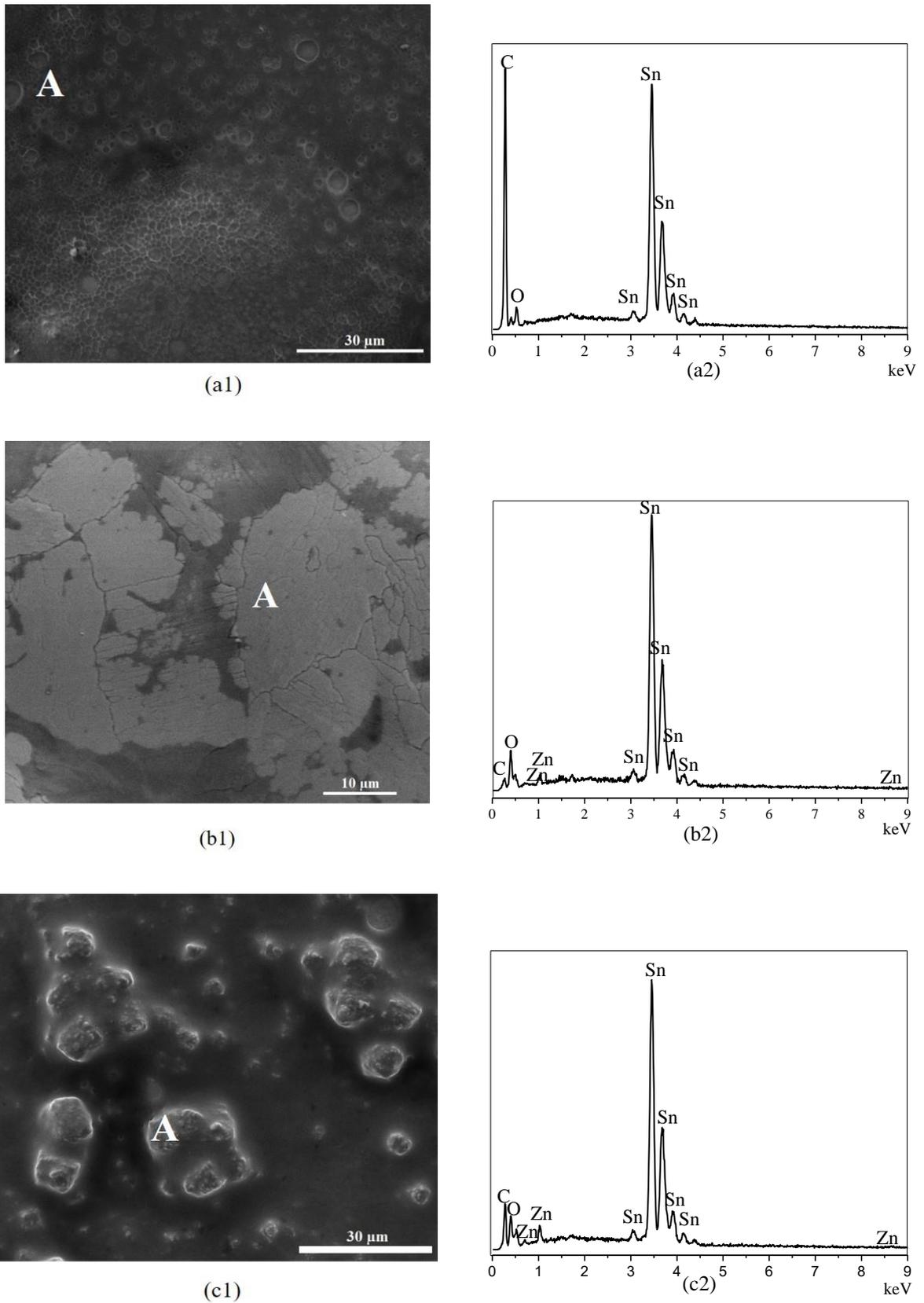


Figura 24 - Micrografia obtida por MEV (1); com análise por EDS (2) em amostras com recobrimento de PCL: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn.

Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Microanálise para as fitas de Sn, Sn1Zn e Sn3Zn, com recobrimento de PCL obtidas por *EDS*.

Elemento (% em peso)	Liga		
	Ponto A	Sn	Sn1Zn
C K	9,00	0,82	2,35
O K	2,20	1,69	2,38
Sn L	88,80	95,33	92,59
Zn K	-	2,16	2,68
Total	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 25 apresenta as micrografias de MEV e as análises semi-quantitativas por *EDS* para as fitas com recobrimento PCL e incorporação de NPAg.

Na Figura 25a e 25b, observa-se o recobrimento de PCL e a incorporação de NPAg em forma de aglomerados sobre o substrato de Sn e Sn3Zn, respectivamente.

A Figura 25c determina a presença de NPAg sobre o filme de PCL. Pelas micrografias, é possível observar a dimensão nano das partículas de prata incorporadas sobre os substratos.

Os resultados de *EDS*, estão descritos na Tabela 8, e comprovam a presença de elemento Ag nas amostras, além do precursor metálico, Sn, e dos elementos constituintes do filme PCL, C e O. A ausência de Zn no resultado de *EDS* para a fita Sn3Zn, pode estar associada ao ponto de análise do *EDS*, ou seja, não foi detectado o elemento. A presença dos elementos Na e Cl na amostra da Fita-Sn3Zn podem ter ocorrido devido a contaminação durante o manuseio da mesma.

Tabela 8 - Microanálise por *EDS* para as fitas de Sn, Sn3Zn com recobrimento de PCL e filme PCL com incorporação de NPAg.

Elemento (% em peso)	Liga		
	Ponto A	Sn	Sn3Zn
C K	16,55	3,72	60,52
O K	19,05	6,61	27,81
Na K	-	2,66	-
Cl K	-	0,50	-
Sn L	63,21	79,59	-
Zn K	-	-	-
Ag L	1,19	6,92	11,67
Total	100	100	100

Fonte: Do autor.

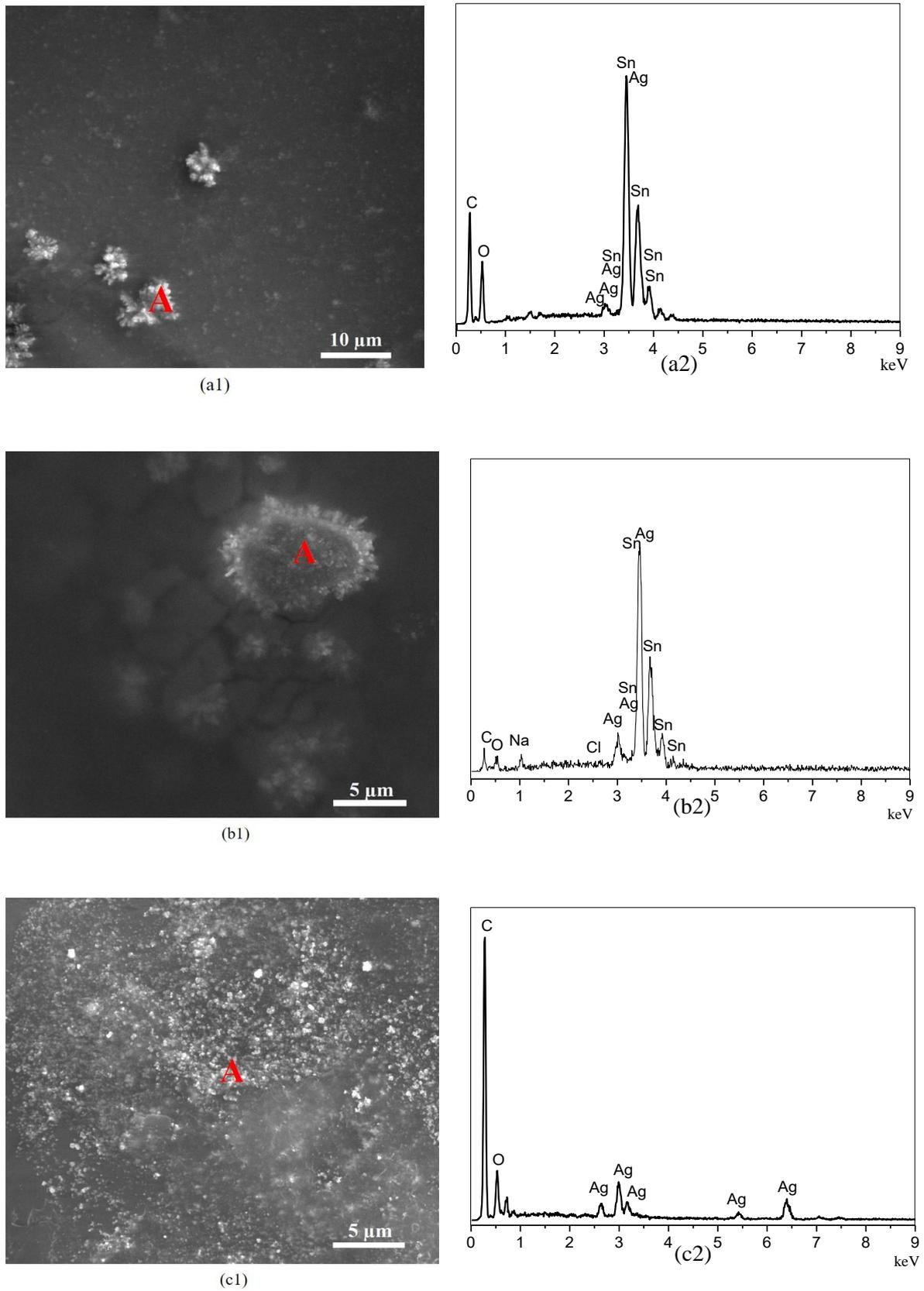


Figura 25 - Micrografia obtida por MEV (1) com análise EDS (2) em amostras com recobrimento de PCL e incorporação de NPAg: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn3Zn; (c) Filme-PCL.

Fonte: Do autor.

5.1.2 Difração de raios X

As Figuras 26a e 26b apresentam os difratogramas realizados nas amostras bruta de solidificação de Sn e da liga Sn1Zn, respectivamente. Observa-se a formação dos picos característicos para os respectivos elementos presentes nos materiais.

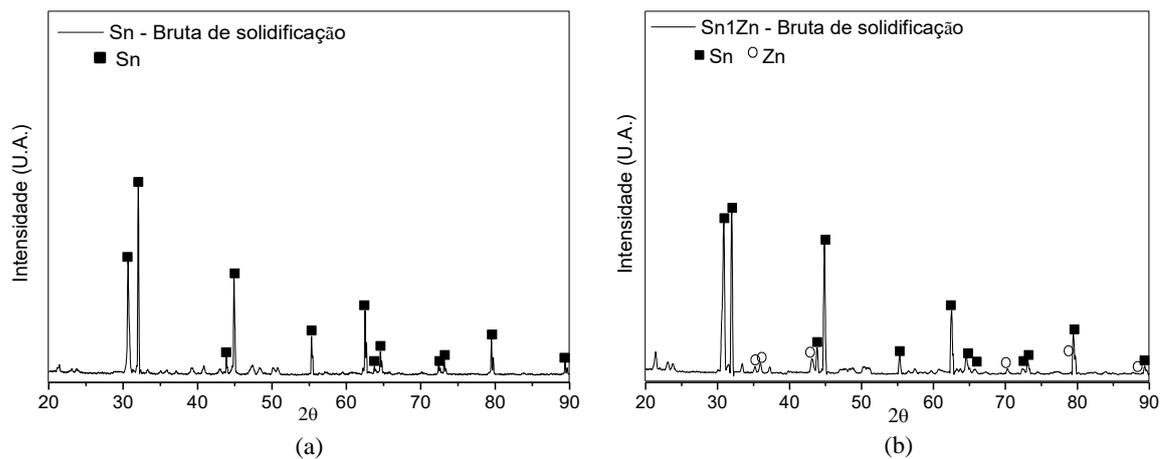


Figura 26 - Difratogramas de raios-X amostras brutas de solidificação: (a) Sn; (b) Sn1Zn.
Fonte: Do autor.

A Figura 27, apresenta os difratogramas realizados nas Fita-Sn, Fita-Sn1Zn e Fita-Sn3Zn, respectivamente, que demonstram a presença dos elementos de liga para elaboração das fitas por *melt spinning*, e ainda, observa-se que não ocorreu amorfização das mesmas [88-90].

Nos difratogramas referentes às ligas Sn-Zn (Figura 27b e Figura 27c) indica que não ocorreu a formação de compostos intermetálicos, e que são constituídos de fases distintas de Sn e Zn, devido à baixa solubilidade mútua, como ocorrido em EL-DALY et al. (2014). Não houve variação significativa entre as faces opacas e brilhantes, a não ser pela intensidade aparente dos picos, onde na composição Sn, a face brilhante apresentou maior intensidade que a face opaca, apresentado inversamente para as ligas, onde a face opaca manteve maior intensidade de picos que a face brilhante. Ainda, de acordo com EL-ASRAM (2006), não há a formação de estrutura amorfa ou metaestável no Sn conformado por *melt spinning* [91].

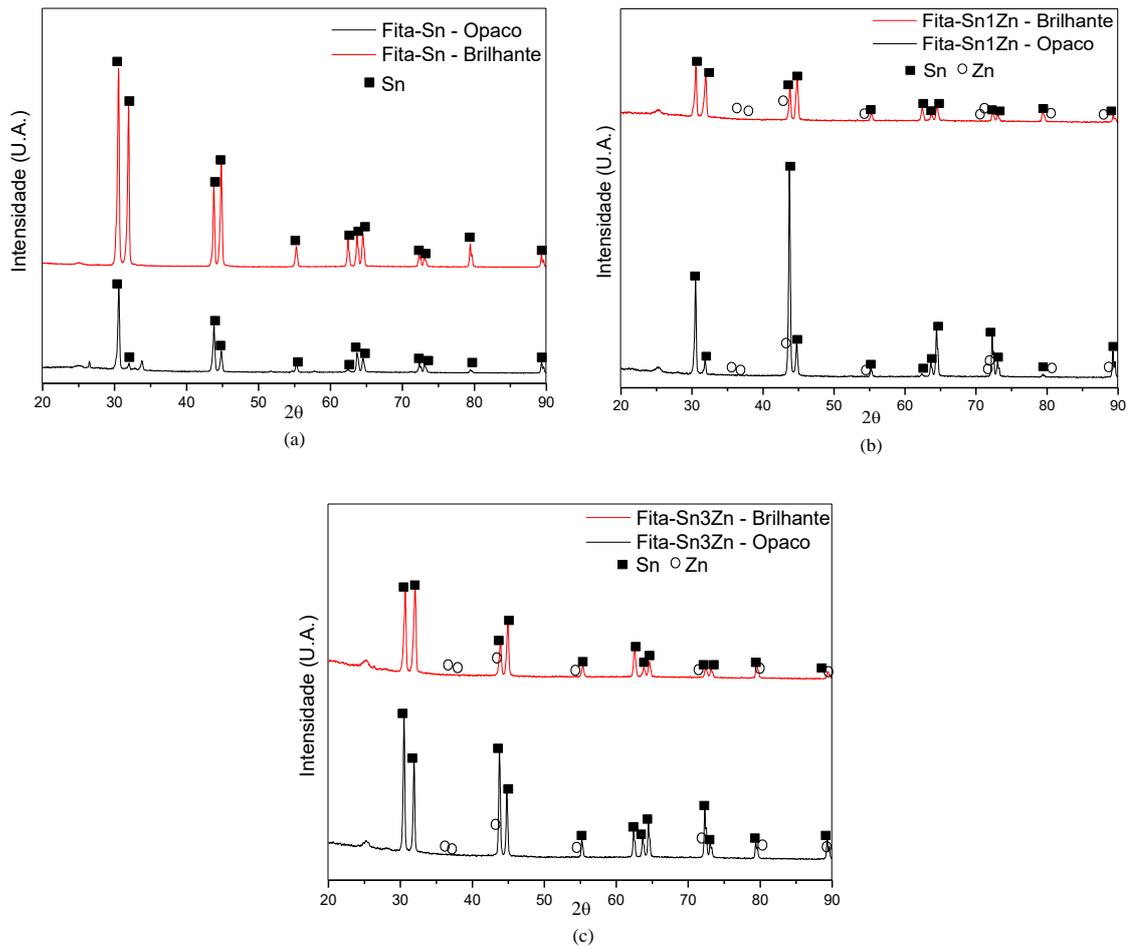


Figura 27 - Difratoigramas de raios X para as fitas obtidas por *melt spinning*: (a) Fita-Sn; (b) Fita-Sn1Zn; (c) Fita-Sn3Zn.

Fonte: Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A Figura 28 apresenta as análises por calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) de aquecimento e resfriamento para as fitas obtidas por *melt spinning* e para as amostras BS obtidas por forno a arco. A temperatura na qual se inicia o processo de fusão foi determinada através da temperatura de sólido (T_s), que corresponde ao ponto de inflexão inicial do pico endotérmico na curva *DSC*. A temperatura de líquido (T_L) refere-se ao pico endotérmico, a que corresponde ao término do processo de fusão. O intervalo entre estas temperaturas corresponde à faixa de fusão, e determina a diferença de temperatura entre o início da fusão e o término da formação

de líquido [46]. Os valores de temperatura de sólido (T_S) e líquido (T_L), bem como a faixa de fusão estão contidos na Tabela 9.

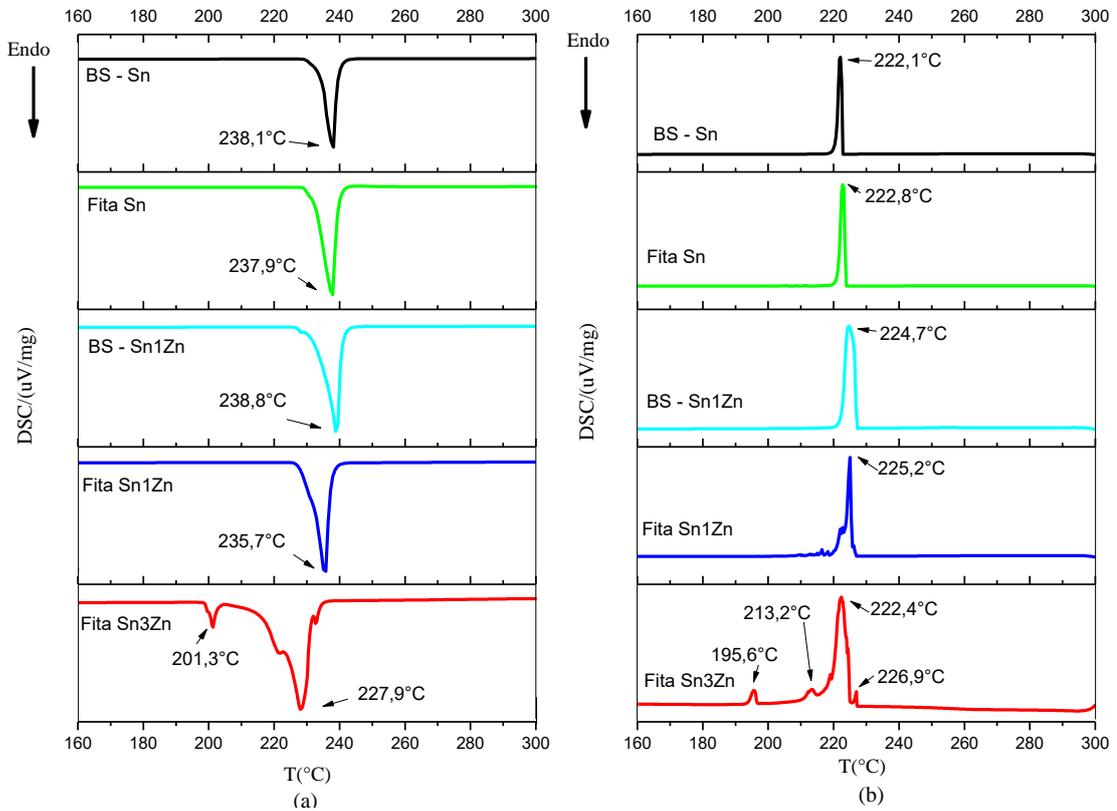


Figura 28 - Análise calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) para as amostras: (a) curva de aquecimento; (b) curva de resfriamento.

Fonte: Do autor.

Tabela 9 - Resultados obtidos por *DSC* para temperatura de fusão das amostras.

Amostra	T_S (°C)	T_L (°C)	Faixa de Fusão (°C)
Sn (BS)	228,8	238,1	9,3
Fita-Sn	228,7	237,9	9,2
Sn1Zn (BS)	225,2	238,8	13,6
Fita-Sn1Zn	224,9	235,8	10,9
Fita-Sn3Zn (1°pico)	198,1	201,3	3,2
Fita-Sn3Zn (2°pico)	204	227,9	23,9

Fonte: Do autor.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 9 e na Figura 28, observa-se que não houve variação significativa entre as T_s para as amostras obtidas por solidificação rápida e por forno a arco, podendo sugerir que não houve amorfização das amostras conformadas por resfriamento rápido, como sugerido por JING et al. (2013) para liga no eutético.

Os valores de T_L para as amostras de Sn, não apresentaram variação significativa, porém para as amostras da liga Sn1Zn, esta variação foi da ordem de 3°C , sugerindo que na amostra por solidificação rápida, há uma diminuição da faixa de fusão do material, como apresentado por JING, SHENG e ZHAO (2013) para liga eutética do sistema Sn-Zn [47].

Para fita Sn3Zn, houve a formação de dois picos característicos de fusão, sendo que o primeiro pico, apresenta T_s a 198°C e o segundo pico a 204°C . Os valores de T_L foram de $201,3^\circ\text{C}$ e $227,9^\circ\text{C}$, respectivamente, sugerindo que ambos os picos estão relacionados com a fusão da liga, pois os mesmos são encontrados na etapa de resfriamento.

5.3 MICRODUREZA

As medidas de microdureza Vickers, apresentadas na Tabela 10, foram realizadas com carga de 0,25 N, com tempo de aplicação de 15 segundos, o valor médio é referente a cinco medidas.

Tabela 10 - Resultados obtidos de microdureza Vickers (HV).

Liga	Microdureza [HV]
BS - Sn - Transversal	$8,20 \pm 0,26$
BS - Sn - Longitudinal	$9,17 \pm 0,44$
Fita - Sn – Face Brilhante	$12,20 \pm 0,78$
Fita - Sn – Face Opaca	$11,00 \pm 0,90$
BS - Sn1Zn - Transversal	$12,54 \pm 0,62$
BS - Sn1Zn - Longitudinal	$11,94 \pm 0,87$
Fita - Sn1Zn - Face Brilhante	$12,50 \pm 0,62$
Fita - Sn1Zn - Face Opaca	$12,18 \pm 0,71$
Fita - Sn3Zn – Face Brilhante	$14,86 \pm 0,31$
Fita - Sn3Zn - Face Opaca	$13,38 \pm 1,60$

Fonte: Do autor.

A dureza do Sn bruta de solidificação, de acordo com Hampshire (1990) é de 9,2 HV e, de acordo com Rodrigues (2009) o valor é 9,0 HV. Com isso, os valores obtidos para as amostras bruta de solidificação estiveram coerentes com os valores obtidos em literatura [17,92]. As amostras conformadas por resfriamento rápido apresentaram valores superiores de microdureza, sugerindo que o rápido resfriamento interferiu no arranjo estrutural do material.

Os valores de microdureza para as fitas Sn1Zn e Sn3Zn comprovaram que a adição de Zn à liga eleva os valores de microdureza, como observado por Das et al. (2009), que obteve microdureza no valor de 16,8 HV para liga eutética Sn9Zn [93].

Pelos valores de microdureza da liga Sn1Zn bruta de solidificação, sugere-se que a solidificação rápida para estas amostras não interferiu na microdureza do material. Ainda assim, ambas faces das fitas apresentaram valores próximos.

Considerando aplicações que disponham da necessidade de maior resistência mecânica, o aumento da microdureza com o acréscimo de Zn é benéfico para este fim. Porém, para situações que não seja primordial o suporte a altas cargas mecânicas, como em malhas metálicas usadas em enxertos faciais e guia ósseo, o aumento da microdureza das fitas se torna uma questão secundária.

5.4 CORROSÃO

5.4.1 Potencial de circuito aberto

O Potencial de circuito aberto (*OCP*) para os substratos de fitas com e sem recobrimento PCL, e com recobrimento PCL e incorporação de NPAg estão apresentados na Figura 29, os ensaios foram realizados em meio 1,5 *SBF* a temperatura de 36,5°C e pH 7,4.

De acordo com os resultados de *OCP*, observa-se que os substratos compostos por Sn e Sn1Zn apresentaram comportamentos semelhantes, com um decaimento inicial do potencial e posterior estabilização da curva, comprovando a tendência de estabilização do filme passivo. De acordo com LIU et al. (2015), os valores de *OCP* são mais nobres para os substratos com menor quantidade de Zn na composição, o que se observa com a curva da liga de maior teor de Zn, Fita-Sn3Zn, a qual apresenta um valor de potencial mais negativo [94].

Os substratos com recobrimento PCL apresentaram valores mais negativos que os respectivos substratos sem o recobrimento, destacando-se a Fita-Sn1Zn com recobrimento PCL que tende a valores mais negativos e não passivação do filme. As curvas das Fitas-Sn3Zn sem e com recobrimento PCL, tiveram comportamento semelhante.

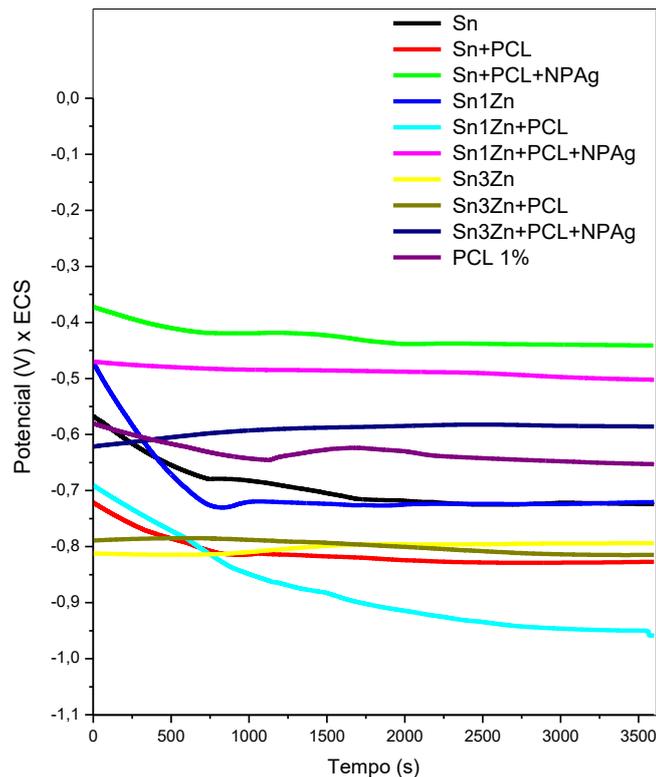


Figura 29 - Curvas de *OCP* para as fitas e filme PCL 1%, em meio 1,5 *SBF*, temperatura de 36,5°C e pH 7,4.

Fonte: Do autor.

As amostras com incorporação de NPAg sobre o recobrimento PCL apresentaram valores de *OCP* menos negativos, que as respectivas ligas sem e com recobrimento PCL. As curvas referentes às fitas Sn e Sn1Zn com recobrimento PCL e incorporada de NPAg, apresentaram comportamentos semelhantes, as curvas apresentaram-se estável, sugerindo a estabilização do filme passivo sobre o material. Para a fita Sn3Zn com recobrimento PCL e incorporada de NPAg, observa-se uma característica ascendente das curvas, o que sugere a formação de um filme passivo seguida de estabilização.

A curva *OCP* para o filme PCL 1% apresenta comportamento de estabilização do filme passivo sobre o material, o qual é verificado pela tendência constante da curva *OCP*.

5.4.2 Curvas de polarização anódica linear

A Figura 30 apresenta o uso da técnica de extrapolação de Tafel na obtenção dos parâmetros eletroquímicos para as amostras ensaiadas por polarização anódica linear. Através das tangentes traçadas nas curvas catódicas e anódicas obteve-se os valores dos parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}). No instante em que a curva se torna constante em relação à densidade de corrente, obteve-se o parâmetro de densidade de corrente de passivação (I_{pass}). A partir do momento no qual há variação na densidade de corrente e estabilização do potencial aplicado, observa-se o parâmetro de potencial de pite (E_{pite}).

O trecho no gráfico situado entre os pontos A e B refere-se à região catódica do ensaio. A partir da região B para valores mais positivos de potencial, situa-se a região anódica do sistema. A região C-D refere-se à passivação do material, originada a partir da formação superficial de óxidos, de acordo com as equações (3) a (7). A região E, da Figura 29, refere-se ao ponto de início de formação de pites, no qual há aumento nos valores de densidade de corrente sem a variação dos valores de potencial. Até o momento onde há o rompimento do filme passivo e então inicia-se, novamente, a corrosão do material, do qual o trecho F-G se caracteriza, com a tentativa de formação de novos pites, porém há o reparo do filme passivo, evitando a formação de pites [51].

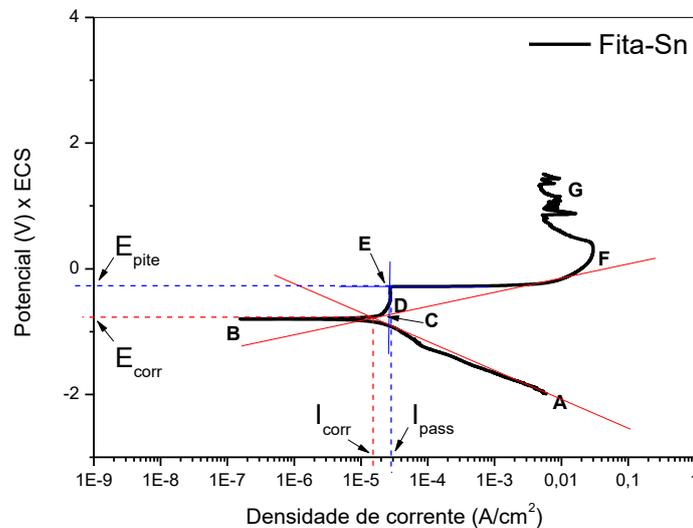


Figura 30 - Parâmetros obtidos a partir da curva de polarização anódica linear para Fita-Sn.
Fonte: Do autor.

Pelas curvas de polarização anódica linear da Figura 31, para as fitas sem e com recobrimento PCL e com recobrimento PCL e incorporação de NPAg, em solução de 1,5 *SBF* na temperatura de 36,5°C e pH de 7,4, foi possível determinar o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (I_{corr}) e a corrente de passivação (I_{pass}) e o potencial de pite (E_{pite}) conforme apresentado na Tabela 11.

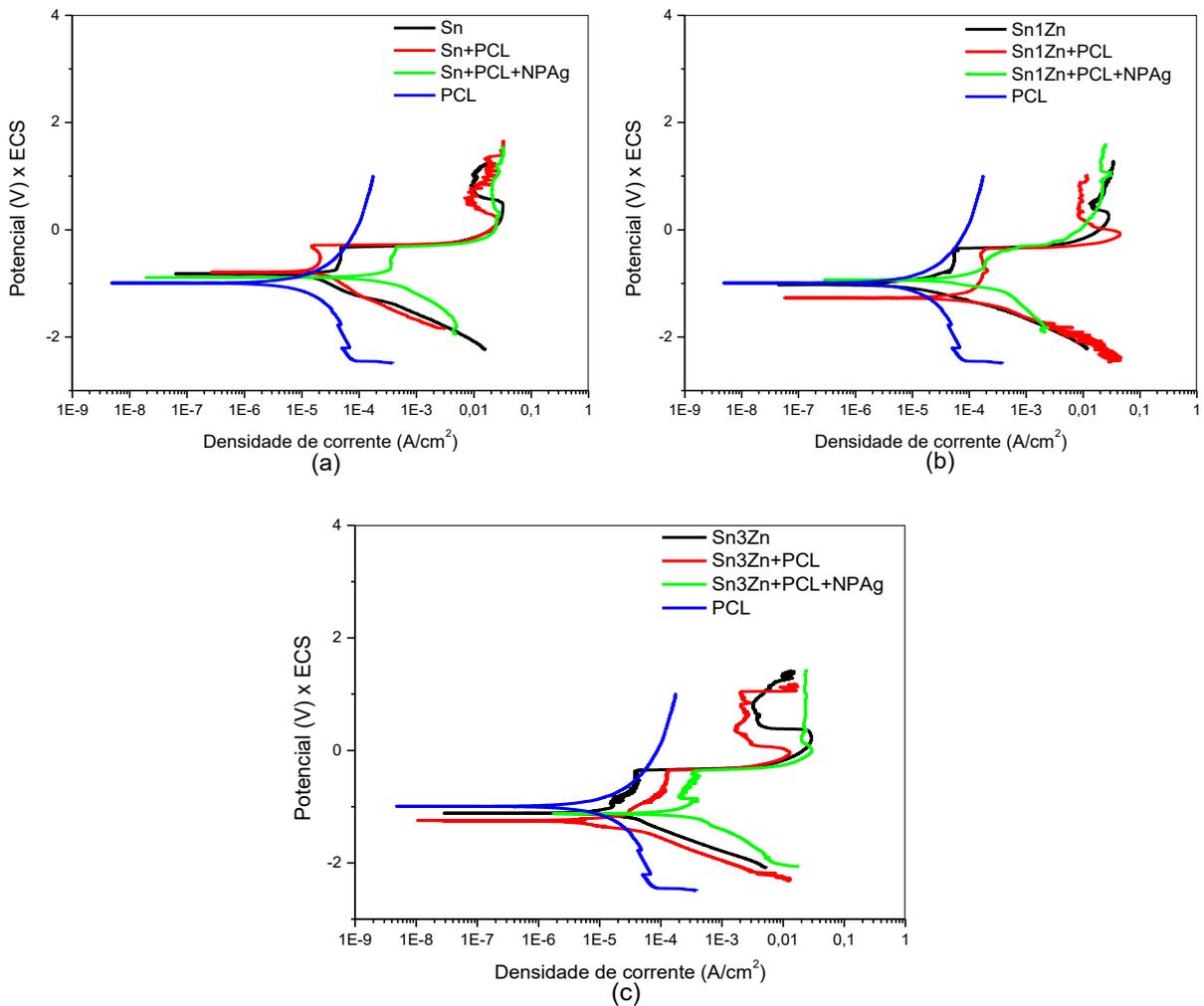


Figura 31 - Curvas de Polarização anódica linear para as fitas e filme PCL 1%, em meio 1,5 *SBF*, na temperatura de 36,5°C e pH 7,4: (a) Fitas-Sn; (b) Fitas-Sn1Zn; (c) Fitas-Sn3Zn.

Fonte: Do autor.

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos para as fitas em meio 1,5 SBF.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)	I_{pass} (A/cm²)	E_{pite} (V)
Sn	-0,78 ± 0,04	(1,17 ± 0,21) E-5	(2,43 ± 0,10) E-5	-0,29 ± 0,04
Sn + PCL	-0,80 ± 0,05	(1,43 ± 0,20) E-5	(1,83 ± 0,43) E-5	-0,29 ± 0,01
Sn+PCL+NPAg	-0,91 ± 0,04	(1,91 ± 0,07) E-5	(5,87 ± 0,83) E-4	-0,31 ± 0,02
Sn1Zn	-1,07 ± 0,06	(1,22 ± 0,12) E-5	(5,23 ± 0,50) E-5	-0,35 ± 0,02
Sn1Zn + PCL	-1,02 ± 0,20	(1,50 ± 0,03) E-5	(4,36 ± 0,26) E-5	-0,33 ± 0,01
Sn1Zn+PCL+NPAg	-0,87 ± 0,06	(2,88 ± 0,56) E-5	(2,11 ± 0,47) E-4	-0,55 ± 0,02
Sn3Zn	-1,12 ± 0,02	(1,64 ± 0,14) E-5	(3,95 ± 0,01) E-5	-0,32 ± 0,01
Sn3Zn + PCL	-1,22 ± 0,40	(1,25 ± 0,04) E-5	(3,73 ± 0,30) E-5	-0,33 ± 0,02
Sn3Zn+PCL+NPAg	-1,09 ± 0,04	(5,38 ± 0,66) E-5	(3,33 ± 0,88) E-4	-0,73 ± 0,07
PCL 1%	-0,76 ± 0,06	(4,23 ± 0,98) E-7	(1,41 ± 0,03) E-4	-

Fonte: Do autor.

De acordo com os parâmetros contidos na Tabela 11, as fitas de Sn, apresentam uma tendência de valores de E_{corr} mais negativos para as amostras com recobrimento PCL e incorporação de NPAg. Porém, somente com o recobrimento PCL, os valores de E_{corr} são estatisticamente semelhantes à fita sem recobrimento. Com a incorporação de NPAg, verifica-se uma diminuição no E_{corr} , sugerindo que as nanopartículas aumentam a atividade corrosiva no sistema, decorrentes da maior área superficial na amostra, aumento nos sítios ativos, além da não uniformidade na incorporação de nanopartículas sobre a superfície da fita.

O mesmo é verificado para os valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), dos quais as fitas de Sn sem e com recobrimento PCL 1% se mantiveram semelhantes, havendo distinção somente na incorporação de NPAg, na qual houve aumento no I_{corr} , evidenciando novamente as características de maior área superficial do sistema com a incorporação de NPAg. O parâmetro E_{pite} se manteve semelhante nas condições apresentadas das fitas de Sn.

A densidade de corrente de passivação (I_{pass}) para as fitas de Sn, sem e com recobrimento PCL 1%, apresentaram valores semelhantes, comprovando que o recobrimento PCL não interfere nos parâmetros de corrosão do Sn. A incorporação de NPAg, neste caso, faz com que o I_{pass} sofra um deslocamento para valores superiores, deste modo, comprovando que há influência das NPAg sobre o declínio nas propriedades de corrosão do Sn.

Mesmo os parâmetros obtidos para o filme PCL 1% sugerirem maiores atividades corrosivas, o encontrado nas fitas de Sn com o recobrimento polimérico não apresentou variações significativas, sugerindo, então, que os óxidos de Sn formados sejam mais estáveis, homogêneos e aderentes à superfície, quando em formação de compósito ao metal.

De acordo com os valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) contidos na Tabela 11, verifica-se que com o aumento na concentração de Zn, há diminuição do E_{corr} e aumento do I_{corr} , como verificado por LIU et al. (2015), para ligas do sistema Sn-Zn [92,95]. Verifica-se também, que com o recobrimento PCL, não há alterações significativas nos parâmetros eletroquímicos para as fitas das ligas, sugerindo-se que devido as características de bioreabsorção e a espessura do recobrimento, o mesmo não influencia nas propriedades de corrosão dos substratos, onde a formação dos óxidos de estanho são mais estáveis, homogêneos e aderentes à superfície [47].

Com a incorporação de NPAg nas fitas de ligas Sn-Zn, os valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) não apresentaram variações significativas, porém houve um deslocamento na densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) para valores superiores quando na presença de nanopartículas, contribuindo ao processo de corrosão.

A densidade de corrente de passivação (I_{pass}), para as fitas de Sn-Zn, com e sem recobrimento PCL 1%, para ambas as composições, se mantiveram semelhantes, sugerindo que a formação da camada de óxido seja estável e aderente, e que não houve influência do recobrimento polimérico sobre a camada de passivação.

A incorporação de NPAg, por sua vez, assim como para a fita de Sn, elevou os valores de I_{pass} , demonstrando que as nanopartículas se apresentaram menos susceptíveis à passivação, influenciando negativamente na formação do filme de passivação sobre o material, sugerindo que devido à maior formação de sítios ativos decorrentes da não homogeneidade das nanopartículas sobre a superfície polimérica, estas tornaram a formação dos óxidos menos aderentes e uniformes sobre a superfície do substrato.

Os valores de E_{pite} para as fitas de Sn com e sem recobrimento se mantiveram próximas, da mesma forma que para a amostra com incorporação de NPAg. Porém, as amostras das fitas Sn1Zn e Sn3Zn, com recobrimento PCL e com incorporação de NPAg, de maneira geral, apresentaram valores de E_{pite} mais negativos que as respectivas amostras das fitas sem recobrimento, demonstrando a formação de pites mais rapidamente nas fitas com o recobrimento e a incorporação de NPAg. Com isso, as fitas do sistema Sn-Zn apresentaram menores valores de E_{pite} , sugerindo que a passividade do Sn é mais estável.

5.4.3 Por imersão

A Figura 32 apresenta as massas para as amostras ensaiadas no início e no final do ensaio de corrosão por imersão, bem como a perda de massa percentual durante o período ensaiado. Os dados da Tabela 12 apresentam as taxas de corrosão obtidas para os substratos através da técnica de corrosão por imersão, em acordo com a norma ASTM G31 [74].

Pela Figura 32, é possível associar uma maior perda percentual nas amostras que continham Zn e incorporação de NPAG em sua formulação, sugerindo uma maior atividade do Zn, bem como a heterogeneidade superficial da incorporação de NPAG contribuíram para maiores taxas de corrosão, como verificado na Tabela 12 [20-22].

Para as fitas de Sn, sem recobrimento de PCL, de acordo com a Tabela 12, a taxa de corrosão se mostrou inferior àquela com recobrimento PCL e com recobrimento PCL e incorporação de NPAG, sugerindo que o estanho sem associação ao polímero apresenta uma menor atividade corrosiva no meio eletrolítico.

O mesmo foi encontrado para as ligas de Sn1Zn e Sn3Zn. As taxas de corrosão são maiores para as fitas com recobrimento PCL e com recobrimento PCL e incorporação de NPAG, sugerindo que o filme óxido formado nas amostras sem recobrimento são mais estáveis, assegurando maior resistência à corrosão neste meio.

Com isso, o acréscimo de Zn nas fitas contribui negativamente com a resistência à corrosão. O mesmo é observado com o recobrimento de PCL 1%, do qual apresentou maiores taxas de corrosão comparadas as fitas sem o recobrimento, podendo estar associado a baixa aderência do polímero sobre o óxido do metal.

A incorporação de NPAG também apresentou uma menor contribuição à resistência a corrosão, do qual há um aumento mais significativo da taxa de corrosão das fitas, sugerindo que a heterogeneidade superficial, bem como o maior número de sítios ativos decorrentes da incorporação das nanopartículas, leve o material a apresentar maior corrosão.

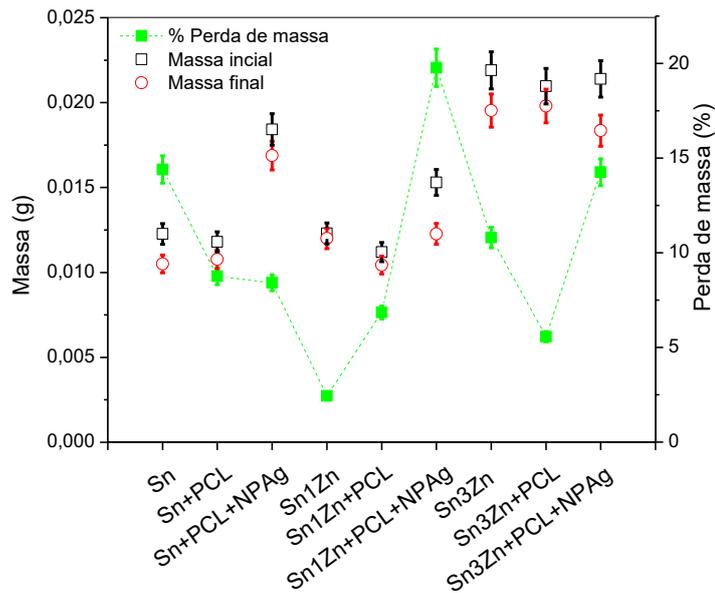


Figura 32 - Ensaio de corrosão por imersão em 1,5 *SBF*, a 36,5°C pH 7,4.

Fonte: Do autor.

Tabela 12 - Taxa de corrosão por imersão.

Amostra	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sn	(1,47 ± 0,23) E-3
Sn + PCL	(8,25 ± 0,51) E-3
Sn + PCL + NPAg	(9,82 ± 0,74) E-2
Sn1Zn	(1,88 ± 0,35) E-3
Sn1Zn + PCL	(5,89 ± 0,76) E-3
Sn1Zn + PCL + NPAg	(1,51 ± 0,59) E-2
Sn3Zn	(5,35 ± 0,74) E-3
Sn3Zn + PCL	(5,26 ± 0,58) E-3
Sn3Zn + PCL + NPAg	(1,26 ± 0,63) E-2

Fonte: Do autor.

5.5 ENSAIO DE BIOATIVIDADE

O ensaio de bioatividade descreve a habilidade de formação de apatitas sobre a superfície de implantes metálicos, em solução *SBF*, por um período de quatro semanas.

A Figura 33 apresenta MEV da superfície da Fita-Sn durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade, bem como a análise semi quantitativa por *EDS*, para os pontos A identificados nas imagens.

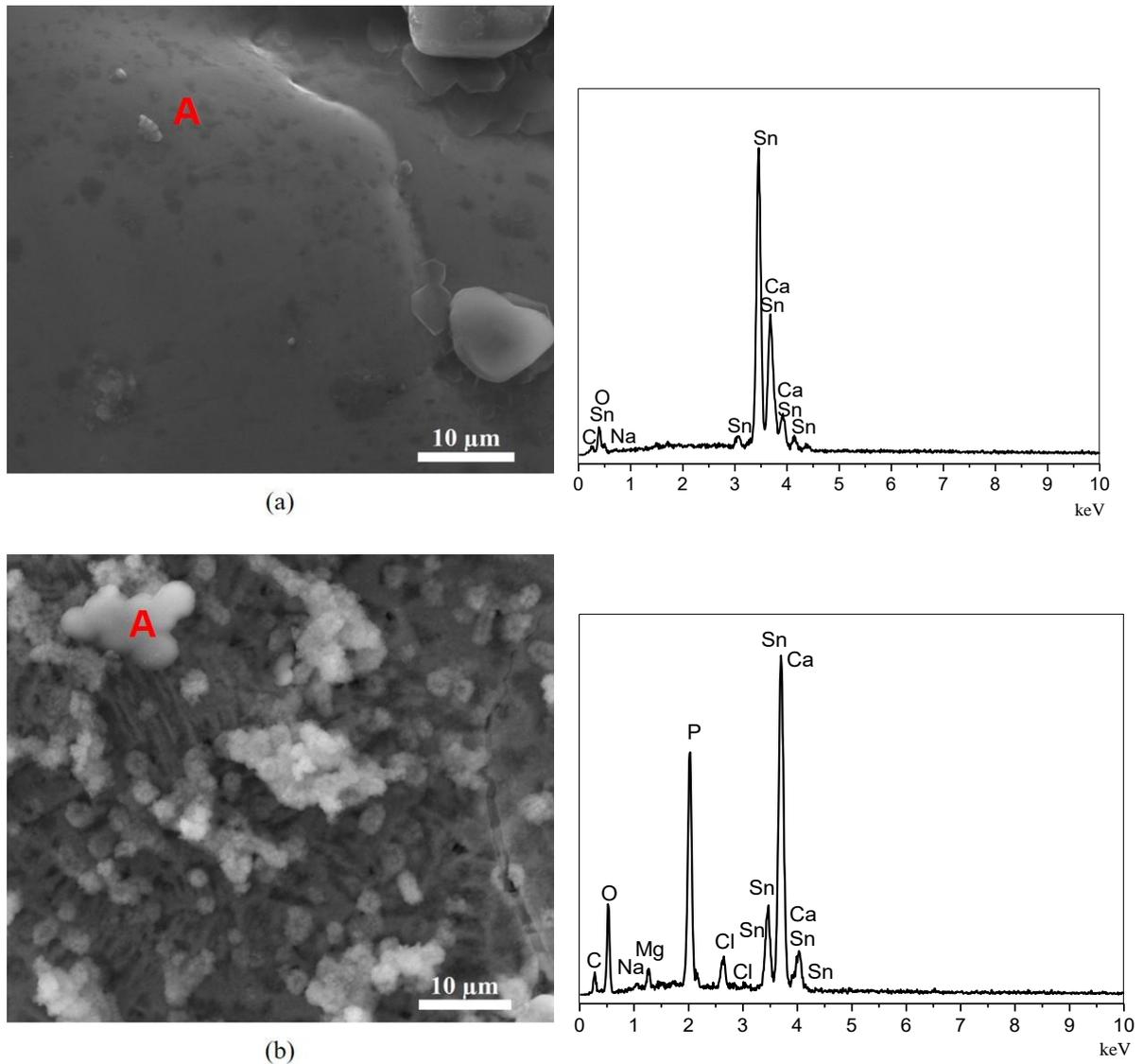


Figura 33 - Micrografia obtida por MEV com análise *EDS* para ensaio de bioatividade para Fita-Sn: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

Através da Figura 33a, observa-se que na primeira semana do ensaio não houve atividade referente à formação de apatita na superfície da Fita-Sn, pois apesar da presença do cálcio (Ca)

e oxigênio (O), há ausência de picos referentes ao fósforo (P), o que sugere que na região de análise pode ter havido baixa homogeneidade do elemento [83,86].

A Figura 33b, referente à quarta semana do ensaio, demonstra que houve a formação da estrutura de apatita mais uniforme sobre a superfície da fita, observa-se a presença de nódulos de mineralização de apatitas distribuídas, em forma predominantemente globular, com diâmetro aproximado de $3\mu\text{m}$, com a presença de trincas e sobreposição de camadas na superfície. Pela análise de *EDS*, realizado no ponto A da Figura 33b, obteve-se razão atômica de Ca por P, tendo o valor de 1,39, comprovando que não houve a formação de hidroxiapatita sobre a fita.

Os teores de sódio (Na), magnésio (Mg) e cloro (Cl) presentes nas análises de *EDS* da Figura 33, podem ser provenientes da solução *SBF*. Desta forma, pode ter ocorrido impregnação desses elementos na superfície, não sendo possível sua retirada com a lavagem em água destilada. Este mesmo comportamento é observado nas análises *EDS* para as demais composições, salvo ausência de um ou outro elemento citado na amostra. Assim como os elementos carbono (C) e o oxigênio (O), podem ser decorrentes de contaminação por matéria orgânica nas amostras. Os valores de concentrações das análises *EDS* são apresentados na Tabela 13.

A Figura 34 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn, do ensaio de bioatividade, das quatro semanas e o espectro da Fita-Sn, sem ensaio de bioatividade (semana 0) utilizado como controle, para comparação com as condições empregadas. Através do espectro foi possível observar bandas características do grupo OH^- a 3643 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} do tipo A em 1480 cm^{-1} , enquanto em 1400 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação do carbono do grupo CO_3^{2-} do tipo B, indicando dessa forma a formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1150 , 1020 e 590 cm^{-1} , esta última referente à vibração da ligação assimétrica do fosfato [73,96]. Na fita controle, estas bandas não são bem acentuadas, o que caracteriza que, realmente, não há formação de nódulos de mineralização de apatitas.

O espectro de infravermelho está coerente com as micrografias obtidas por MEV na Figura 33, pois há um aumento acentuado na formação do espectro da primeira para a quarta semana, como observado pelo aumento de apatitas na micrografia por MEV.

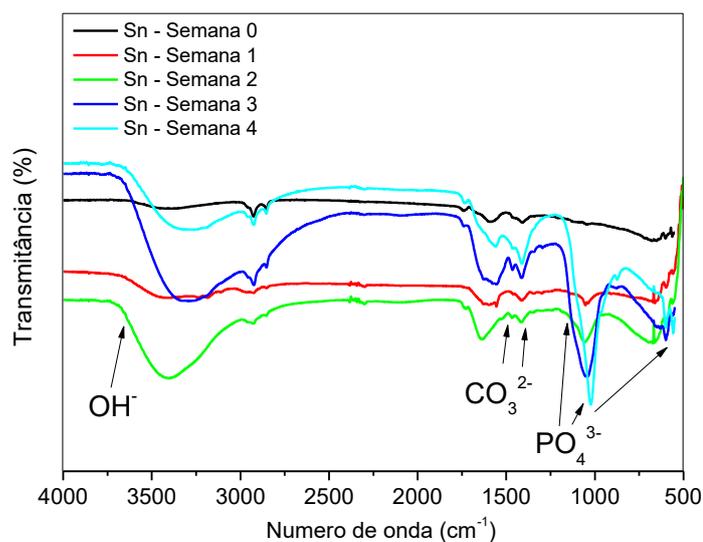


Figura 34 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

A Figura 35 apresenta micrografias MEV e análise *EDS* para as amostras com recobrimento de PCL em substrato de Sn (Fita-Sn+PCL). Na Figura 35a, a micrografia sugere a formação característica do recobrimento de PCL, e ainda uma deposição de apatitas já formada na primeira semana de ensaio.

Isto é comprovado através da análise semi quantitativa por *EDS*, cujas concentrações encontram-se na Tabela 13 pela presença de picos característicos de fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O). Na imagem de MEV referente à quarta semana de ensaio, Figura 35b, observa-se a presença de maior superfície de nódulos de mineralização de apatitas, com formação globular de diâmetros aproximado de 3 a 5 μm . Pela razão atômica de Ca por P, obteve valor de 1,34, comprovando que não houve a formação de hidroxiapatita.

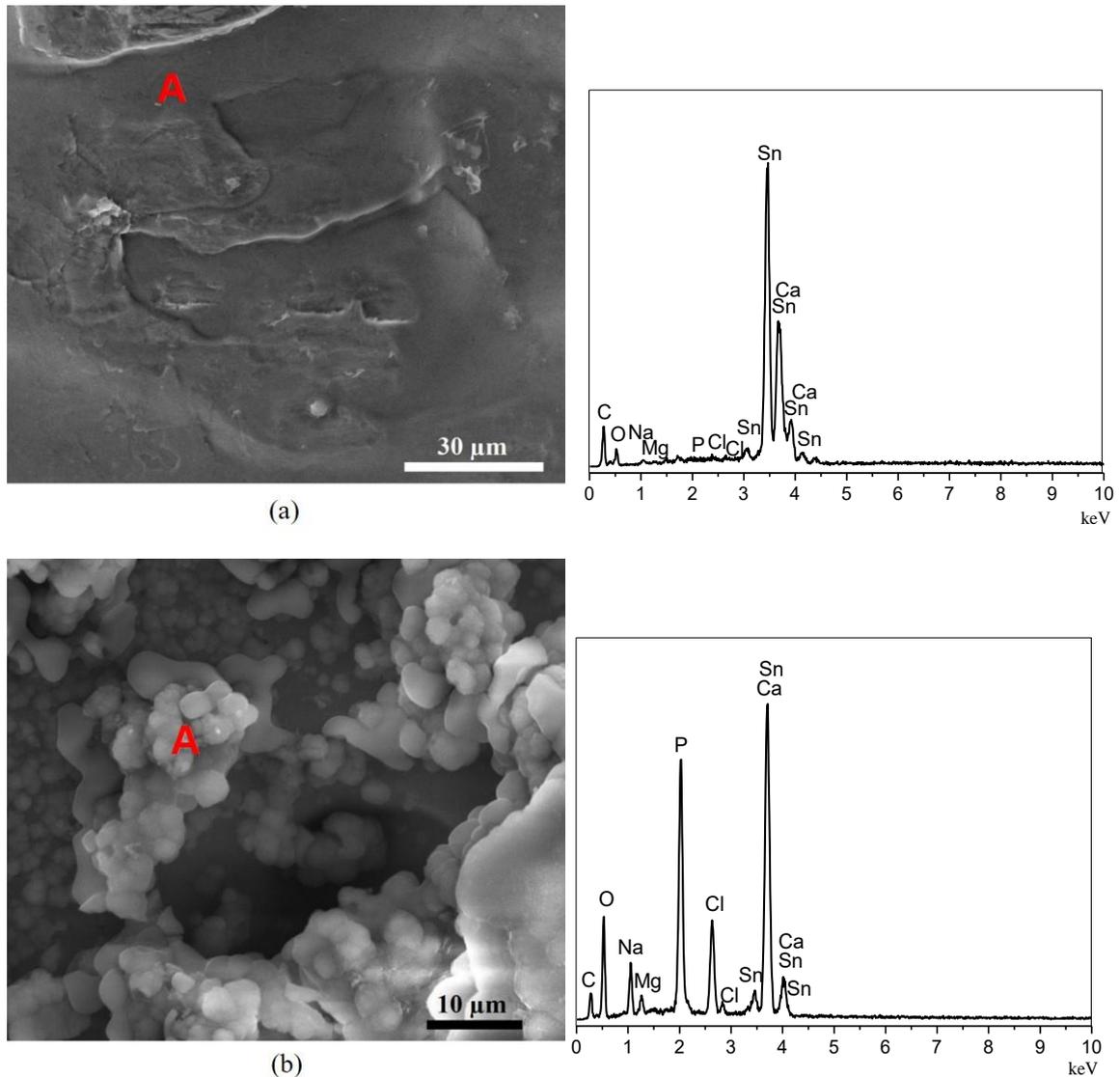


Figura 35 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 36 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn+PCL, dos ensaios de bioatividade, das quatro semanas e o espectro da Fita-Sn+PCL sem ensaio de bioatividade (semana 0) utilizado como controle, para comparação com as condições empregadas. Através do espectro foi possível observar bandas características do grupo OH^- a 3640 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} do tipo A em 1490 cm^{-1} e do tipo B em 1420 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação do carbono, indicando a formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a $1140, 1020$ e 565 cm^{-1} [73,96].

Os espectros de infravermelho, Figura 36, estão coerentes com as micrografias obtidas por MEV na Figura 35, pois na primeira semana de ensaio, ocorre menor formação de nódulos de mineralização de apatitas, em comparação com as demais semanas.

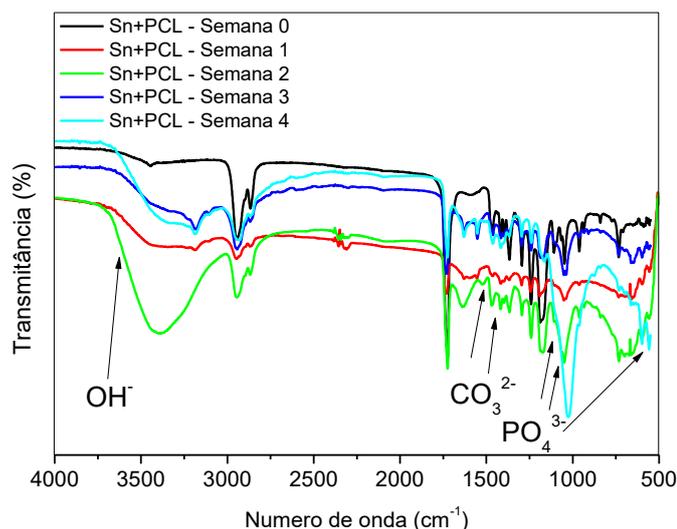


Figura 36 - Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn+PCL, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

A Figura 37 apresenta as micrografias obtidas por MEV, e as análises por *EDS* para amostras de Sn com recobrimento PCL e incorporação de NPAg, Fita-Sn+PCL+ NPAg. Na Figura 37a observa-se o filme de PCL sobre o substrato de Sn, e aglomerados compostos das NPAg.

Na análise por *EDS* observa-se a presença de Ag sobre a região de análise, bem como a presença de fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) referentes à atividade mineralizadora de apatitas, além do metal substrato (Sn), carbono (C) e oxigênio (O) referentes à PCL.

Na quarta semana do ensaio, representado na Figura 37b, devido à maior atividade de formação de apatita, é mais pronunciada a irregularidade superficial de nódulos de mineralização de apatitas, além de estrutura globular predominante e os elementos constituintes citados. De acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 13, referentes à análise de *EDS*, nota-se a maior concentração dos elementos precursores das apatitas, contudo não há a formação de hidroxiapatita, ficando evidente na relação da razão atômica de Ca por P, cujo valor é de 1,44.

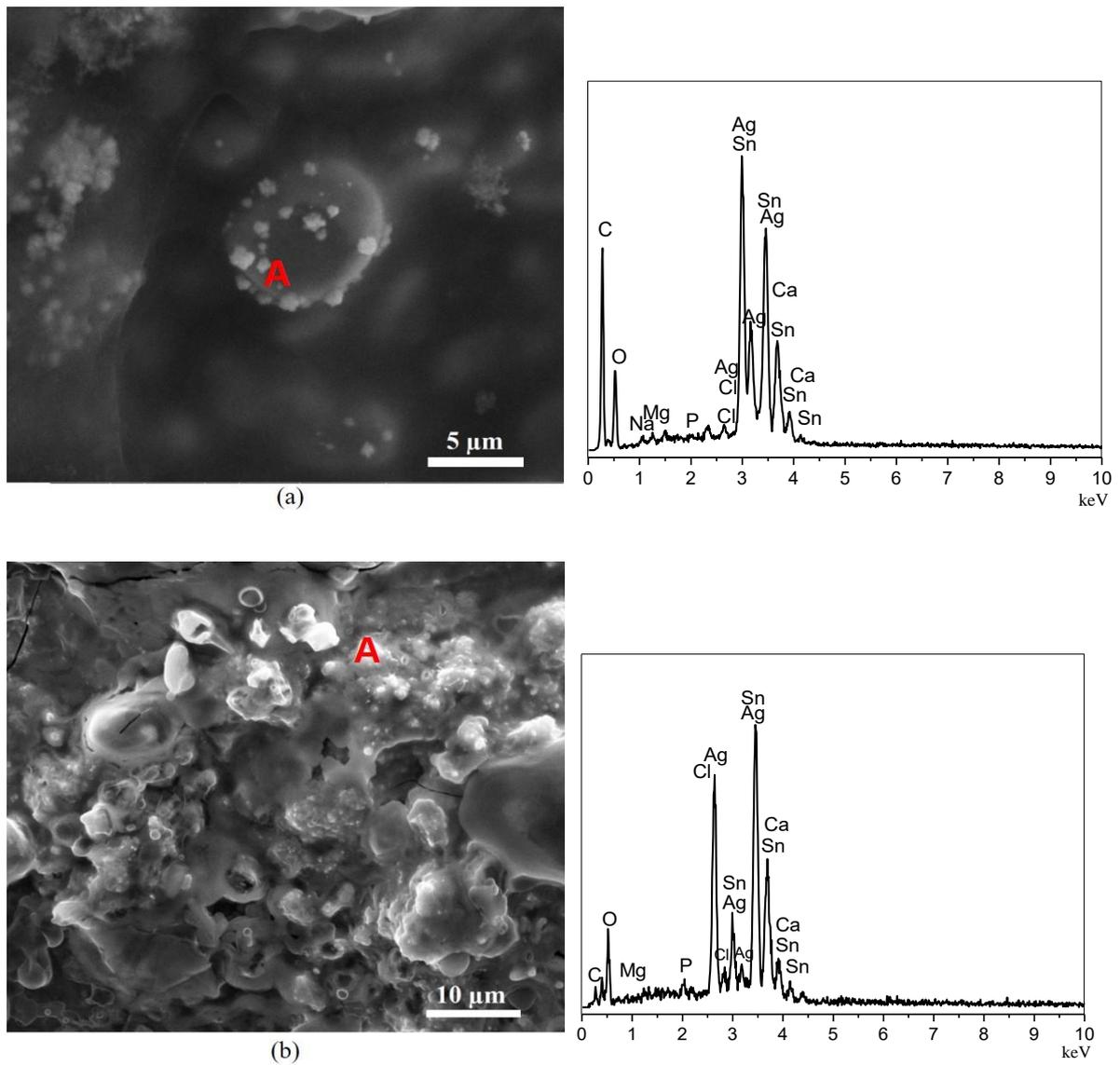


Figura 37 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn+PCL+NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 38 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn+PCL+NPAg, no ensaio de bioatividade, nas quatro semanas e da fita sem ensaio de bioatividade (semana 0), usada como referência. Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH^- a 3610 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1500 cm^{-1} e tipo B em 1412 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, indicando a

atividade de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1140, 1030 e 590 cm^{-1} [73,96].

Os espectros de infravermelho estão coerentes com as micrografias obtidas por MEV na Figura 37, pois há um aumento acentuado na formação do espectro da quarta semana, como observado pelo aumento de elementos Ca e P na micrografia por MEV.

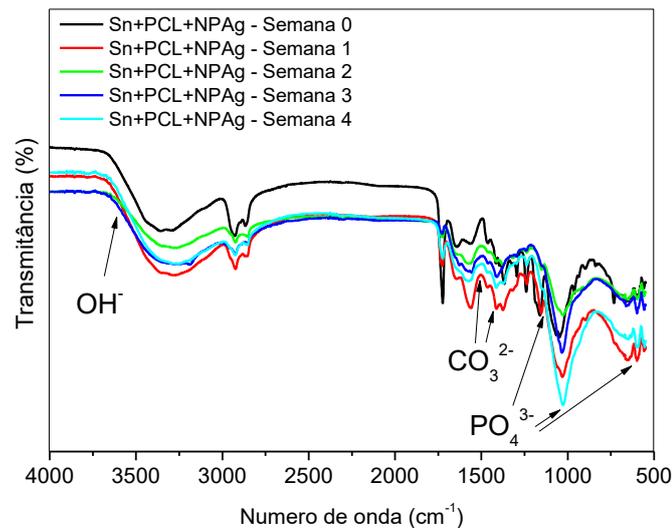


Figura 38 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade. Fonte: Do autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de concentrações dos elementos obtidos por *EDS*, presentes nas amostras de fitas de Sn, nas condições sem recobrimento, com recobrimento PCL 1% e com recobrimento PCL 1% e incorporação de NPAg, empregadas no ensaio de bioatividade, na primeira e quarta semana.

Nos pontos de análise, foi possível identificar a presença de atividade na formação de apatitas nas amostras a partir da primeira semana, ainda havendo o aumento das concentrações dos elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O), da primeira para a quarta semana do ensaio, comprovando a superior atividade no final da quarta semana. Além disso, a presença dos elementos sódio (Na), magnésio (Mg) e cloro (Cl), está associada à solução *SBF*, na qual permaneceram imersas, bem como a presença de carbono (C) e oxigênio (O) nas amostras de Fita-Sn, podendo estar associada à contaminação.

Tabela 13 - Microanálise semi quantitativa por *EDS* para fitas de Sn (%wt = % peso; %at = % atômica).

Elemento	Sn				Sn+PCL				Sn+PCL+ NPAg			
	1°		4°		1°		4°		1°		4°	
	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
C K	1,48	10,57	7,26	15,85	7,53	33,88	13,00	23,99	16,68	46,08	3,62	13,26
O K	3,29	17,66	28,12	46,08	6,37	21,50	29,65	41,06	15,43	32,01	15,92	43,75
Na K	0,29	1,06	0,89	1,02	0,95	2,24	4,68	4,51	0,66	0,95	-	-
Cl K	-	-	2,25	1,67	0,39	0,60	6,25	3,91	0,15	0,14	12,24	15,18
Mg K	-	-	1,49	1,61	0,29	0,64	1,25	1,14	0,52	0,71	0,33	0,59
P K	-	-	14,64	12,39	0,22	0,38	14,55	10,41	0,19	0,21	0,72	1,02
Sn L	93,54	67,69	19,08	4,21	81,51	37,09	5,33	1,00	34,36	9,61	56,15	20,80
Ca K	1,41	3,02	26,27	17,18	2,73	3,67	25,27	13,97	0,86	0,71	1,34	1,47
Zn K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag L	-	-	-	-	-	-	-	-	31,12	9,57	9,68	3,95
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 39 apresenta micrografias MEV e análise por *EDS* para amostra Sn1Zn, durante a primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade.

Na Figura 39a, observa-se a matriz do substrato metálico e a formação de nódulos de mineralização sobre a superfície. Estes nódulos são verificados através da análise *EDS* realizado no ponto A, apresentando picos característicos dos elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O), provenientes da atividade de formação de apatitas. Ainda assim, há picos referentes aos precursores metálicos da liga, Sn e Zn. Os picos referentes à presença de carbono (C) podem estar associados à impurezas e contaminações.

Pela micrografia da Figura 39b, observa-se maior intensidade de nódulos de mineralização sobre o substrato, ainda com formação de apatitas em formato predominantemente globular com, aproximadamente, 3 μm de diâmetro. Pela análise *EDS*, as concentrações dos elementos se mostraram superiores à primeira semana, comprovando a maior atividade de formação de apatitas. Pela razão atômica dos elementos Ca e P, contidas na Tabela 14, comprovou-se que não houve a formação de hidroxiapatita, sendo a atividade decorrente da formação de apatitas.

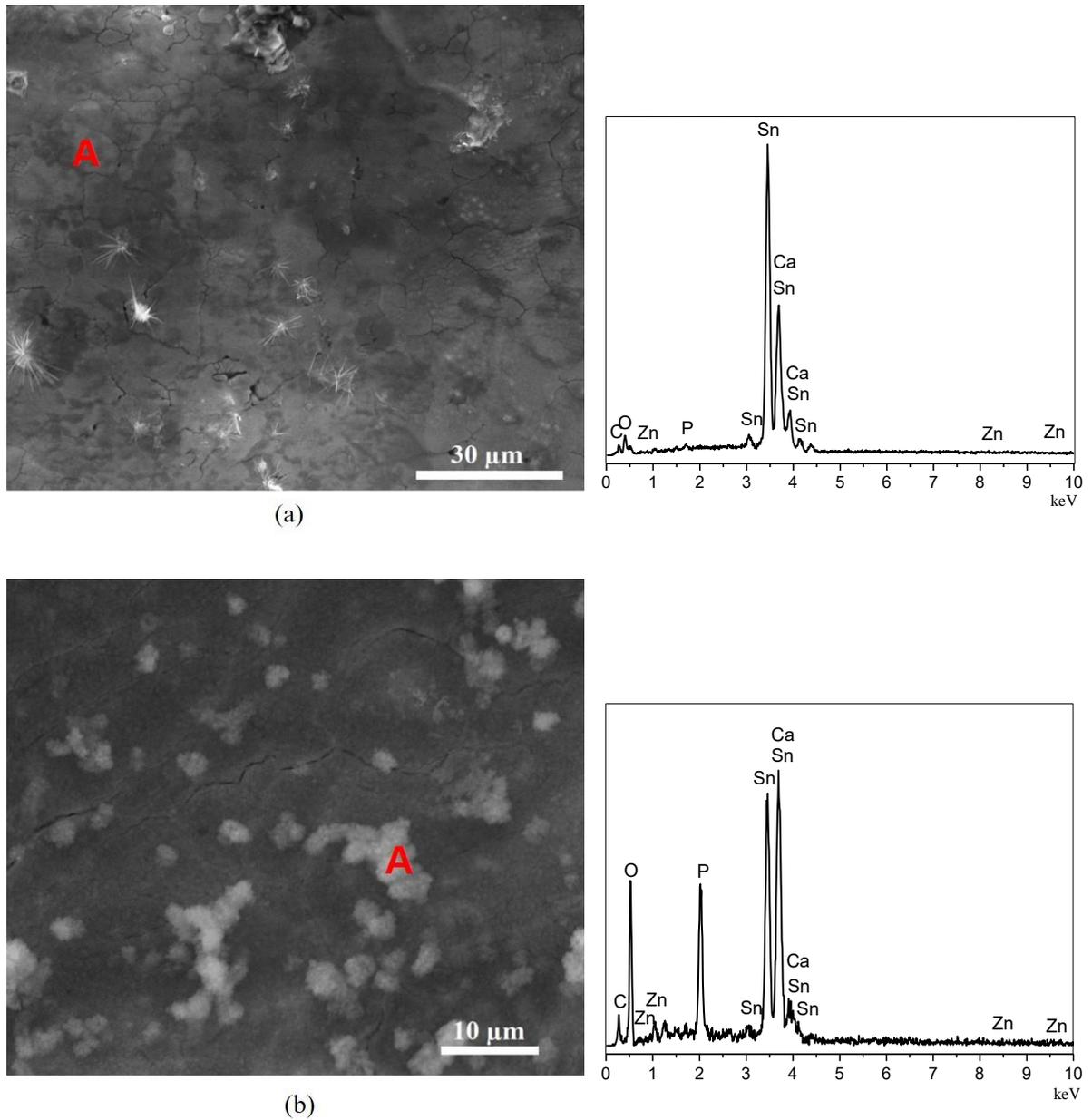


Figura 39 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn1Zn, no ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita sem ensaio de bioatividade (semana 0), usada como referência. Através do espectro é possível observar bandas características do grupo OH^- a 3643 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1510 cm^{-1} e tipo B em 1412 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, indicando a

formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1194, 1014 e 590 cm^{-1} [73,96].

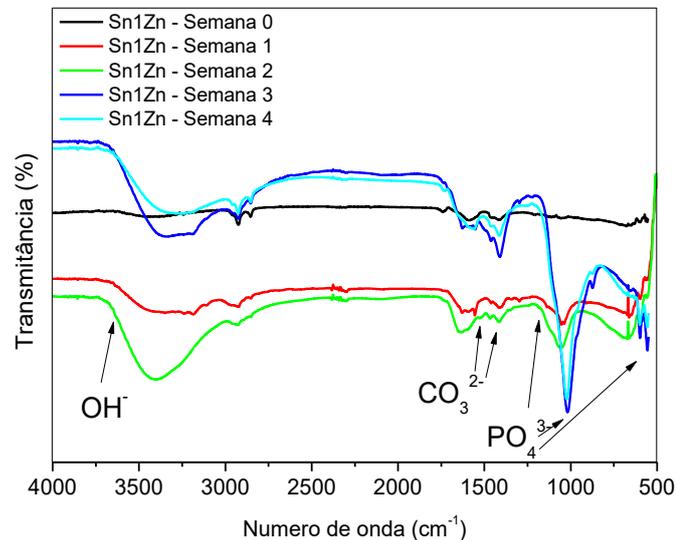


Figura 40 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn1Zn, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

Na Figura 41, as micrografias de MEV e análises *EDS* referem-se a amostras Sn1Zn com recobrimento PCL. Na Figura 41a, referente à primeira semana do ensaio, há a formação superficial de nódulos de mineralização de apatitas, bem como pode ser observado à estrutura do recobrimento PCL sobre o substrato metálico.

A análise *EDS* comprova essa atividade formadora de apatitas, pois apresenta picos referentes aos elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O). Ainda, há a presença do elemento cloro (Cl) no espectro *EDS*, sugerindo que houve a contaminação pela solução *SBF*, não sendo totalmente removido com a lavagem em água destilada.

Pela Figura 41b, comprova-se o aumento nos aglomerados de apatitas sobre a superfície do substrato, com a formação superior em deformações de deposição de apatitas e, com a análise por *EDS*, pela razão atômica de Ca e P, apresentadas na Tabela 14, comprova-se que houve a formação de apatitas, porém não apresentou formação de hidroxiapatita do tipo AB.

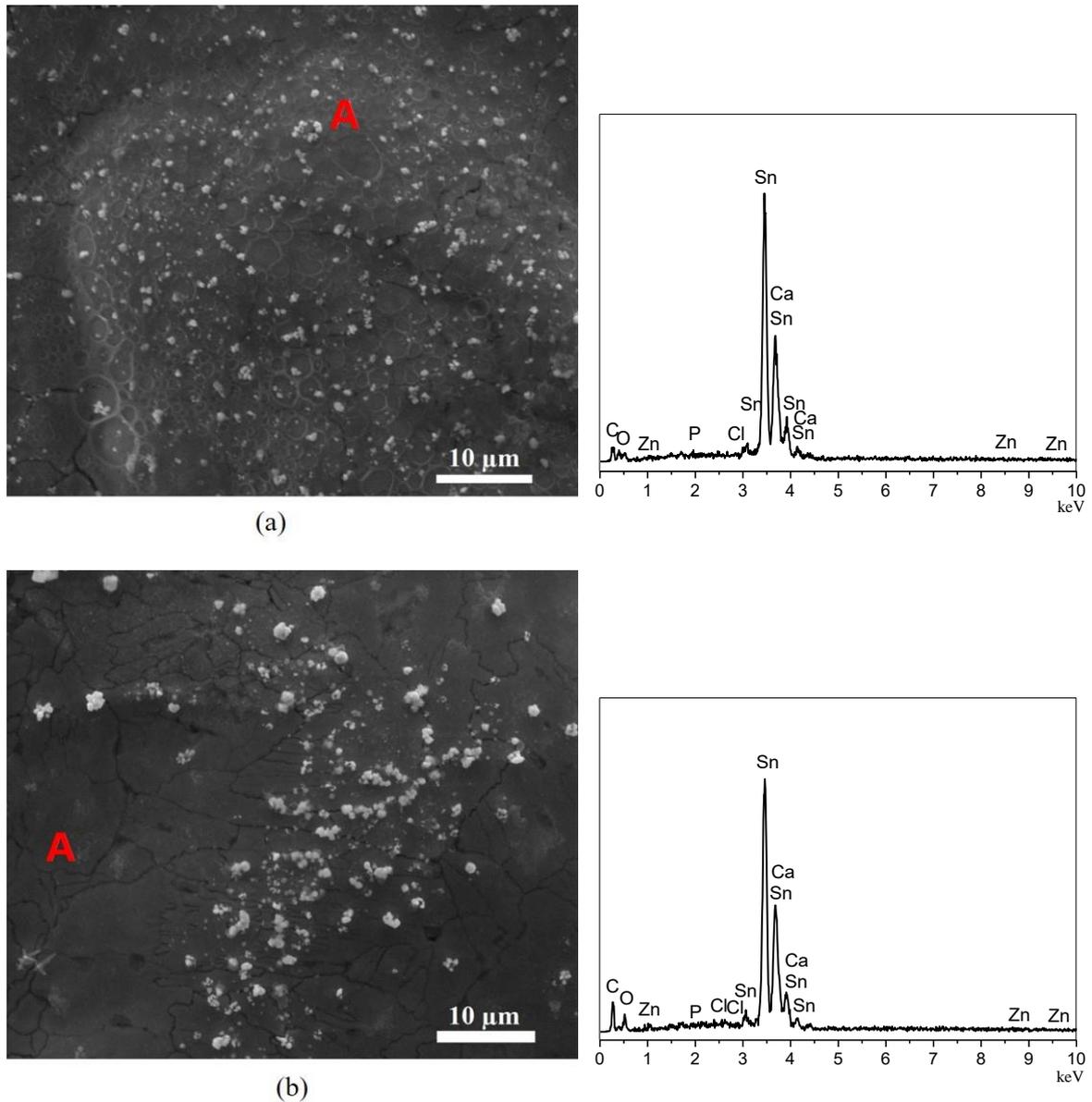


Figura 41 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 42 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn1Zn+PCL, no ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita sem ensaio de bioatividade (semana 0). Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH^- a 3615 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1493 cm^{-1} e tipo B em 1412 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, referente à formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1142 , 1040 e 545 cm^{-1} [73,96].

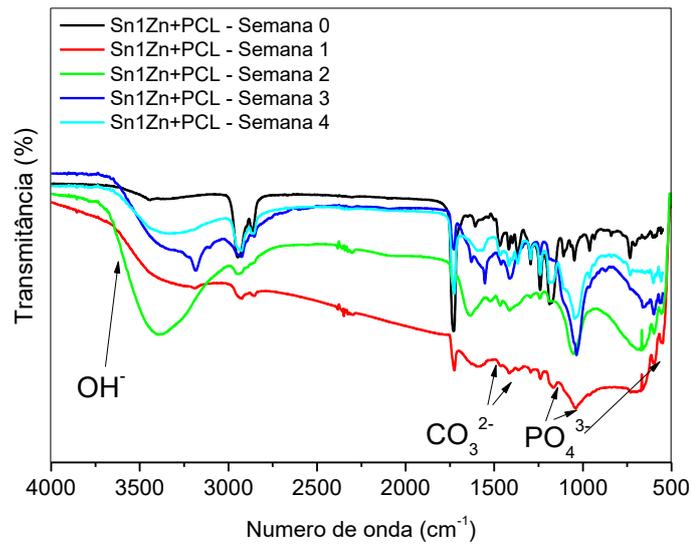


Figura 42 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn1Zn+PCL, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

A Figura 43 apresenta os resultados de MEV e análise *EDS* para o ensaio de bioatividade das amostras de Sn1Zn com recobrimento PCL e incorporação de NPAg, Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg. Pela Figura 43a é possível observar a estrutura do recobrimento com PCL e os aglomerados de NPAg, bem como a formação de estruturas nodulares mineralizadoras de apatitas sobre a superfície do substrato. A comprovação é obtida pela análise *EDS*, onde há picos característicos de fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O).

Na Figura 43b, observa-se a intensificação de nódulos de mineralização, com irregularidades superficiais sobre a fita. A análise por *EDS* comprova maior concentração dos elementos característicos de apatitas, porém, de acordo com as concentrações contidas na Tabela 14, pela razão atômica de Ca por P, comprova-se que não há formação de hidroxiapatita.

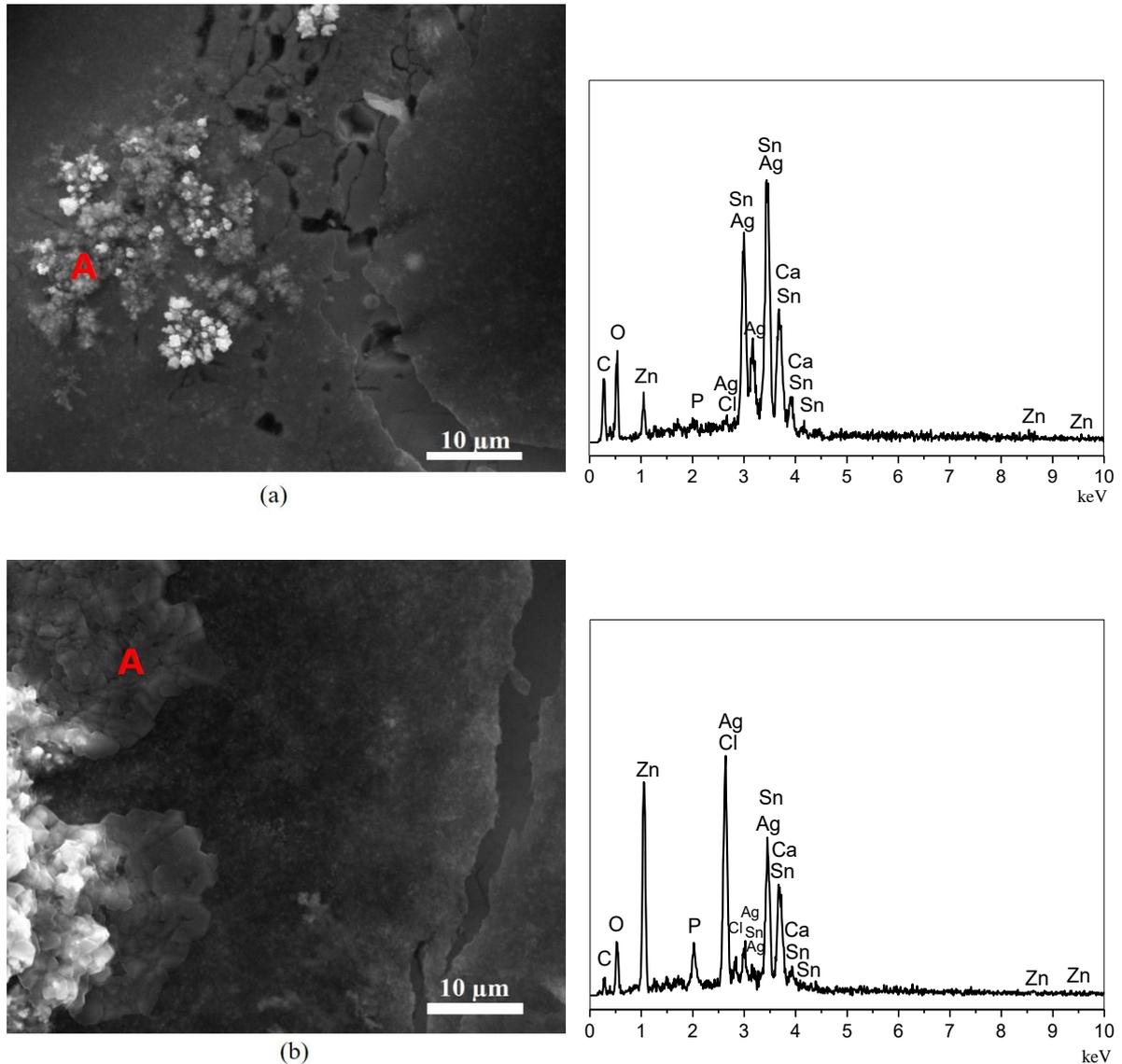


Figura 43 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg, no ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita não ensaiada (semana 0). Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH⁻ a 3600 cm⁻¹, do grupo CO₃²⁻ tipo A em 1480 cm⁻¹ e tipo B em 1417 cm⁻¹, referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, referente à formação de nódulos de apatitas. Os grupos PO₄³⁻, são identificados nas bandas situadas a 1127, 1033 e 597 cm⁻¹[73,96].

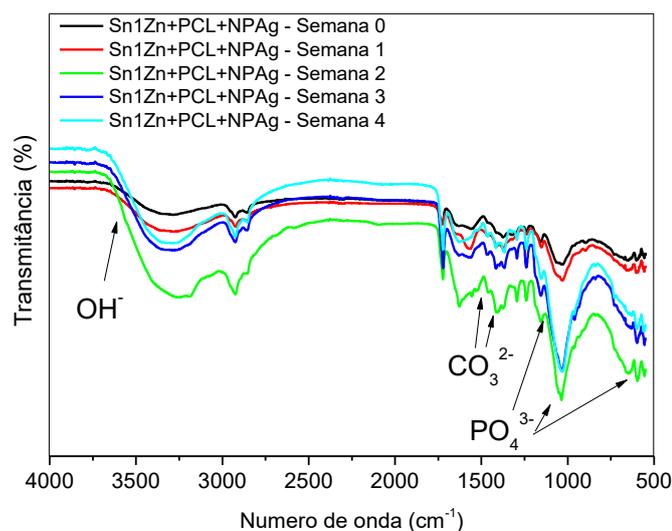


Figura 44 - Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn1Zn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

A Tabela 14 apresenta as concentrações obtidas por análise *EDS* nas fitas da liga Sn1Zn, nas condições trabalhadas, ensaiadas por bioatividade. É possível aferir que houve atividade de formação de apatitas durante todo o ensaio, e que a quarta semana de ensaio apresentou superior concentração de elementos constituintes da apatita do que na primeira semana de ensaio. Os elementos Mg, Cl e Na podem estar associados à solução *SBF* utilizada no experimento, e devido a isso, houve a presença dos mesmos nas análises *EDS*.

Tabela 14 - Microanálise semi quantitativa por *EDS* para fitas de Sn1Zn (%wt = % peso; %at = % atômica).

Elemento	Sn1Zn				Sn1Zn+PCL				Sn1Zn+PCL+NPAg			
	1°		4°		1°		4°		1°		4°	
	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
C K	2,22	14,69	4,64	11,66	3,72	21,63	7,15	32,44	7,34	24,91	7,11	20,69
O K	3,72	18,48	32,16	60,65	4,67	20,40	7,12	24,22	18,19	46,31	18,03	39,38
Cl K	-	-	-	-	0,29	0,56	0,74	1,13	0,41	0,47	16,74	16,50
P K	0,33	0,86	8,19	7,98	0,51	1,16	0,46	0,81	0,74	0,97	3,16	3,56
Sn L	90,73	60,69	43,04	10,94	87,69	51,60	81,00	37,17	45,88	15,75	39,87	11,74
Ca K	2,15	4,25	11,11	8,36	1,94	3,39	2,44	3,32	1,32	1,34	5,45	4,75
Zn K	0,84	1,03	0,87	0,40	1,17	1,25	1,09	0,91	1,55	0,97	1,25	0,67
Ag L	-	-	-	-	-	-	-	-	24,57	9,28	8,39	2,72
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

A Figura 45 apresenta MEV e análise *EDS* para a amostra Sn3Zn durante o ensaio de bioatividade. A Figura 45a refere-se à primeira semana de ensaio, onde observa-se a atividade de formação de apatitas sobre o substrato metálico, comprovado pela análise semi quantitativa *EDS*, de acordo com os elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O) presentes na análise.

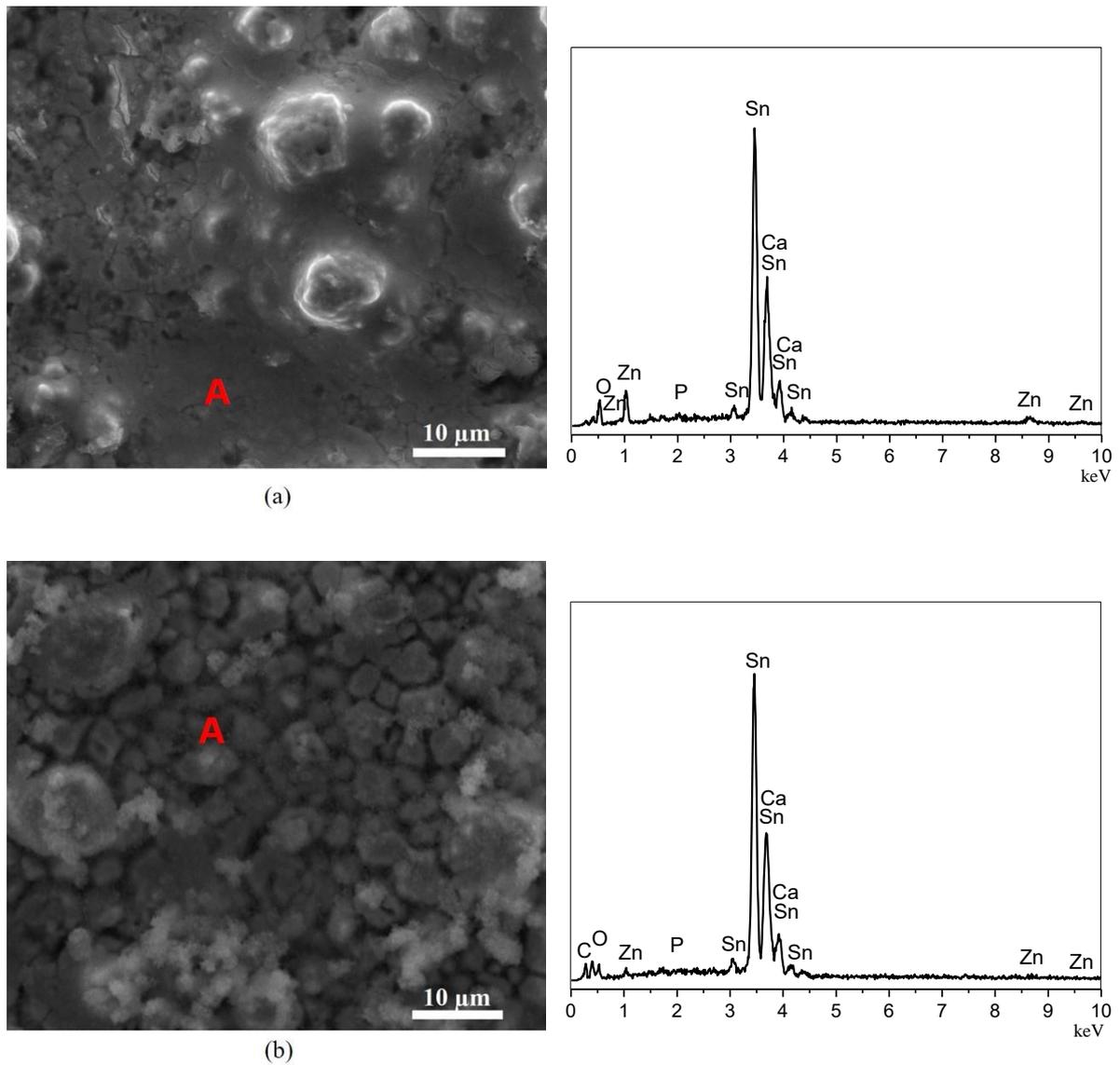


Figura 45 - Micrografia obtida por MEV com análise *EDS* para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn: (a) 1^aSemana; (b) 4^aSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 45b apresenta a formação de nódulos de mineralização irregulares sobre o substrato metálico, e com estrutura globular das mesmas, e diâmetro aproximado de 3 μm. A análise *EDS* comprova maior atividade de formação de apatitas, devido maior concentração dos

elementos precursores. Porém, pela razão atômica dos elementos Ca e P, apresentadas na Tabela 15, ser diferente de 1,67, sugere que não há formação de hidroxiapatita sobre a região analisada por *EDS*.

A Figura 46 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn3Zn, do ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita não ensaiada (semana 0). Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH^- a 3620 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1490 cm^{-1} e tipo B em 1407 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, referente à formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a $1175, 1024$ e 545 cm^{-1} [73,96].

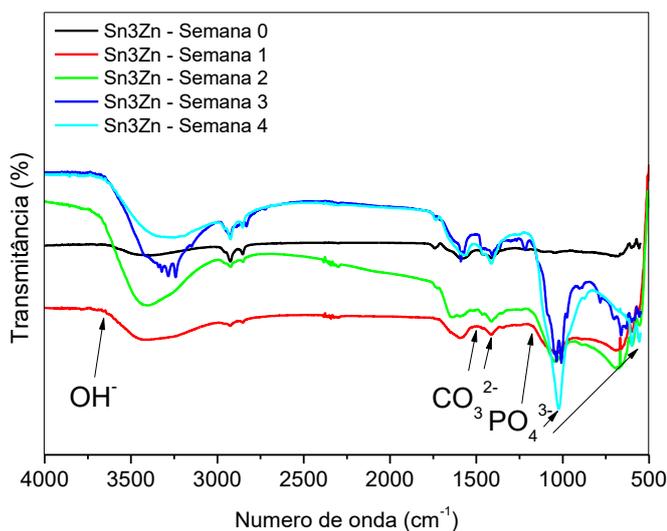


Figura 46 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn3Zn, ensaio de bioatividade.
Fonte: Do autor.

A Figura 47 apresenta as micrografias de MEV e análise *EDS* para amostras de Sn3Zn com recobrimento PCL, para primeira e quarta semana do ensaio de bioatividade. Na Figura 47a observa-se os aspectos característicos do recobrimento PCL sobre os aglomerados do substrato metálico. Pela análise semi quantitativa por *EDS* ainda conclui que há a atividade de formação de apatitas devido aos picos referentes aos elementos fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O).

A Figura 47b apresenta formação irregular de nódulos de mineralização de apatitas no substrato, com aspectos globulares de aproximadamente $3\text{ }\mu\text{m}$. Com a análise *EDS* comprova-

se maior atividade na formação de apatitas, devido a maiores concentrações dos elementos precursores no ponto A da Figura 47b. Através da relação atômica dos elementos Ca e P, presentes na Tabela 15, sugere-se que não há a formação de hidroxiapatita.

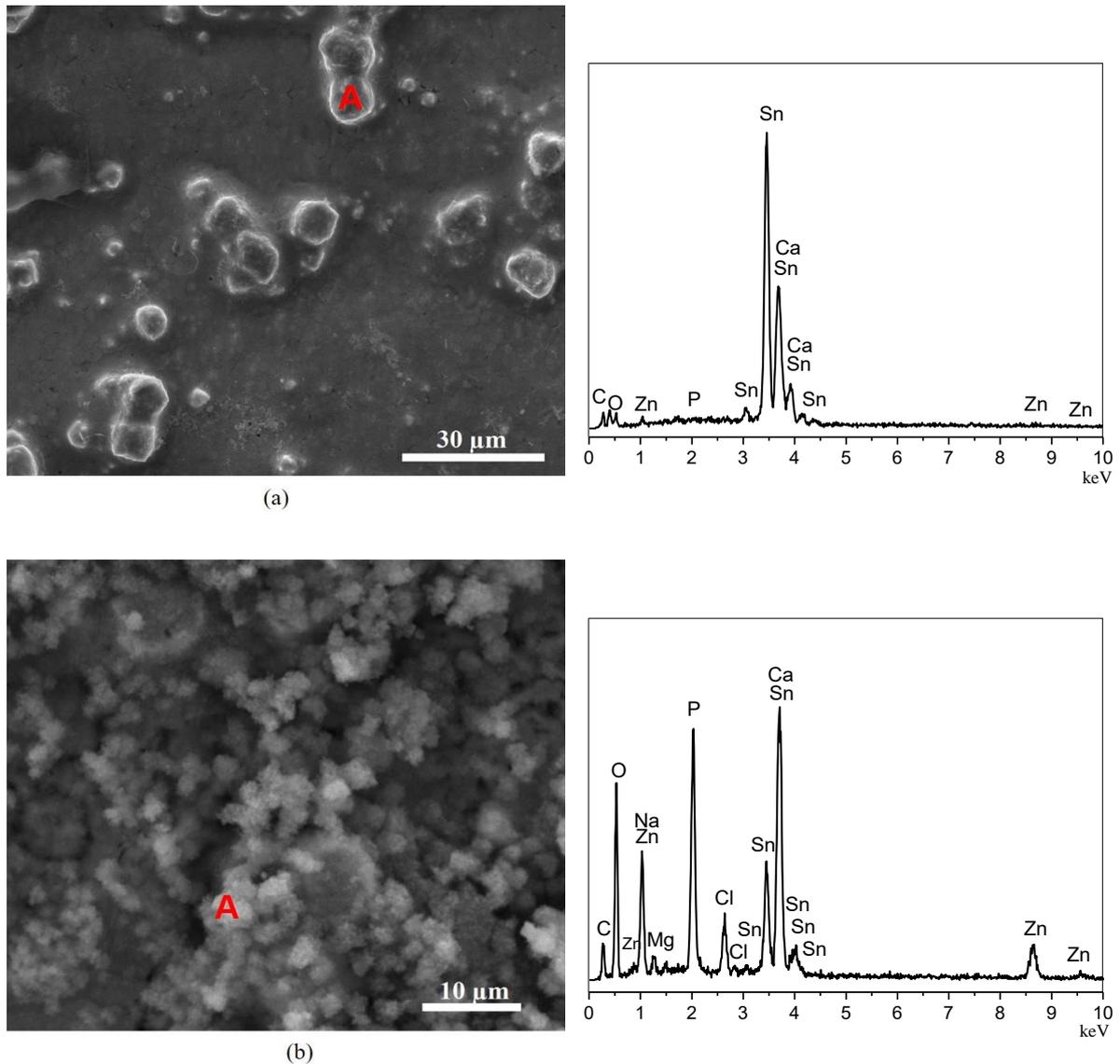


Figura 47 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn+PCL: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 48 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn3Zn+PCL, no ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita sem ser ensaia (semana 0). Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH a 3660 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1478 cm^{-1} e tipo B em 1412 cm^{-1} , referentes aos estiramentos

assimétricos da ligação de carbono, indicando a formação de apatitas sobre o substrato ensaiado. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1130, 1020 e 560 cm^{-1} [73,96].

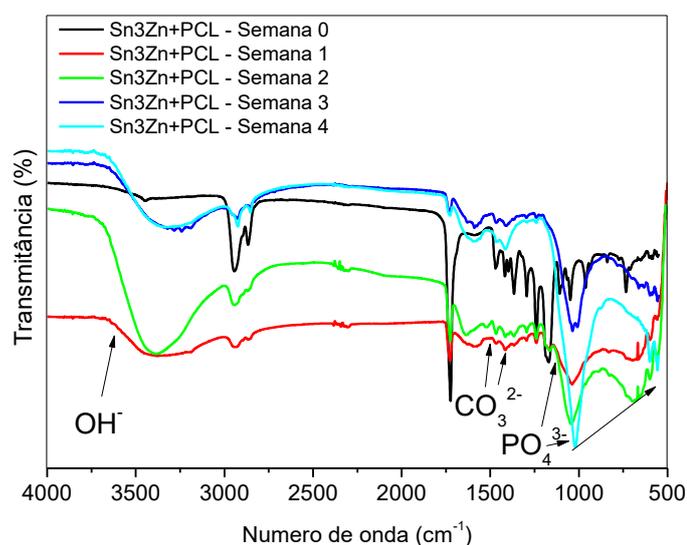


Figura 48 - Espectro de infravermelho amostra Fita-Sn3Zn+PCL, ensaio de bioatividade. Fonte: Do autor.

A Figura 49 apresenta as micrografias obtidas por MEV para a Fita-Sn3Zn com recobrimento PCL e incorporação NPAg. Pela Figura 49a, referente à primeira semana de ensaio, observa-se a formação de estrutura decorrentes da mineralização de apatitas, numa característica uniforme e com trincas. A presença da atividade de apatitas é confirmada pela análise *EDS*, no qual há elementos característicos como fósforo (P), cálcio (Ca) e oxigênio (O).

A Figura 49b traz resultados referentes à quarta semana de ensaio de bioatividade, no qual é visível pela micrografia MEV a presença nódulos de mineralização de apatitas, com aspectos globulares de aproximadamente 2 μm . A atividade de formação de apatita é comprovada através da análise *EDS*, pelos picos referentes aos elementos constituintes, e ainda, pelas concentrações apresentadas na Tabela 15, no qual, pela razão atômica dos elementos Ca e P ser de 1,67, sugere que houve a formação de hidroxiapatita sobre a fita. Os *EDS* da Figura 49 apresentam os elementos precursores das fitas, Sn e Zn, O e C do polímero, e ainda Ag, afirmando a incorporação da mesma sobre o filme PCL.

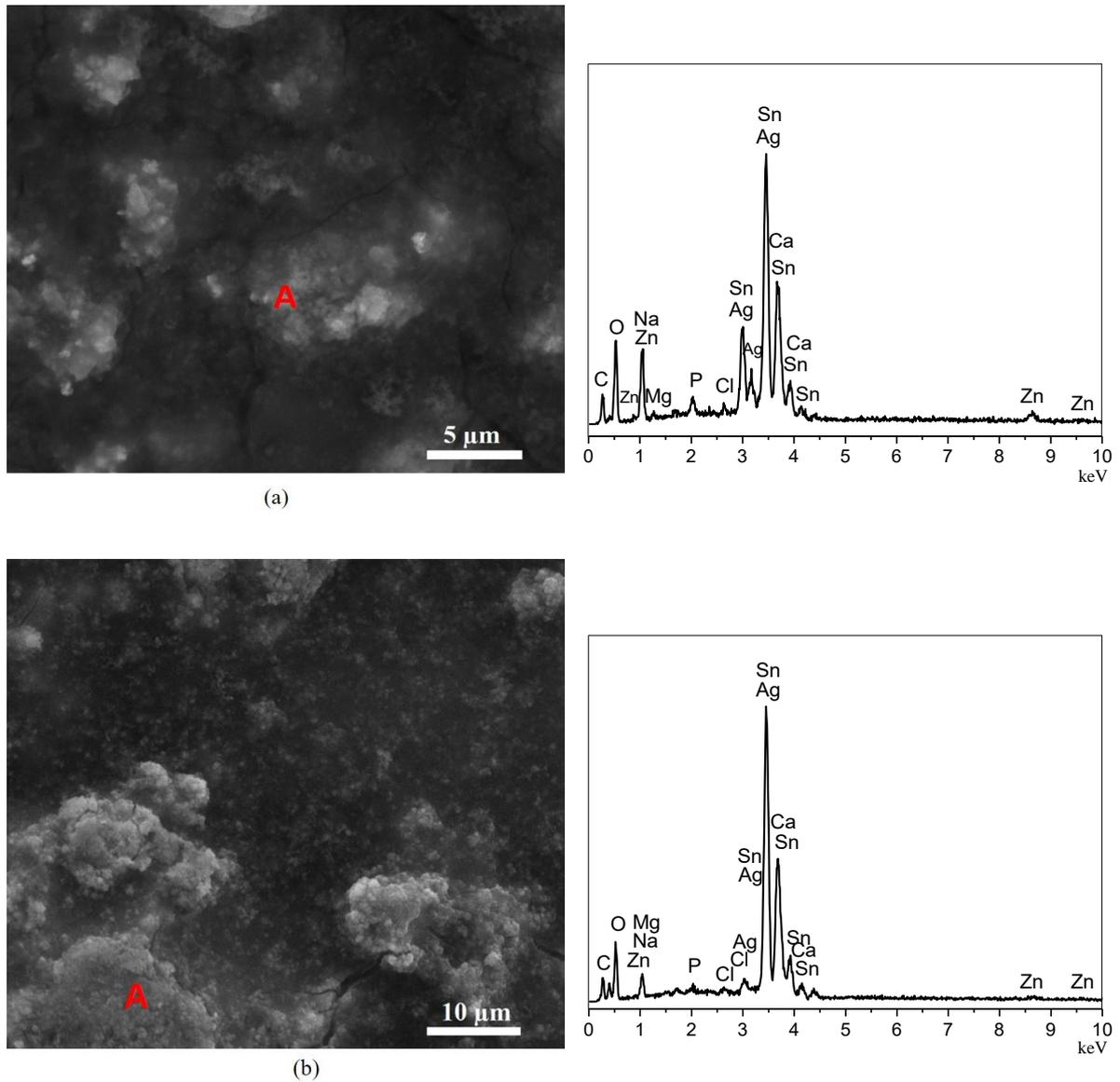


Figura 49 - Micrografia obtida por MEV com análise EDS para ensaio de bioatividade para Fita-Sn3Zn+PCL+NPAg: (a) 1ªSemana; (b) 4ªSemana.

Fonte: Do autor.

A Figura 50 apresenta os espectros de infravermelho referentes à amostra Fita-Sn3Zn+PCL+NPAg, no ensaio de bioatividade, da primeira à quarta semana e da fita não ensaiada. Através do espectro é possível observar bandas características ao grupo OH^- a 3620 cm^{-1} , do grupo CO_3^{2-} tipo A em 1480 cm^{-1} e tipo B em 1417 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétricos da ligação de carbono, indicando dessa forma a formação de apatitas. Os grupos PO_4^{3-} , são identificados nas bandas situadas a 1150 , 1022 e 583 cm^{-1} [73,96].

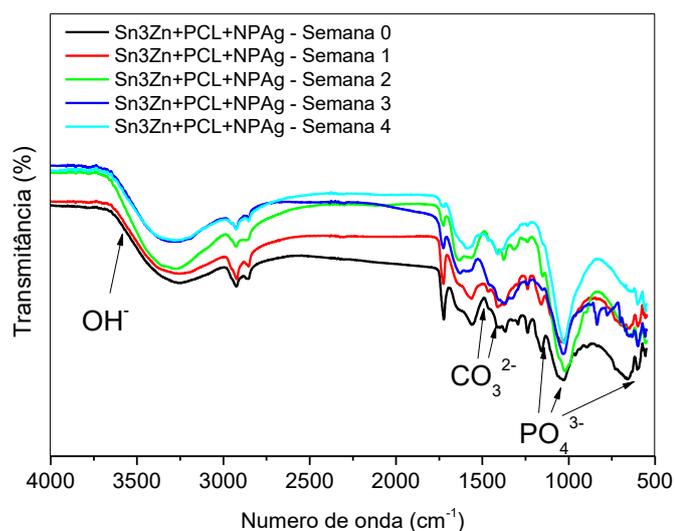


Figura 50 - Espectro de infravermelho da amostra da Fita-Sn3Zn+PCL+NPAg, ensaio de bioatividade. Fonte: Do autor.

A Tabela 15, apresenta a análise *EDS* para as amostras de Sn3Zn ensaiadas em bioatividade. Pelos elementos químicos presentes, é possível sugerir a formação nódulos de mineralização sobre as amostras, bem como, de acordo com a concentração, demonstra que na quarta semana de ensaio, a formação de apatitas foi superior que na primeira semana, confirmando a maior atividade de formação na quarta semana. Os elementos Cl, Mg e Na presentes podem estar associados à solução *SBF* utilizada no ensaio, os quais se depositaram na superfície das amostras, sendo possível a detecção pela análise semi quantitativa *EDS*.

Tabela 15 - Microanálise semi quantitativa por *EDS* para fitas de Sn3Zn (%wt = % peso; %at = % atômica).

Elemento Semana / Ponto A	Sn3Zn				Sn3Zn+PCL				Sn3Zn+PCL+NPAg			
	1°		4°		1°		4°		1°		4°	
	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
C K	-	-	-	-	3,38	19,25	9,81	20,37	4,49	14,82	4,43	16,24
O K	10,36	43,85	13,79	50,62	5,47	23,39	31,58	49,24	18,28	45,34	16,95	46,66
Na K	-	-	-	-	-	-	1,87	2,03	5,98	10,31	2,20	4,22
Cl K	-	-	-	-	-	-	2,75	1,93	0,57	0,64	0,76	0,95
Mg K	-	-	-	-	-	-	1,18	1,21	0,81	1,32	0,44	0,80
P K	0,64	1,41	1,95	3,70	0,76	1,67	11,11	8,95	1,43	1,83	1,03	1,46
Sn L	83,38	47,56	79,41	39,30	86,39	49,75	17,43	3,66	50,04	16,73	68,25	25,33
Ca K	2,09	3,54	3,56	5,22	2,69	4,58	13,93	8,67	2,37	2,35	2,20	2,42
Zn K	3,52	3,64	1,29	1,16	1,30	1,36	10,34	3,95	3,14	1,91	1,52	1,03
Ag L	-	-	-	-	-	-	-	-	12,89	4,74	2,23	0,91
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Do autor.

5.6 ENSAIO MICROBIOLÓGICO

A Figura 51 apresenta os resultados do ensaio microbiológico realizado nas fitas sem recobrimento, com recobrimento PCL 1% e com recobrimento PCL 1% com incorporação de NPAg, cuja Tabela 16 apresenta as referentes amostras contidas na Figura 51.

As Figuras 51a, 51b e 51c referem-se ao ensaio com cultura *S. aureus*, gram-positivo, e a Figura 51d refere-se exclusivamente para a cultura *E. coli*, gram-negativo, realizado especificamente para as amostras com incorporação de NPAg.

Pelas imagens, pode-se afirmar que houve completo crescimento microbiológico sobre o substrato nutritivo colocado sobre as placas de Petri. Para as amostras de Fitas Sn, Sn1Zn e Sn3Zn, Figura 51a, para ambas as faces, não houve atividade inibitória de crescimento microbiológico, comprovado pela ausência de halos característicos da inibição. Assim, o Sn não apresentou atividade de inibição, e o Zn, apesar de suas propriedades microbiológicas, nestas concentrações e forma, também não apresentou atividade [13, 22,30].

As amostras com recobrimento PCL 1%, não apresentaram atividade inibitória microbiológica, comprovando o esperado, uma vez que o polímero não apresenta atividade inibitória por si só [97].

As amostras que sofreram incorporação de NPAg após o recobrimento com PCL 1%, Figura 51c e 51d, também não apresentaram atividade inibitória microbiológica, mesmo que a Ag apresentando atividade antimicrobiológica, não houve a formação de halos, podendo estar associado à baixa concentração de Ag incorporada na amostra, não atingindo a concentração mínima inibitória para a formação de halos nos ensaios [98,99].

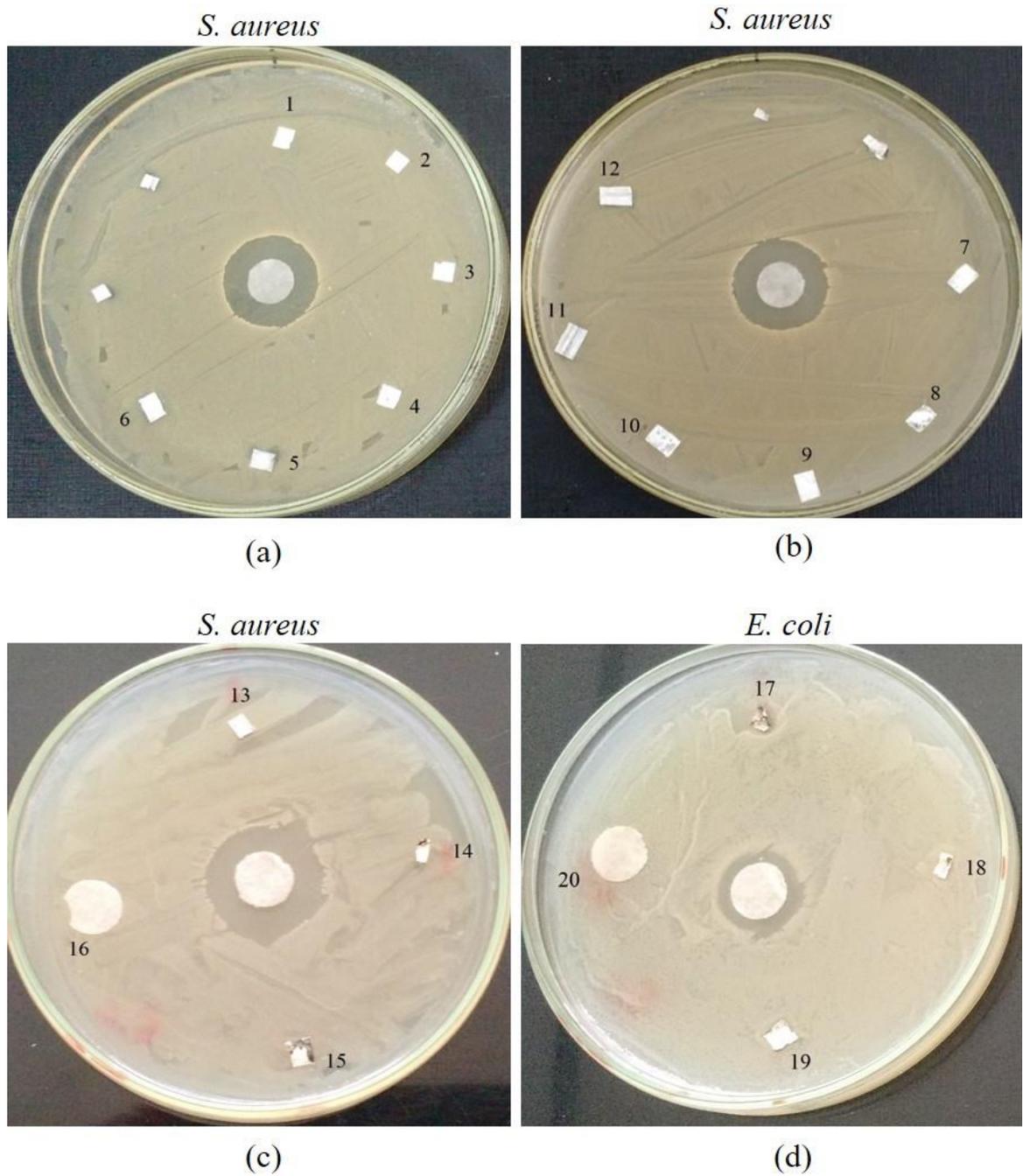


Figura 51 - Ensaio antimicrobiológico: (a) Fitas sem recobrimento; (b) Fitas com Recobrimento PCL; (c) e (d) Fitas com recobrimento PCL e incorporação de NPAG.

Fonte: Do autor.

Tabela 16 – Relação de amostras no ensaio microbiológico.

Numeração	Composição
1	Sn – Lado Brilhante
2	Sn – Lado Opaco
3	Sn1Zn – Lado Brilhante
4	Sn1Zn – Lado Opaco
5	Sn3Zn – Lado Brilhante
6	Sn3Zn – Lado Opaco
7	Sn + PCL – Lado Brilhante
8	Sn + PCL – Lado Opaco
9	Sn1Zn + PCL – Lado Brilhante
10	Sn1Zn + PCL – Lado Opaco
11	Sn3Zn + PCL – Lado Brilhante
12	Sn3Zn + PCL – Lado Opaco
13	Sn + PCL + NPAg –Lado Opaco
14	Sn1Zn + PCL + NPAg –Lado Opaco
15	Sn3Zn + PCL + NPAg –Lado Opaco
16	Controle Positivo – H ₂ O
17	Sn + PCL + NPAg –Lado Opaco
18	Sn1Zn + PCL + NPAg –Lado Opaco
19	Sn3Zn + PCL + NPAg –Lado Opaco
20	Controle Negativo – H ₂ O

Fonte: Do autor.

6 CONCLUSÕES

As micrografias para as amostras bruta de solidificação comprovaram as microestruturas esperadas para a amostra de Sn, bem como para a liga Sn1Zn, sendo possíveis as respectivas indicações de grãos equiaxiais para o Sn e precipitação de Zn na liga.

As condições empregadas no resfriamento rápido por *melt spinning* se mostraram eficientes na produção das fitas, obtendo assim, êxito na conformação das fitas através deste método.

As micrografias para as fitas demonstraram a presença de duas superfícies distintas quanto à posição de conformação da fita perante a roda de resfriamento no *melt spinning*. A face de contato com a roda apresentou aspectos semelhantes à superfície do volante de resfriamento, isto é, a presença de riscos longitudinais nas fitas. A face que não manteve contato com o volante de resfriamento, apresentou aspectos de aglomerados, decorrentes da alta taxa de resfriamento e nucleação, a qual impediu a dispersão uniforme do metal líquido sobre a superfície.

Foi observado que o processamento por *melt spinning* promoveu um refinamento de grãos, decorrentes da elevada taxa de resfriamento.

A análise de calorimetria exploratória diferencial mostrou uma diminuição da faixa de temperatura de fusão das fitas, devido à solidificação rápida, sugerindo que houve refinamento de grãos.

A microdureza para a Fita-Sn se mostrou superior à amostra Sn bruta de solidificação, comprovando que houve o refinamento dos grãos devido a taxa de resfriamento elevada. O aumento da concentração de Zn nas ligas conferiu maior microdureza para as fitas Sn1Zn e Sn3Zn, porém para a fita Sn1Zn obtida por *melt spinning* e por forno a arco, os valores não apresentaram variações significativas.

O potencial de circuito aberto (*OCP*) mostrou que os valores dos potenciais são mais nobres para as ligas com menores teores de Zn. As fitas com recobrimento com PCL 1% apresentaram valores mais negativos que as respectivas fitas sem recobrimento, sugerindo que o filme PCL se torna menos aderente e estável à superfície metálica que o óxido formado no metal. Para as amostras com incorporação de NPAG sobre o recobrimento PCL observou-se

valores de *OCP* menos negativos, o que sugeriu a estabilização do filme passivo sobre o material.

No ensaio de corrosão por polarização linear, comprovou-se que o recobrimento com PCL 1% na Fita-Sn, Fita-Sn1Zn e Fita-Sn3Zn não teve influência nos parâmetros eletroquímicos, dessa forma o recobrimento se torna uniforme e aderente durante o ensaio.

Com a incorporação de NPAg, os parâmetros de I_{corr} e I_{pass} tenderam a valores mais negativos para todas as composições das fitas, dessa forma a incorporação de NPAg, torna o material mais susceptível à corrosão em meio 1,5 *SBF*.

No ensaio de corrosão por imersão verificou-se que houve maior taxa de corrosão com o acréscimo de Zn nas fitas. Quanto ao recobrimento PCL, observou-se que houve maior tendência ao aumento na taxa de corrosão, exceto para a Fita-Sn3Zn+PCL. A incorporação de NPAg, fez com que a taxa de corrosão se tornasse superior nas três fitas estudadas.

Os ensaios de bioatividade demonstraram que houve atividade formadora de apatitas em todas as condições estudadas, e com o aumento crescente entre as semanas ensaiadas. E ainda, pela microanálise por EDS, observou-se que a FitaSn3Zn+PCL+NPAg foi a que obteve os melhores resultados, comprovando a formação de hidroxiapatita.

O ensaio microbiológico não apresentou atividade inibitória perante as culturas de bactérias ensaiadas. A não formação de halos inibitórios nas fitas da liga Sn-Zn e nas fitas com incorporação de NPAg sugeriram que não foi atingido a concentração mínima inibitória para os elementos Zn e Ag.

Com isso, sugere-se que a Fita-Sn, com ou sem recobrimento PCL, pode ser empregada em sistemas que necessitem maior resistência à corrosão. Para as ligas, Fita-Sn1Zn e Fita-Sn3Zn, se tornariam mais aceitáveis em sistemas biorreabsorvíveis, ainda, com a incorporação de NPAg, estas podem ser associadas, para contribuir como agente microbiológico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Ensaaios mecânicos nas fitas obtidas por *melt spinning*;
- b) Realizar os ensaios para outras composições da liga;
- c) Determinação de concentração mínima inibitória de Zn e de NPAg;
- d) Quantificar a prata incorporada nas fitas;
- e) Ensaaios *in vivo*;
- f) Ensaaios de corrosão em outros meios eletrolíticos;
- g) Realizar incorporação de outros bactericidas;

REFERÊNCIAS

- [1] BERGMANN, C. P.; STUMPF, A. **Dental ceramics: microstructure, properties and degradation**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.9-13. 2013.
- [2] PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**. São Paulo, v.38, n.7, p.957-971, 2015.
- [3] POTTER, J. K.; MALMQUIST, M.; ELLIS, E. Biomaterials for reconstruction of the internal orbit. **Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America**. v. 24, n. 4, p.609-627, 2012.
- [4] PANG, S. et al. New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 625, n. 7, p.323-327. 2015.
- [5] HEYLAND, D. K. et al. Zinc supplementation in critically ill patients: a key pharmaconutrient? **Journal of Parenteral & Enteral Nutrition**. v.32, n.5, p.509-519, 2008.
- [6] SINHA, V.R. et al. Poly-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 278, n.1, p. 1-23, 2004.
- [7] CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**. v.87, n.1, p.1-57, 2014.
- [8] RESENDE, S.C.S. **Aplicações dos biomateriais em ortopedia**. 2014. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2014.
- [9] COELHO, M. F.C. **Recobrimento biomimético em superfícies de titânio e aço inoxidável austenítico**. 2013. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.
- [10] VIEIRA, J. O. **Recobrimento biomimético de HA dopado com Ag sobre superfície de Ti cp**. 2013. 79f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [11] SOUZA, E. M. R.; ROCHA, R. S.; SILVA, L. C. F. Reconstrução orbitária com tela de titânio: relato de dois casos. **Rev. Cir. Traumatol. Buco-Maxilo-Fac., Camaragibe**. v.9, n.1, p.75-82, 2009.

- [12] PINTO, J. G. S. et al. Enxerto autógeno x biomateriais no tratamento de fraturas e deformações faciais – uma revisão de conceitos atuais. **Revista da Faculdade de Odontologia**. v.12, n.3, p.79-84, 2007.
- [13] RESENDE, C. R. S. **Estudo de ligas bioabsorvíveis baseadas em Mg**. 2014. 159f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- [14] BOSCHIN, L. C.; ALENCAR, P. G. C. “Stress shielding”: avaliação radiográfica após seguimento a longo prazo. **Revista Brasileira de Ortopedia**. v. 9, n 42, 2007.
- [15] LOPES, R. O. et al. Reconstrução alveolar com enxerto ósseo autógeno e malha de titânio: análise de 16 casos. **Estudo Clínico. Revista Impantnews**. v.7, n.1, p.73-80, 2010.
- [16] BIONNOVATION IMPLANTES E BIOMATERIAIS. **Catálogo de produtos**. Disponível em: < <http://bionnovation.com.br/catalogo.html>>. Acesso em: 03 de mar. 2017.
- [17] HAMPSHIRE, W. B. **Tin and tin alloys, properties and selection: nonferrous alloy and special-purpose materials**. Vol. 2. ASM Handbook. ASM International. p. 1589-1618. 1990.
- [18] CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 817 p. Traduções de: Sérgio Murilo Stamile Soares.
- [19] BARNHURST, R. J. **Zinc and zinc alloys, properties and selection: nonferrous alloy and special-purpose materials**. Vol. 2. ASM Handbook. ASM International. p. 1619-1653. 1990.
- [20] KUCHARZEWSKI, M.; BRAZIEWICZ, J.; MAJEWSKA, U.; GÓZ'DZ', S. Copper, zinc and selenium in whole blood and thyroid tissue of people with various thyroid diseases. **Biological Trace Element Research**. v.93, n.1-3, p.9-18, 2003.
- [21] TUBEK, S.; GRZANKA, P.; TUBEK, I. Role of zinc in hemostatis: A review. **Biological Trace Element Research**. v. 121, n.1, p.1-8, 2008.
- [22] LANSDOWN, A. B. G. et al. Zinc in wound healing: theoretical, experimental and clinical aspects. **Wound Repair and Regeneration**. v.15, n.1, p.2-16, 2007.
- [23] NEVES, A. L. P. **Preparação e caracterização de nanopartículas de quitosana incorporadas com zinco com potencial atividade cicatrizante e antimicrobiana**. 2013. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.

- [24] AGREN, M. S. et al. A randomized, double-blind, placebo-controlled multicenter trial evaluating topical zinc oxide for acute open wounds following pilonidal disease excision. **Wound Repair Regen.** n. 14, v.5, p.526-535, 2006.
- [25] KEEFER, K. A.; INCONO, J. A.; EHRLICH, H. P. Zinc-containing wound dressings encourage autolytic debridement of dermal burns. **Wounds: a compendium of clinical research and practice.** v.10, n.2, p54-58, 1998.
- [26] KAZIMIERCZAK, H. et al. Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. **Surface and coatings technology.** v. 240, n.3, p.311-319, 2014.
- [27] ZHANG, J.; GU, C.; TU, J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent. **Surface And Coatings Technology.** v. 320, n.10, p.640-647, 2016.
- [28] BAKER, H. **Alloy Phase Diagrams, Metals Handbook**, vol.3. ASM handbook. ASM International, p. 1442. 1992.
- [29] WU, X. Q. et al. Effect of Sn content on the corrosion behavior of Ti-based biomedical amorphous alloys. **Int. J. Electrochem. Sci.** v.10, n.3, p. 2045- 2054, 2015.
- [30] TSAO, L. C.; Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-7Cu-Sn cast alloys for biomaterial applications. **Materials Science and Engineering C.** v.46, n.1, p. 246-252, 2015.
- [31] WANG, X. et al. Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti-Nb-Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy. **Materials and Design.** v.49, n.1, p. 511-519, 2013.
- [32] ZHANG, W. et al. Effects of Sr and Sn on microstructure and corrosion resistance of Mg-Zr-Ca magnesium alloy for biomedical applications. **Materials and Design.** v.39, n.1, p. 379-383, 2012.
- [33] ZHOU, F.Y. et al. A comparative in vitro study on biomedical Zn-2.5X (X = Nb, Sn) alloys. **J. Mater. Sci. Technol.** v.30, n.4, p.299-306, 2014.
- [34] MÉNDEZ, C.M. et al. Electrochemical behavior of Sn-Zn alloys with different grain structures in chloride-containing solutions. **Arabian Journal of Chemistry.** DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.12.019. No prelo 2017.
- [35] CASTRO, W.B. Ligas solidificadas rapidamente: ciência, tecnologia e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** v.1, n.1, p.37-44, 2006.

- [36] IMANI, M.; ENAYATI, M.H. Investigation of amorphous phase formation in FeCoSiBP. Thermodynamic analysis and comparison between mechanical alloying and rapid solidification experiments. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 705, n.1, p. 462-467. 2017.
- [37] ALSHMRI, F. Rapid solidification processing melt spinning of Al-High Si alloys. **Advanced Materials Research**. v.383, n.1, p.1740-1746. 2012.
- [38] SURYANARAYANA C., INOUE, A. Iron-based bulk metallic glasses. **International Materials Reviews**. v. 58, n.3, p. 131-166. 2013.
- [39] DUWEZ, P.; KLEMENT, W.; WILLENS, R. H. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**. v. 187, n.3, p.869-870. 1960.
- [40] STRANGE, E. A.; PIM, C.H. **Process of manufacturing thin sheets, foil, strips, or ribbons of zinc, lead, or other metal or alloy**. US Patent 905.758, 14 Mar. 1908.
- [41] POND, R. D. **Metallic filaments and method of making same**. US Patent 2.825.108, 4 Mar. 1958.
- [42] RUSSEW, K.; STOJANOVA, L. Most important methods for production of amorphous metallic alloys. **Glassy Metals**. Berlin Heidelberg – Germany, p. 9-29. 2016.
- [43] GONÇALVES, L.A.P. **Efeito Hall Planar e Magnetoimpedância Gigante em Liga Ferromagnética amorfa Co₇₀Fe₅Si₁₅B₁₀**. 2006. 169f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco-CCEN, Recife. 2006.
- [44] ROY, R. K.; PANDA, A. K.; MITRA, A. **Alloy development through rapid solidification for soft magnetic application**. Chapter 2. New Trends in Alloy Development, Characterization and Application. p. 39- 60, 2015.
- [45] SUDARARAJAN, A.; THOMAS, B. G. Heat Transfer during melt spinning of Al- 7% Si alloy on a Cu-Be wheel. **The Minerals, Metals & Materials Society**. p. 793-810, 2008.
- [46] BYRNE, C. J.; WEINSTEIN, S. J.; STEEN, P.H. Capillary stability limits for liquid metal in melt spinning. **Chemical Engineering Science**. v.61, n.24, p.8004-8009, 2006.
- [47] 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 & Design**. v. 52, n.11, p.92-97, 2013.
- [48] RAMOS, S. L. F. **Membranas de policaprolactona obtidas por eletrofição para utilização em engenharia tecidual**. 2011. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

- [49] AMASS, W.; AMASS, A.; TIGUE, B.; A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**. v. 47, p. 89-144, 1998.
- [50] QUEIROZ, R.A.S.; **Compósito de policaprolactona e carbonato de cálcio (PCLC): Um novo biomaterial para enxerto ósseo**. 2006. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2006.
- [51] MOONEY, D.J. et al. Principles of tissue engineering and reconstruction using polymer-cell constructs. **Mater Res Soc Symp Proc**. v. 252, p.345-352, 1992.
- [52] GAUTAM, S.; DINDA, A. K.; MISHRA, N. C. Fabrication and characterizations of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method. **Materials Science and Engineering C**. v.33, n.3, p. 1228-1235, 2013.
- [53] GAUTAM, S. et al. Surface modification of nanofibrous polycaprolactone/gelatin composite scaffold by collagen type I grafting for skin tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**. v.34, n.1, p. 402-409, 2014.
- [54] MELO JR., M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**. v.35, n.9, p.1872-1878, 2012.
- [55] ECHAVARRÍA, A. M.; ROBLEDO, S.; BEJARANO, G. G. Influencia de las nanopartículas de Ag sobre las propiedades mecánicas y tribológicas y em el efecto citotóxico y bactericida de los recubrimientos de TaN(Ag). **Revista de Metalurgia**. v. 53, n. 1, p. 85-98, 2017.
- [56] PASCHOALINO, M. P.; MASCONI, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**. v.33, n.2, p.421-430, 2010.
- [57] TAVARES, P. et al. Evaluation of genotoxic effect of silver nanoparticles (Ag-Nps) in vitro and in vivo. **J. Nanopart. Res**. v. 14, n.4, p. 1-7, 2012.
- [58] BAKER, C. et al. Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 5, n. 2, p. 244-249, 2005.
- [59] LIMA, T. H. **Modificação do cimento ortopédico com nanopartículas de prata**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

- [60] NETO, E. A. B.; RIBEIRO, C.; ZUCOLOTTI, V. Síntese de nanopartículas de prata para aplicação em sanitização de embalagens. **Comunicado Técnico EMBRAPA**. São Carlos, v.99, p.1-4, 2008.
- [61] MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**. v. 16, n.1, p. 2346-2353, 2005.
- [62] WANG, J. et al. Silver-nanoparticles-modified biomaterial surface resistant to *staphylococcus*: new insight into the antimicrobial action of silver. **Scientific Reports**. v. 6, n.1, p. 1-16, 2016.
- [63] LIM, M. M.; SULTANA, N. In vitro cytotoxicity and antibacterial activity of silver-coated electrospun polycaprolactone/gelatine nanofibrous scaffolds. **3 Biotech**. v. 6, n. 211, p. 1-10, 2016.
- [64] GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [65] FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [66] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hermus, 198-.
- [67] LIU, J.C. et al. The role of Zn precipitates and Cl⁻ anions in pitting corrosion of Sn-Zn solder alloys. **Corrosion Science**. v. 92, n.1, p. 263-271. 2015.
- [68] ASSIS, S. L. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Ni-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. 2006. 181f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [69] GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [70] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
- [71] TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. 2011. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2011.
- [72] LAFRON, J. P.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D. Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition. **Journal of the European Ceramic Society**. v.28, n.1, p. 139-147, 2008.

- [73] RICCI, V. P. **Obtenção e caracterização do recobrimento biomimético do titânio com hidroxiapatita dopada com nitrato de prata e recoberta com filme de quitosana**. 2017. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.
- [74] ASTM NACE TM0169/G31—12a (2012) “**Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals**”. Philadelphia: ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/G0031-12A>.
- [75] TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Recine: Pair O Docs Publications, 1994.
- [76] JUNIOR, P. E. S.; ORÉFICE, R. L. Compósitos Bioativos Obtidos a Partir da Inserção de Vidro Bioativo em Matriz de Poli (Metacrilato de Metila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**.v.11, n.3, p.109-115. 2001.
- [77] COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4, n.3, p. 29-38, 2009.
- [78] APARECIDA, A. H. et al. Estudo da influência dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). **Química Nova**. v.30, n.4, p. 892-896, 2007.
- [79] LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C.; ESTEVES, A. A. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ obtidas a partir do processo sol-gel. **Revista FOCO**. v.6, n.8, p.55-72, 2015.
- [80] RIGO, E.C.S. et al.; Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. v.15, n.1-2, p.21-29, 1999.
- [81] GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H.; Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedade e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**. v.33, n.6, p.1352-1358, 2010.
- [82] APARECIDA, A. H. **Recobrimento de apatitas empregando-se o Método Biomimético: Estudo da Influência dos Íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na formação da Hidroxiapatita**. 2006. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- [83] ABE, Y. et al. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **J. Mater. Sci.:Mat.Med**. n.1, p.-536-540, 1990.

- [84] DIAS, V. M.; MAIA FILHO, A.L.M.; SOLVA, G.; SOUSA, E.; CARDOSO, K. R. **Recobrimento de hidroxiapatita em aços inoxidáveis austeníticos pelo método biomimético**. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil, p. 4589 – 4596, 2010.
- [85] ASTM Standard E407, 2007, “**Standard practice for microetching metals and alloys**”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/E0407-07R15E01.
- [86] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 23317, “**Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials**”. Geneva, 2012.
- [87] OHTSUKI, C.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Mechanism of apatite formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ glasses in simulated body fluid. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.143, p.84-92, 1992.
- [88] WANG, K.; PICKERING, H.W.; WEIL, K. G.; EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin-zinc coatings. **Electrochimica Acta**. v.46, n. 24-25, p. 3835-3840. 2001.
- [89] TAGUCHI, A. S.; **Estudo do processo de eletrodeposição e caracterização de ligas de Sn-Zn**. 2009. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [90] EL-DALY A.A. et al. Design of lead-free candidate alloys for low-temperature soldering applications based on the hypoeutectic Sn-6.5Zn alloy. **Materials and Design**. v. 56, n. 1, p. 594-603. 2014.
- [91] EL-ASHRAM, T. Structure and properties of rapidly solidified pure tin. **Radiation Effects & Defects in Solids**. v.161, n.3, p.193-197. 2006.
- [92] RODRIGUES, S. M. M. B.; **Desenvolvimento de Novos Produtos em Estanho INEGI**. 2009. 148f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.
- [93] 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.
- [94] LIU, J.C. et al. Metastable pitting and its correlation with electronic properties of passive films on Sn-xZn solder alloys. **Corrosion Science**. v. 99, n.1, p. 154-163. 2015.
- [95] LI, D.; CONWAY, P.P.; LIU, C. Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**. v. 50, n.4, p. 995-1004. 2008.

[96] BULINA, N. V. et al. Fast synthesis of La-substituted apatite by the dry mechanochemical method and analysis of its structure. **Journal of Solid State Chemistry**. v.252, n.1 , p. 93-99, 2017.

[97] SANTOS JR., A. R.; WADA, M. L. F. Polímeros Biorreabsorvíveis como substrato para cultura de células e engenharia tecidual. **Rev. Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.17, n.4, p.308-317, 2007.

[98] BARROS, E. J. A. et al. Ligas de amálgama: Presença de microrganismos e atividade antimicrobiana sobre cepas de *Streptococcus mutans*. **Rev. Biociênc; Taubaté**. v.9, n.1, p.77-81, 2003.

[99] ZARPELON, F. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Filmes Finas de PAH/PAA com nanopartículas de prata no tratamento microbiológico de efluentes industriais para reuso**. 2013. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

APENDICE A – Produção bibliográfica: trabalhos em Congressos na área

1 - MARIANO, N. A.; MUROLO, J. P.; SOUSA, L.L.; RUSSI, L. G. C.; REZENDE, S. C.; RUEDA, A. L. P.; TOMMASELLI, M. A. G. Desempenho de inibidor de corrosão na armadura de estruturas de concreto **In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** (22º Cbecimat), Natal – RN - Brasil. 2016.

2 - SOUSA, L.L.; FERREIRA, G.V.; RUSSI, L.G.C.; RICCI, V. P.; S. RIGO, E. C. da; MARIANO, N. A. Doping of Silver Nanoparticles in alloys for biomaterials. **In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials**. Brotas – SP - Brazil. 2017.

3 - RUSSI, L. G. C.; DA CAL, T. M. L.; SOUSA, L. L.; GARGARELLA, P. RAMOS, A. S.; MARIANO, N.A. Sn-Zn ribbons for medical implants. **In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials**. Brotas – SP - Brazil. 2017.

4 - RUSSI, L. G. C.; SOUSA, L. L.; NETO, J. G.; RAMOS, A. S.; MARIANO, N. A. Ligas do sistema Sn-Zn com recobrimento de policaprolactona (PCL) obtidas por *melt spinning* empregadas em biomateriais. **In: 14º Congresso da Sociedade Latino-Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais – SLABO** (5ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais – OBI) Maresias – SP – Brasil. 2017.

5 - RUSSI, L. G. C.; NETO, J. G.; SOUSA, L. L.; RAMOS, A. S.; CAMPOS, M. G. N.; MARIANO, N. A. Ligas Sn-Zn produzidas por solidificação rápida recobertas com PCL. **In: 14º Congresso da Sociedade Latino-Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais – SLABO** (5ª Edição do Workshop de Biomateriais, Engenharia de Tecidos e Órgãos Artificiais – OBI) Maresias – SP – Brasil. 2017.