INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da composição elementar, corrosão e citotoxicidade da liga de
magnésio AZ31 para uso como biomaterial**

CAIO ALMEIDA JUSTINO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Dra Mitiko Saiki**

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da composição elementar, corrosão e citotoxicidade da liga de
magnésio AZ31 para uso como biomaterial**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CAIO ALMEIDA JUSTINO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Dra Mitiko Saiki**

**São Paulo
2021**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

ALMEIDA JUSTINO DA SILVA, C. ***Estudo da composição elementar, corrosão e citotoxicidade da liga de magnésio AZ31 para uso como biomaterial***. 2021. 167 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Almeida Justino da Silva, Caio
Estudo da composição elementar, corrosão e citotoxicidade
da liga de magnésio AZ31 para uso como biomaterial / Caio
Almeida Justino da Silva; orientador Mitiko Saiki;
co-orientador Isolda Costa. -- São Paulo, 2021.
167 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. ligas de magnésio. 2. biomateriais. 3. NAA. 4. corrosão.
5. citotoxicidade. I. Saiki, Mitiko, orient. II. Costa,
Isolda, co-orient. III. Título.

**Dedico este trabalho a todos que
me acompanharam nestes anos e
que me desejaram e desejam meu
sucesso acadêmico e profissional.**

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre acreditou e me incentivou a buscar meus sonhos com muita sabedoria, resiliência e amor. Por todos conselhos, conversas e momentos de apoio emocional em tempos de desmotivação e dúvida que me fizeram enfrentar os meus problemas e seguir em frente.

À minha orientadora Dra Mitiko Saiki por me aceitar como seu aluno de mestrado e acreditar em mim neste trabalho. Toda sua rigidez e comprometimento sempre foi acompanhada de muito acolhimento e carinho que tive muita clareza enquanto redigia este trabalho. Agradeço também por toda sua experiência inquestionável e “puxões” de orelha que me fizeram evoluir como estudante e profissional após esses dois anos. A senhora foi como uma mãe nesse mestrado e indubitavelmente é um exemplo de pesquisadora para o mundo.

À minha coorientadora Dra Isolda Costa do CECTM do IPEN por todo apoio e inquestionável experiência na área de corrosão desde a iniciação científica. É muito gratificante participar de seu grupo que possui uma influência crítica científica muito positiva da senhora. Obrigado também pela confiança no contato com a Dra Mitiko Saiki como minha orientadora e pela liberdade concedida a mim para utilização do laboratório.

À MSc Sizue Rogero do CEQMA do IPEN pela parceria e análise do teste de citotoxicidade, muito importante quanto à aplicação médica da liga de Mg. Agradeço também por todo acompanhamento e aprendizado desde a parte experimental até a parte de discussão dos resultados.

Ao Dr Marcos Scapin do CLA pela parceria e análise de WD XRFS e MEV, muito importante quanto à análise morfológica e química das amostras a base de Mg. Agradeço também a liberação do uso nos últimos meses, fator determinante para a conclusão do trabalho.

Aos professores Dr Paulo Sérgio Cardoso da Silva, Dr Guilherme Zahn e Dr Frederico Antonio Genezini por todo apoio teórico e experimental principalmente durante a pandemia. Agradeço também aos professores Dr Edson Gonçalves Moreira e Dra Vera Akiko Maihara pelas correções e sugestões dadas no seminário de área.

A todos os funcionários da Operação do Reator IEA-R1 desde a logística até o próprio funcionamento do reator levando a oportunidade de uma análise tão vantajosa e única como a NAA.

A todos os meus colegas dos laboratórios do CERPq e do CECTM, que me ajudaram diretamente ou indiretamente na parte teórica e experimental do trabalho ou até mesmo em motivação emocional. Em especial:

À mestranda Lilian Ninoska Muriel, que como colega de orientadora, conseguimos criar uma relação muito forte não somente profissional, como pessoal. Obrigado por todas inúmeras conversas e por todo apoio que criamos um com o outro nestes dois anos e que essa amizade perdure muito ainda.

Às doutorandas Bárbara Victória Gonçalves de Viveiros e Larissa Oliveira Berbel. Agradeço pela realização dos ensaios SIET e SVET e por toda ajuda no tratamento de dados. Eu tenho um carinho muito especial quanto à amizade de vocês desde a iniciação científica, juntamente com a doutoranda Aline de Fátima Santos Bugarin.

E aos demais colegas de pós graduação e funcionários do IPEN que independente da intensidade do apoio ou intimidade, sou muito grato a vocês: Bruno, Camila, Carolina Theophilo, Caroline Albuquerque, Caruline, Cláudia, Daniele, Gabriel, Gisiele Iberê, Jefferson, Joana, João Victor, Lucas Sanzaneze, Lucas Stano, Maicon, Mariana, Marília, Matheus Angelini, Matheus Assis, Maurílio, Nicole, Rafaella, Rafael, Regina, Rita.

E também a todas pessoas que trabalham no IPEN na manutenção de equipamentos, limpeza, alimentação e segurança.

À CAPES pela bolsa de estudos de mestrado como incentivo financeiro para o trabalho; e estágio de Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) pela experiência pedagógica.

À FAPESP e ao CNPQ pelo suporte financeiro através de equipamentos, reagentes e produtos em geral.

E por fim, ao IPEN pelo suporte financeiro do Projeto Intercentros e a oportunidade de ingresso no Programa de Pós Graduação.

“Viver é enfrentar um problema
atrás do outro. O modo como
você encara é que faz a
diferença.”

Benjamin Franklin

RESUMO

SILVA, Caio A. J. *Estudo da composição elementar, corrosão e citotoxicidade da liga de magnésio AZ31 para uso como biomaterial*. 2021. 167 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O interesse na utilização de ligas de magnésio em aplicações médicas se deve a sua biocompatibilidade com o corpo humano combinada com sua biodegradabilidade, fornecendo um suporte mecânico temporário e corroendo totalmente após a cura celular. A principal limitação da aplicação destas ligas como biomateriais é a ocorrência da corrosão antes da cura celular, desfavorecendo sua funcionalidade durante o tratamento. Dessa forma, nesta pesquisa foi realizada uma avaliação química, ensaios de corrosão utilizando soluções corpóreas simuladas e caracterização dos produtos de corrosão nos materiais: magnésio comercialmente puro (Mg-CP) e a liga de Mg AZ31. A análise por ativação com nêutrons (NAA) e a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD XRFS) foram utilizadas para determinar a composição química e o teste de citotoxicidade *in vitro* para avaliação da biocompatibilidade dos materiais estudados. Para avaliar a corrosão foram realizados testes de monitoramento de pH pela visualização da corrosão em ágar-ágar, monitoração de pH global, técnicas de varredura de eletrodo vibratório (SVET) e de eletrodo de íon seletivo (SIET) e determinação de perda de massa das amostras na corrosão. A caracterização da superfície após os ensaios de corrosão foi realizada por meio de imagens (macrografias e micrografias) e análises de composição química por espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS). Os resultados da NAA de materiais de referência certificados de ligas metálicas apresentaram uma boa precisão e exatidão, indicando viabilidade de aplicação desta técnica na análise de materiais a base de magnésio. A análise da amostra de Mg-CP por NAA indicou a presença de impurezas de diversos elementos, cujos teores foram inferiores a 0,5 %. Já na amostra de liga AZ31, os elementos de liga Al, Mn e Zn quantificados estão dentro das faixas especificadas pelo fabricante e, adicionalmente, foi detectada a presença de As, La, Na e Sb os quais não são citados no documento da especificação. Nos ensaios de corrosão do Mg-CP e da liga AZ31, pela visualização de pH local e medidas de pH global, foi verificado em que ambos os materiais a solução de NaCl apresentou maior agressividade seguida da solução de tampão fosfato salino (PBS) e fluido corpóreo simulado (SBF). Nas análises de corrosão da liga AZ31 foi verificada a presença de microfilamentos e formação de gás hidrogênio (H₂) na

superfície das amostras. Durante o ensaio no SVET, foi observado que as bolhas de H_2 ocorrem próximas às regiões anódicas. Nos ensaios de corrosão por imersão em SBF, foi verificada maior perda de massa e taxa de corrosão mais elevada no Mg-CP, comparado com a liga AZ31. Em relação ao ataque localizado, embora os elementos de liga estabilizem o filme de $Mg(OH)_2$, a liga AZ31 apresentou maior susceptibilidade a este tipo de ataque devido à presença de precipitados de Al-Mn. As perdas de massa dos materiais a base de magnésio e as concentrações do elemento Mg dos produtos de corrosão indicaram aumento com o tempo de imersão. Com relação ao ensaio de citotoxicidade, a liga AZ31 não apresentou toxicidade, apesar de elementos como Al, Mn e Zn, estarem presentes nesta liga.

Palavras-chave: Ligas de magnésio; Biomateriais; NAA; Corrosão; Citotoxicidade.

ABSTRACT

SILVA, Caio A. J. *Study of elemental composition, corrosion and cytotoxicity of AZ31 magnesium alloy for use as biomaterial*. 2021. 167 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The interest in using magnesium alloys in medical applications is due to its biocompatibility with the human body combined with its biodegradability, providing mechanical temporary support and corroding totally after the cell healing. The main limitation of the application of these alloys as biomaterials is the occurrence of corrosion before the cell healing, stopping its functionality during the treatment. Thus, in this research, it was performed the chemical evaluation, corrosion tests using simulated body solutions and the corrosion products characterization in the magnesium-based materials: commercially pure magnesium (Mg-CP) and AZ31 magnesium alloy. The neutron activation analysis (NAA) and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD XFRS) techniques were used to determine the chemical composition while the cytotoxicity test for biocompatibility evaluation. For corrosion evaluation, it was performed local pH monitoring tests by corrosion visualization in agar agar, global pH monitoring, scanning vibrating electrode technique (SVET), scanning ion selective electrode technique (SIET) and mass loss determination in the corrosion, macrographs. The characterization of the surface after the corrosion tests was carried out through images (macrographs and micrographs) and chemical composition analysis by energy dispersion X-ray spectrometer (EDS). NAA results of certified reference materials of metallic alloys presented good precision and accuracy indicating the viability in the application of this technique in the analysis of magnesium-based materials. The Mg-CP analysis indicated impurities of several elements lower than 0.5 %. On the other hand, in AZ31 alloy, the alloying elements such as Al, Mn, and Zn were quantified within the range of the values presented in the specification of the material. Also, in this alloy, the elements As, La, Na, and Sb which presence is not informed in the specification were quantified. In the corrosion tests in magnesium-based materials by visualizing local pH and global pH measurements, it was verified that the NaCl solution showed greater aggressiveness followed by the solution of phosphate buffered saline (PBS) and simulated body fluid (SBF). In the analysis of the corrosion of the AZ31 alloy by the SIET technique, the formation of microfilaments in the cathodic region and the formation of hydrogen gas (H_2) was verified. During the SVET technique, it was observed that the H_2 bubbles occurs near the anodic regions. In the SBF immersion corrosion tests, a greater mass loss and a higher corrosion

rate was found for Mg-CP when compared to the results of the AZ31 alloy. However, although the alloy elements stabilize the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film, the AZ31 alloy showed greater susceptibility to localized attack due to the presence of Al-Mn precipitates. The results of mass losses of the magnesium-based materials and the Mg element concentrations in the corrosion products indicated that they increased with the time of immersion. Regarding the cytotoxicity test, the magnesium alloy AZ31 did not present toxicity despite elements such as Al, Mn and, Zn, being present in this alloy.

Key-words: Magnesium alloys; Biomaterials; NAA; Corrosion; Cytotoxicity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BIOMATERIAIS, LIGAS DE MAGNÉSIO E O FENÔMENO DE CORROSÃO	16
3.1 Biomateriais.....	16
3.1.1 Definição de biomateriais	16
3.1.2 Mercado de biomateriais.....	17
3.1.3 Tipos e características de materiais	18
3.2.1 Histórico dos materiais à base de magnésio e codificação de suas ligas	19
3.2.2 Características metalúrgicas dos materiais à base de magnésio	21
3.2.3 Características biológicas do elemento Mg e de suas ligas	23
3.2.4 Características químicas das ligas de magnésio	25
3.2.5 Características mecânicas dos biomateriais	26
3.2.6 Aplicações das ligas de magnésio.....	29
3.2.6.1 Aplicações nos implantes ortopédicos	29
3.2.6.2 Aplicações nos implantes cardiovasculares	30
3.2.7 Limitações do uso de ligas de magnésio como biomaterial.....	32
3.3 Corrosão das ligas de magnésio	34
3.3.1 Reações químicas envolvidas na corrosão do magnésio	34
3.3.2 Tipos de corrosão das ligas de magnésio	35
3.3.2.1 Corrosão por pites	36
3.3.2.2 Corrosão galvânica	36
3.3.2.3 Corrosão filiforme.....	37
3.3.2.4 Corrosão em frestas	38
3.3.2.5 Corrosão associada a atrito	38
3.3.2.6 Corrosão sob tensão	38
3.3.2.7 Corrosão associada a fadiga.....	39
4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS METODOLOGIAS APLICADAS	41
4.1 Análise por Ativação com Nêutrons.....	41
4.1.1 Princípio do método e aplicações	41
4.1.2 Parâmetros da NAA	42
4.1.3 Tipos de análise por ativação com nêutrons	44
4.1.4 Determinação das concentrações ou frações mássicas de elementos	45

4.1.5 Vantagens e desvantagens da NAA	47
4.1.6 Determinação da composição química de ligas metálicas e seus produtos de corrosão	48
4.2 Métodos utilizados na avaliação da corrosão	49
4.2.1 Ensaio de corrosão pela determinação da variação de massa	50
4.2.2 Medidas de pH em função do tempo	51
4.3.3 Monitoração das superfícies expostas à corrosão	53
4.3.4 Métodos eletroquímicos locais	53
4.3.4.1 Método eletroquímico de varredura de eletrodo seletivo de íons	54
4.3.4.2 Método eletroquímico da técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)	54
4.3 Método de avaliação da biocompatibilidade da liga AZ31	55
4.3.1 A Norma ISO 10993 da International Organization for Standardization (ISO)	55
4.3.2 Ensaio de citotoxicidade	56
5 PARTE EXPERIMENTAL	59
5.1 Materiais	60
5.1.1 Amostras à base de magnésio	60
5.1.1.1 Preparo das amostras a base de magnésio para determinação de elementos químicos pela análise por ativação com nêutrons (NAA)	60
5.1.1.2 Preparo das amostras a base de magnésio para análise por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XFRS) e para ensaios de corrosão	61
5.1.2 Materiais de referência certificados (MRCs)	62
5.1.3 Preparo das soluções corpóreas simuladas	62
5.1.3.1 Preparo da solução de cloreto de sódio 0,90 % (em massa)	64
5.1.3.2 Preparo da solução tampão de fosfato salino (PBS)	64
5.1.3.3 Preparo da solução de fluido corpóreo simulado (SBF)	64
5.2 Procedimento de análise por ativação com nêutrons (NAA) para determinação dos elementos em amostras de ligas	68
5.2.1 Preparo dos padrões sintéticos de elementos e pesagens das amostras de ligas e de materiais de referência certificados para NAA	68
5.2.2 Procedimentos para irradiação térmica de curta duração de ligas a base de magnésio e de materiais de referência certificados	70
5.2.3 Procedimentos para irradiação epitérmica de curta duração no reator IEA-R1	71
5.2.4 Procedimento para irradiação térmica de longa duração no reator nuclear IEA-R1 ..	72

5.2.5 Procedimentos para medida das atividades gama.....	72
5.2.6 Tratamento dos resultados obtidos na NAA	76
5.3 Análise das ligas a base de magnésio pela espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XFRS)	79
5.4 Procedimentos dos ensaios de corrosão	79
5.4.1 Avaliação da corrosão pela alteração de pH local e global das soluções corpóreas simuladas	79
5.4.1.1 Teste de visualização da corrosão pelo pH local em ágar-ágar	79
5.4.1.2 Monitoração de pH global das soluções corpóreas simuladas contendo as amostras a base de magnésio	80
5.4.2 Avaliação da corrosão da liga de Mg por meio de técnicas eletroquímicas locais.....	80
5.4.2.1 Procedimentos dos ensaios locais de corrosão pela técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET)	81
5.4.2.2 Procedimentos dos ensaios locais de corrosão pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)	81
5.4.3 Avaliação da corrosão dos materiais a base de Mg pela imersão em SBF pela perda de massa e NAA dos seus produtos de corrosão	81
5.4.3.1 Determinação da perda de massa dos materiais ensaiados	82
5.4.3.2 Procedimentos da NAA dos produtos de corrosão dissolvidos em SBF ..	82
5.4.3.3 Procedimentos da NAA dos produtos de corrosão das superfícies das amostras a base de Mg removidos com soluções de <i>desmutting</i>	83
5.5 Procedimento para avaliação da biocompatibilidade da liga de magnésio AZ31 pelo ensaio de citotoxicidade	84
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
6.1 Análise elementar dos materiais de referência certificados (MRCs) e das amostras a base de magnésio	86
6.1.1 Resultados das análises de materiais de referência certificados (MRCs)	86
6.1.2 Resultados das análises de materiais: magnésio e liga AZ31	89
6.2 Resultados dos ensaios de corrosão dos materiais testados	93
6.2.1 Avaliação da corrosão pela alteração de pH local e global das soluções de ensaio ...	93
6.2.1.1 Resultados do teste de visualização da corrosão pela alteração de pH local	93
6.2.1.2 Monitoração da corrosão pela medida de pH global das soluções corpóreas simuladas	99
6.2.2 Monitoração da corrosão da liga de magnésio AZ31 por técnicas eletroquímicas locais	102

6.2.2.1 Monitoração da corrosão pela medida de pH local em cloreto de sódio 0,90 % pela técnica de varredura do eletrodo de íon seletivo (SIET).....	102
6.2.2.2 Monitoração da corrosão pela densidade de corrente elétrica em cloreto de sódio 0,90 % pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).....	105
6.2.3 Ensaio de corrosão por imersão em SBF segundo norma ASTM G31-72	109
6.2.3.1 Resultados das perdas de massas com o tempo de imersão na solução de SBF	109
6.2.3.2 Macro e micrografias de MEV das superfícies dos materiais submetidos à corrosão em SBF.....	112
6.2.3.3 Análise elementar dos produtos de corrosão dissolvidos na solução de SBF	129
6.2.3.4 Análise elementar dos produtos de corrosão removidos pelo <i>desmutting</i>	132
6.3 Resultados do ensaio de citotoxicidade da liga de magnésio AZ31	135
7 CONCLUSÕES	138
8 TRABALHOS FUTUROS	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
APÊNDICES	156
APÊNDICE A.....	156
APÊNDICE B	160
APÊNDICE C.....	162
APÊNDICE D.....	163
APÊNDICE E	164

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os biomateriais desempenham um papel fundamental na medicina, restaurando a função danificada e facilitando a cura para pessoas no tratamento de pós-lesões ou doenças (NIBIB, 2019). Esta função atribuída aos biomateriais implica na sua importância tanto acadêmica como industrial para o desenvolvimento de novos tipos de materiais, como também para o aprimoramento dos já existentes no mercado. Além disso, por conta do envelhecimento da população, elevação da expectativa de vida e o aumento do poder aquisitivo e padrão de vida, os quais facilitam o acesso ao tratamento de diversas enfermidades, é verificado intenso crescimento da demanda desses materiais (PIRES et al., 2015).

As ligas de magnésio estão sendo consideradas como potenciais biomateriais para dispositivos médicos implantáveis, especificamente nas aplicações que exigem degradação e subsequente eliminação dos dispositivos após as curas, nas quais são usados tradicionalmente os materiais poliméricos. Como exemplos destes dispositivos tem-se os pinos e parafusos usados em tratamentos ortopédicos, e também os *stents* em reconstrução vascular (MOCHIZUKI et al., 2016).

A principal vantagem biológica destas ligas está no fato do Mg ser um elemento cofator de mais de 300 reações enzimáticas no corpo, como nas sínteses de DNA, RNA e de proteínas, reprodução e crescimento celular e produção de energia celular (GU et al., 2014). Quanto às propriedades mecânicas, as ligas de Mg apresentam similaridades com as do osso humano, o que evita o fenômeno de *stress shielding* comum nas ligas metálicas convencionais, que consiste na perda de densidade óssea pela alta carga aplicada devido aos seus elevados módulos de elasticidade (SEZER et al., 2018).

A remoção de um implante tradicional seria quando ele conclui o objetivo para o qual foi implantado, se ele apresentar algum problema antes da recuperação do paciente, poderia ser necessária uma nova cirurgia para remoção. Entretanto, as suas taxas rápidas de degradação em ambientes fisiológicos constituem a principal limitação para uso destas ligas de Mg essencialmente em casos em que esta deterioração ocorrer anterior à cura celular (DING, 2016; TAN et al., 2007; LI et al., 2016).

A degradação ou corrosão da liga, pode ser influenciada por diversos fatores como morfologia, microestrutura e processamento. Por exemplo, a presença de elementos de liga pode causar, algumas vezes, a formação de uma segunda fase na microestrutura, que

pode facilitar a degradação (PARDO et al., 2007). Consequentemente, uma caracterização química adequada da liga é indispensável para o estudo de sua corrosão.

No presente trabalho, foram estudados dois materiais à base de magnésio e a técnica de análise por ativação com nêutrons (NAA) foi utilizada tanto para a determinação dos elementos nestes materiais, como nos produtos de corrosão resultantes dos ensaios de imersão dos materiais em soluções corpóreas simuladas. Os dois materiais foram o magnésio comercialmente puro (Mg-CP) e a liga de magnésio AZ31 (com 3 % de Al e 1 % de Zn), com o objetivo de se realizar um estudo comparativo entre os dois. Foi realizada também a caracterização elementar dos materiais pela espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD XRFS) para complementar os dados de elementos que não puderam ser quantificados pela NAA e para comparação dos resultados obtidos por estas duas técnicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi estudar a corrosão de dois materiais à base de magnésio (Mg-CP e liga AZ31) quando em contato com soluções que simulam fluidos corpóreos (soluções corpóreas simuladas). Para atingir este objetivo, as seguintes metas específicas foram propostas:

- a) controle da qualidade dos resultados da análise por ativação com relação à exatidão e precisão por meio de análises de materiais de referência certificados;
- b) determinação de elementos nos materiais à base de magnésio;
- c) realização de ensaios para estudo da corrosão por meio de parâmetros de monitoramento do pH, determinação de perda de massa, avaliação da velocidade ou taxa de corrosão, determinação de elementos nos produtos de corrosão, obtenção de mapas de pH e de corrente elétrica por técnicas eletroquímicas locais, e análises por microscopia ótica e eletrônica de varredura;
- d) avaliação da citotoxicidade da liga AZ31.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BIOMATERIAIS, LIGAS DE MAGNÉSIO E O FENÔMENO DE CORROSÃO

Neste Capítulo são apresentadas considerações gerais sobre o processo de degradação das ligas de magnésio para as aplicações médicas em três seções.

Na primeira seção o foco é no conceito de biomateriais, sua demanda no mercado e os tipos de materiais existentes. Na segunda é apresentado um breve histórico sobre o emprego do magnésio e suas ligas com relação à codificação, seus processos de produção, suas características biológicas e mecânicas, assim como das aplicações médicas e suas delimitações. Na terceira seção, o foco é no fenômeno de corrosão responsável pela degradação de ligas de magnésio no corpo humano, trazendo consigo informações sobre as reações químicas envolvidas e os tipos de corrosão descritos nos trabalhos da literatura.

3.1 Biomateriais

3.1.1 Definição de biomateriais

A definição de biomateriais vem sendo apresentada de diferentes formas ao longo dos anos, provando ser um assunto contestável e discutível há décadas. Em 1982, uma definição apresentada na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, e que ganhou destaque, foi a que definiu biomaterial como *“qualquer substância (exceto drogas) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente, como parte de um sistema que trate, aumente, ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo, a fim de melhorar a qualidade de vida do indivíduo”* (HELMUS e TWEDEN, 1995).

Posteriormente, na Conferência da Sociedade Europeia de Biomateriais realizada em 1987, em virtude do desenvolvimento de novos materiais e de tecnologias que possibilitaram novas fronteiras para uso biológico, foi proposto um conceito que pudesse, de forma ampla, atender a estas novas possibilidades. A definição elaborada foi a de biomaterial como *“um material desenvolvido com o propósito de interagir com a interface de sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo humano, produzido ou modificado artificialmente”* (NICHOLSON, 2002).

PARK e LAKES (2007) definiram biomaterial como “*qualquer material usado para fabricar dispositivos para substituir uma parte ou uma função do corpo de maneira segura, confiável, economicamente e fisiologicamente aceitável*”. Diferente dos demais conceitos apresentados, esta definição inclui a propriedade de biocompatibilidade, característica essencial destes materiais.

A biocompatibilidade de um biomaterial pode ser definida como a habilidade de um material ser compatível com tecidos vivos do corpo humano. Este material biocompatível é desenvolvido especificamente em função da aplicação a que se destina e tem de satisfazer um amplo espectro de parâmetros de qualidade e segurança (BIOSINTESIS, s.d).

3.1.2 Mercado de biomateriais

Desde o surgimento dos biomateriais, a ascensão da sua importância no âmbito médico sempre foi acompanhada de grande e crescente investimento financeiro. Conforme já abordado na parte introdutória deste trabalho, o intenso crescimento de uso de biomateriais pode ser atribuído a três motivos principais, a saber, o envelhecimento da população mundial (com a elevação da expectativa de vida), aumento do padrão de vida (principalmente nos países em desenvolvimento que agora facilitam o acesso ao tratamento de diversas enfermidades), e as melhorias tecnológicas na abordagem de doenças anteriormente vistas como não tratáveis (PIRES et al., 2015).

Há uma previsão de que o mercado mundial de biomateriais atinja US\$ 206,64 bilhões até 2024, contra US\$ 105,18 bilhões em 2019, atingindo uma Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR do Inglês Compound Annual Growth Rate) de 14,5% neste intervalo. Os fatores como o aumento de fundos e de doações de órgãos governamentais a nível mundial para o desenvolvimento de novos biomateriais, a crescente demanda por implantes médicos, e o aumento da incidência de doenças cardiovasculares estão impulsionando o seu crescimento do mercado. Entretanto, o segmento de maior sucesso global em vendas de biomateriais ainda é o de implantes ortopédicos, apresentando alta importância econômica (MARKETS e MARKETS, 2019).

Segundo o relatório de MARKETS e MARKETS (2019) há estimativa de que o mercado brasileiro terá uma alta taxa de crescimento nos próximos anos. O aumento da expectativa de vida com a crescente prevalência de doenças, do estilo de vida e doenças crônicas, como as doenças cardiovasculares, são alguns dos principais fatores que levam o crescimento do mercado de biomateriais no Brasil (MARKETS e MARKETS, 2019).

3.1.3 Tipos e características de materiais

A escolha de um material adequado é sempre importante e indispensável para o bom desempenho do dispositivo em sua aplicação. Esse fato é ainda mais significativo quanto se trata de materiais na área médica, uma vez que a saúde das pessoas pode ser comprometida. Na Figura 3.1 é apresentada uma ilustração esquemática do tetraedro da ciência dos materiais onde a propriedade (pico do tetraedro) é dependente das relações entre síntese/processamento, estrutura e composição (base do tetraedro) (SANDIM, s.d).

Figura 3.1 - Esquema ilustrativo do tetraedro da ciência dos materiais e seus fatores vinculados ao desempenho.

Fonte: SANDIM, s.d.

Na base do sólido geométrico, tem-se a composição (referente à natureza química), a estrutura (descrição do arranjo dos átomos e/ou íons) e a síntese (processo pelo qual o material é submetido para fabricação). É na síntese (ou processamento), que é possível alterar ou modificar tanto a composição quanto a estrutura, a ponto de alcançar valores de propriedade adequados. Esta propriedade do material diz respeito ao desempenho final, ou seja, se ele atende ou não a aplicação pretendida, quanto ao desempenho e custo.

Por convenção, os materiais de engenharia são classificados em três classes principais: metálicos, poliméricos e cerâmicos. Em adição a estas classes, estão os materiais compósitos, os quais são obtidos por uma combinação acertada de dois ou mais materiais distintos para junção de propriedades (CALLISTER JUNIOR e RETHWISCH, 2012). Nas indústrias de biomateriais, todos os tipos de materiais estão presentes, uma vez que cada classe apresenta vantagens para determinada aplicação no corpo humano.

Os biomateriais poliméricos apresentam como propriedades gerais benéficas a sua flexibilidade para processamento, proporcionando a plasticidade favorável a moldagem e obtenção de uma grande diversidade de formas e tamanhos de materiais (PIRES et al.,

2015). Além disso, tais materiais apresentam boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, esta última característica de grande importância em sistemas de liberação de drogas. A principal limitação desta classe de biomaterial é a dificuldade na esterilização e a sua lixiviação pelos fluidos corpóreos (RATNER et al., 2004).

Na classe de biomateriais cerâmicos, uma combinação de alta resistência mecânica e a corrosão, além da biocompatibilidade, apontam esta classe como próxima do “ideal”. Contudo, a sua baixa tenacidade (resistência ao impacto) e a dificuldade em moldagem no processamento prejudicam uma maior inserção dos cerâmicos como biomateriais. Não obstante, os implantes dentários e ortopédicos bioativos, como a hidroxiapatita, ainda são amplamente utilizados na medicina (RATNER et al., 2004).

As propriedades de alta resistência mecânica e a facilidade para fabricação e processamento são quase exclusivas dos biomateriais metálicos. Estes, por sua vez, conseguem proporcionar maior segurança quanto à fratura e fadiga (em relação aos cerâmicos e poliméricos). As ligas de titânio e os aços inoxidáveis são tradicionalmente aplicados em implantes dentários e próteses ortopédicas, apesar de apresentarem dois potenciais problemas: *stress shielding* (mecânico) e corrosão (química). Enfrentando ambas as adversidades, estão os biomateriais à base de magnésio, que vêm sendo considerados novos candidatos para a nova geração de metais biodegradáveis.

3.2 Magnésio e suas ligas

3.2.1 Histórico dos materiais à base de magnésio e codificação de suas ligas

A utilização de materiais à base de magnésio para aplicação médica não é recente, embora atualmente exista grande interesse da comunidade científica neste assunto. O primeiro relato é datado de 1878, quando Huse usou um fio de magnésio como ligadura para estancamento de sangue de uma artéria radial e durante a operação de varicocele (WITTE, 2015 citado por POGORIELOV et al., 2017, p. 28¹).

Em procedimentos cirúrgicos, Payr foi o pesquisador pioneiro que estudou o uso das ligas de magnésio, tanto nos testes em humanos como em animais. Em seu primeiro experimento, realizado em 1900, ele utilizou Mg em conectores de vasos sanguíneos em

¹ WITTE, F. Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: a review, *Acta Biomaterialia*, v. 23, p. 28-40, 2015.

artéria femoral animal, e também, no mesmo ano, executou o seu primeiro tratamento de hemangioma com sucesso em uma menina de 14 anos de idade (POGORIELOV et al., 2017).

Já na área ortopédica, a primeira aplicação foi reportada em 1907 por Lambotte, que utilizou uma chapa de magnésio comercialmente puro (com porcentagem de pureza desconhecida) com pregos de aço banhados a ouro, para resistir à fratura envolvendo os ossos inferiores da perna. Apesar desta tentativa ter sido descartada devido à rápida taxa de corrosão da prótese e formação de grande quantidade de gás na pele, os estudos envolvendo biomateriais de magnésio para aplicação em próteses ortopédicas têm sido relatados (STAIGER et al., 2006).

Com relação à nomenclatura da American Society for Testing and Materials (ASTM) para as ligas não ferrosas, a codificação das ligas de magnésio por letras inclui o elemento químico, sua composição e o respectivo tratamento térmico, se realizado (ASTM, 2005).

A primeira parte do código é composta por duas letras indicando os dois principais elementos de liga (Tabela 3.1). Já a segunda parte da classificação é constituída por dois algarismos que indicam a porcentagem dos dois principais elementos de liga. Por exemplo, AZ31 indica dois elementos de liga que são o Al e Zn e, o 31 indica 3% de Al e 1% de Zn.

Tabela 3.1 – Significado dos códigos de letras para as ligas não ferrosas segundo a nomenclatura da American Society for Testing and Materials (ASTM).

A: alumínio	B: bismuto	C: cobre	D: cádmio	E: terras raras
F: ferro	G: magnésio	H: tório	K: zircônio	L: lítio
M: manganês	N: níquel	P: chumbo	Q: prata	R: cromo
S: silício	T: estanho	W: ítrio	Y: antimônio	Z: zinco

Fonte: CALDEIRA, 2011.

A terceira parte do código é atribuída à ordem de patente, com uma letra sequencial, que permite a diferenciação entre as ligas com o mesmo teor de elementos presentes conforme apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Terceira parte do código das ligas não ferrosas segundo nomenclatura da American Society for Testing and Materials (ASTM).

A: primeira liga registrada na ASTM	B: segunda liga registrada na ASTM
C: terceira liga registrada na ASTM	D: liga de alta pureza
E: liga de alta resistência à corrosão	X1: liga não registrada na ASTM

Fonte: CALDEIRA, 2011.

E por último, a quarta parte do código indica o tipo de tratamento térmico ou mecânico que a liga foi submetida. Estes códigos utilizados são os seguintes:

- F: não tratado.
- O: recozido.
- H10 e H11: levemente encruado.
- H23, H24 e H26: encruado e parcialmente recozido.
- T4: tratamento térmico de solubilização.
- T5: envelhecido artificialmente.
- T6: tratamento térmico de solubilização e envelhecido artificialmente.
- T8: tratamento térmico de solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente.

3.2.2 Características metalúrgicas dos materiais à base de magnésio

Quanto aos processos metalúrgicos utilizados na produção e processamento do magnésio e de suas ligas tem-se os processos de conformação, fundição ou metalurgia do pó. Antes da realização de um processo metalúrgico, a matéria-prima, extraída da natureza, deve ser preparada. A produção destes materiais passa pelos processos apresentados na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Fluxograma geral da preparação da matéria-prima em produtos purificados de magnésio e obtenção da liga.

Fonte: KAYA e KAINER, 2013 (adaptado).

O processamento em fase líquida (fundição) é mais benéfico/vantajoso do que o processamento em fase sólida devido ao alto custo envolvido no processamento em fase sólida (pó), além das limitações de espessura, menor ductilidade, tenacidade e do manuseio de pós finos (KUMAR et al., 2018).

As ligas de magnésio obtidas pela técnica de fundição estão englobadas em dois grandes grupos de ligas: as ligas Mg-Al-Zn-Mn (AZ81, AZ91), e as ligas Mg-Terras Raras (WE43, WE54). Embora o baixo custo na produção seja um grande diferencial, as aplicações de ligas de magnésio obtidas por fundição são ainda limitadas devido às suas propriedades mecânicas insatisfatórias em temperatura ambiente e em altas temperaturas quando comparadas às das ligas de alumínio (PAN et al., 2016).

Os principais processos de conformação das ligas de Mg são: extrusão, laminação e forjamento na faixa de 300°C a 500 °C. As chapas grossas e finas da liga AZ31 (Mg-3Al-1Zn-0,3Mn) são as ligas conformadas mais utilizadas devido à boa combinação de resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão (GHALI et al., 2004).

Outro processo para obtenção da liga de Mg é via metalurgia do pó, tecnologia que consegue minimizar o problema de formabilidade por meio do processamento “quase” líquido, permitindo composições químicas únicas que podem levar ao desenvolvimento e aprimoramento de outras ligas com novas propriedades (BURKE e KIPOUROS, 2011).

No estudo comparativo realizado com relação à produção da liga AZ31, foi mostrado que a resistência mecânica daquela obtida por metalurgia do pó é menor do que

daquela obtida pelo processo de conformação, não somente devido à porosidade (já esperada), mas pela falta de ligações fortes formadas durante a sinterização (BURKE e KIPOUROS, 2011).

3.2.3 Características biológicas do elemento Mg e de suas ligas

O Mg é um dos elementos mais importantes presentes no corpo humano. Ele participa em um grande número de reações enzimáticas (SEZER et al., 2018), e tem característica essencial para o organismo humano. A dose diária recomendada (RDA) mundialmente de magnésio é entre 300-450 mg/d, sendo que sua concentração no fluido extracelular varia entre 0,7-1,05 mM (GU et al., 2014).

Com relação à ingestão de magnésio, segundo o *National Institute of Health* (NIH, 2020) os indivíduos nos Estados Unidos consomem este elemento em quantidade menor que a recomendada. Embora os rins ajudem a controlar a quantidade necessária de Mg nos organismos limitando sua excreção, no caso de muito baixa ingestão de Mg, as perdas naturais podem levar a deficiência de magnésio no organismo. Por outro lado, a ingestão em excesso deste elemento pode acarretar sintomas como náusea e vômito, que por sua vez, podem causar problemas mais sérios, como as doenças cardíacas e respiratórias (VITTUDE, 2019). Na Figura 3.3 é mostrado o esquema da homeostase do Mg nos fluidos corpóreos, controlada pela excreção e reabsorção nos rins e por captação no intestino.

Figura 3.3 - Esquema do controle homeostático do magnésio no corpo humano.

Fonte: ZHENG, 2016 (adaptado).

Dentre as reações envolvendo a participação de magnésio no corpo, estão a síntese de DNA, RNA, proteínas, enzimas, reprodução e crescimento celular, produção e armazenamento de energia, preservação da composição do eletrólito celular e estabilização das membranas mitocondriais. Além disso, esse elemento desempenha um papel primário no controle da transmissão nervosa, excitabilidade cardíaca, condução neuromuscular, contração muscular, tônus vasomotor (contração dos vasos sanguíneos) e pressão arterial (ZEISEL et al., 2012).

Outro papel importante do magnésio no corpo humano é evitar a diminuição da fragilidade dos ossos. O íon bivalente Mg^{2+} atua diretamente no processo de maturação óssea. A concentração de Mg, diminui consideravelmente com o envelhecimento, podendo acarretar a fragilidade dos ossos. Além de que, a presença de Mg na composição do tecido ósseo aumenta a elasticidade do osso (WALKER et al., 2014).

Quanto aos implantes das ligas de magnésio, eles são dissolvidos como produtos do processo de degradação/corrosão, que por sua vez necessitam ser acomodados e ser biocompatíveis e bioseguros ao tecido hospedeiro. Os elementos químicos presentes nas ligas de magnésio comerciais participam e influenciam diretamente no contato destes produtos de corrosão com as células. Os elementos de liga mais comumente utilizados nas principais ligas de magnésio comerciais para uso como biomateriais são Al, Zn, Ca, Zr, Mn, Li e alguns elementos de terras raras (ZHENG, 2016).

Uma vez que apenas os elementos Al, Mn e Zn fazem parte da composição química especificada para a liga AZ31 (objeto de estudo dessa pesquisa), apenas os efeitos destes elementos serão discutidos a seguir.

O alumínio é um elemento comumente adicionado nas ligas de Mg para aumentar tanto a resistência mecânica quanto a resistência à corrosão, apesar de haver restrições a esta adição. O acúmulo de Al no organismo humano tem sido associado às doenças neurológicas induzindo demência e, potencialmente, a doença de Alzheimer (ZHENG, 2016).

Similarmente, a dosagem alta e excessiva de manganês também pode afetar o sistema neurológico. Em estudo realizado utilizando uma liga de Mg contendo Mn, foi indicada uma séria citotoxicidade no ensaio de cultura de células (ZHENG, 2016).

Quanto ao zinco, diversos estudos têm reportado ser um elemento essencial na função de um grande número de macromoléculas do organismo e, de mais de 300 reações enzimáticas, como o Mg. O Zn também pode atuar no aumento da imunidade do organismo humano promovendo cura de feridas e recuperação de traumas. Como a maioria dos

elementos, a dosagem excessiva de Zn pode causar problemas de neurotoxicidade e dificuldade no desenvolvimento do tecido ósseo (ZHENG, 2016).

3.2.4 Características químicas das ligas de magnésio

Quimicamente, a degradação dos metais biodegradáveis é causada pelo processo de corrosão, onde geralmente uma série de reações eletroquímicas (produção de óxidos, hidróxidos e gás hidrogênio) é envolvida (AGARWAL et al., 2016).

Diferentemente das ligas metálicas utilizadas nos implantes permanentes, nos quais é necessária uma excelente resistência à corrosão, a degradação das ligas à base de magnésio tem utilidade, devendo o processo de corrosão permitir um tempo de vida útil para cura celular de um implante temporário, ou seja, um tempo curto em relação aos dos implantes permanentes.

Os implantes das ligas de magnésio são expostos a um ambiente que consiste quimicamente de sangue, proteínas, e outros componentes de fluidos corpóreos, contendo cloretos, fosfatos, íons carbonatos e cátions como Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ (ZHENG, 2016). Na Figura 3.4 é mostrada uma ilustração deste ambiente fisiológico de componentes químicos próximos do biomaterial.

Figura 3.4 - Ilustração dos componentes de um ambiente fisiológico no local onde um implante de Mg foi inserido.

Fonte: ZHENG, 2016.

A influência dos componentes do ambiente fisiológico nos implantes é complexa uma vez que eles podem favorecer ou desfavorecer a corrosão. Portanto, é importante que

nos testes *in vitro* sejam utilizadas soluções com a composição que se aproxime das de soluções reais do corpo humano.

3.2.5 Características mecânicas dos biomateriais

A relação entre as características do tecido ósseo e os esforços mecânicos foi proposta inicialmente pelo cirurgião alemão Julius Wolff (1836-1902) onde a tensão aplicada nos ossos gera modificações em seu tamanho, forma e densidade (lei de Wolff) (GUBAUA, 2016). Isto é, o osso humano é remodelado em resposta às cargas mecânicas às quais ele é submetido. A prática de exercícios físicos, por exemplo, estimula o aumento da captação de cálcio e ocasiona o aumento da densidade mineral óssea (SASSO et al., 2018). O inverso também pode ocorrer, isto é, se a carga aplicada a um osso diminuir, ele se tornará menos denso e mais fraco devido à falta do estímulo necessário para remodelação contínua (GIACOMO, 2020). Este fenômeno é conhecido como *stress shielding*, ou blindagem de tensões, em livre tradução.

Assim, quando se avalia biomateriais para uso na área ortopédica, o fenômeno de *stress shielding* deve sempre ser considerado, uma vez que esta redução óssea pode comprometer a prótese. GUBAUA (2016) examinou este fenômeno por meio de radiografias de próteses totais não cimentadas do quadril. Na Figura 3.5 estão as radiografias do fêmur para diferentes tempos de implantação onde a reabsorção óssea do fêmur proximal pode ser visualizada em (c), característica da presença do *stress shielding*.

Figura 3.5 - Radiografias da prótese de fêmur proximal Osteonics® (Stryker) à base de cobalto antes (a), logo depois (b) e após determinado tempo (c) de implantação.

Fonte: GUBAUA, 2016.

No esquema ilustrativo do mecanismo de distribuição de tensões da Figura 3.6, é mostrado onde a tensão aplicada no topo do fêmur pode ser transmitida (na ausência do implante) ou diminuída (na presença do implante) através do osso.

Figura 3.6 - Esquema ilustrativo da distribuição das tensões aplicadas na ausência (a) e na presença de um implante no fêmur (b).

Fonte: (ARIFIN et al., 2014).

Quando comparadas com os biomateriais cerâmicos, poliméricos, metálicos convencionais e outros biodegradáveis, as ligas à base de magnésio apresentam propriedades mecânicas (densidade e módulo de elasticidade), similares às do osso. Na Tabela 3.3 estão os valores de algumas das principais propriedades mecânicas destes biomateriais, sendo notória a particularidade destas ligas.

Tabela 3.3 - Propriedades mecânicas do osso e dos principais biomateriais do mercado.

Materiais	Densidade (g/mL)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Elongação até a fratura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Osso	1,8-2,1	104-121	110-130	0,7-3	15-25
Mg e suas ligas					
Mg puro	1,74-2,0	65-100	90-190	2-10	41-45
AZ31	1,78	185	263	15-23	45
WE43	1,84	170	220	2-17	44,2
Fe20Mn	7,73	420	700	8	207
Aço inoxidável	7,9	190	490	40	200
CoCr20Ni15Mo7	7,8	240-450	450-960	50	195-230
Ti e suas ligas					
Ti-6Al-4V	4,43	880	950	14	113,8
Ti-6Al-7Nb	4,52	800	900	10	105
Biocerâmicas					
Alumina	4	-	400-580	0,12	260-410
Hidroxiapatita sintética	3,15	-	40-200	-	70-120
Polímeros					
PLGA	1,30-1,34	3,8-26,6	13,9-16,7	5,7	1,69
PCL	1,15	8,37-14,66	68,45-102,7	22,8-28,3	281-686

Fonte: ZHENG, 2016.

A proximidade dos valores das propriedades mecânicas dos materiais com os do osso reduz a probabilidade do *stress shielding*, o que fica claro quando se observa a rigidez (módulo de elasticidade ou de Young). Considerando a lei de Hooke (Equação 3.1), válida para a sollicitação uniaxial de um material elástico linear, para uma prótese de aço inoxidável, por exemplo, as tensões atuantes no fêmur serão invariavelmente inferiores às atuantes na prótese quando $E_{\text{osso}} < E_{\text{prótese}}$ (ANTONIALLI, 2013).

$$\sigma = E \epsilon \quad (3.1)$$

em que σ é o nível de tensão, E o módulo de Young do material e ϵ o nível de deformação.

Todavia, quando o $E_{\text{prótese}}$ for próximo ao E_{osso} , as tensões atuantes (σ) serão praticamente iguais, como no caso das ligas de magnésio, resultando na distribuição das tensões de forma equivalente.

3.2.6 Aplicações das ligas de magnésio

Com o aprimoramento do conhecimento das inúmeras propriedades favoráveis das ligas de magnésio, a comunidade científica vem investigando a possibilidade de emprego destes materiais em diferentes aplicações médicas. Dentre as principais aplicações, destacam-se aquelas na ortopedia e cardiovascular.

3.2.6.1 Aplicações nos implantes ortopédicos

O corpo humano é frequentemente susceptível a lesões como as fraturas ósseas. Estas fraturas são “quebras” do osso causadas por forças, em maioria externas, que excedem a força de ligação do tecido ósseo. Para o tratamento destas lesões, os biomateriais ortopédicos são implantados próximos, ou na própria fratura, para facilitar a cicatrização, ou compensar a falta ou perda dos tecidos adjacentes (RADHA e SREEKANTH, 2017). Dentre os principais dispositivos médicos de fixação interna estão as placas, parafusos e pinos.

A maioria dos implantes ortopédicos metálicos tradicionais e atualmente disponíveis no mercado são fabricados com aços inoxidáveis, ligas de titânio ou ligas cobalto-cromo. Como já mencionado, quanto às propriedades mecânicas, esses materiais tradicionais apresentam limitação quanto ao *stress shielding* e possibilidade de liberação de íons tóxicos, caso a corrosão venha a acontecer.

Com a possibilidade de aplicação de materiais à base de magnésio na ortopedia, estudos sobre a interação do biomaterial nos tecidos vêm sendo realizados, principalmente referente ao crescimento ósseo.

CHAYA et al. (2015) mostraram a eficácia das placas e parafusos degradáveis na fixação de Mg puro em um modelo de ulna de coelho. Estes pesquisadores demonstraram que a degradação do implante não inibiu a cicatrização da fratura e, o mais importante, melhorou a formação óssea ao redor do dispositivo. A Figura 3.7 ilustra o mecanismo de crescimento ósseo estimulado pelo material de implante de magnésio.

Figura 3.7 - Esquema ilustrativo do mecanismo de formação óssea estimulada por implante de magnésio comercialmente puro.

Fonte: CHAYA et al., 2015.

WITTE et al. (2005) investigaram o mecanismo de interação osso-implante de materiais biodegradáveis, como Mg, com diferentes concentrações de elementos de liga (AZ31, AZ91, WE43 e LAE442²) e de um polímero como controle (SR-PLA96³), e observaram que a massa óssea ao redor das hastes de Mg foi maior que a do polímero SR-PLA96.

3.2.6.2 Aplicações nos implantes cardiovasculares

Os implantes cardiovasculares comumente designados *stents* devem apresentar biocompatibilidade sanguínea para garantir que o dispositivo não seja rejeitado devido às respostas trombogênicas adversas (coagulação) ou hemodinâmicas do sangue. Ademais, cuidados devem ser tomados em todos os aspectos, a fim de evitar o risco de um segundo procedimento cirúrgico (MANIVASAGAM et al., 2010).

A aterosclerose é um termo geral usado para doença na qual uma placa de gordura e colesterol, depositada nas artérias, causa seu endurecimento e estreitamento, limitando o fluxo sanguíneo rico em oxigênio para os órgãos e outras partes do corpo. Quando as artérias coronárias apresentam este dano, a doença pode ser comumente considerada como doença coronariana, em que o fluxo sanguíneo para o músculo cardíaco é afetado, podendo ocasionar angina ou até um ataque cardíaco (NHLBI, s.d). Desse modo,

² Composição: Mg-4%Li-4%Al-2% Terras Raras

³ Composição: Poli-96L/4D-lactida auto reforçada

uma cirurgia conhecida como angioplastia coronária, esquematizada na Figura 3.8, se faz necessária para abrir essas artérias obstruídas.

Figura 3.8 - Esquema ilustrativo da cirurgia de angioplastia coronária na colocação de um *stent* com auxílio de cateteres e um balão.

Fonte: ANUSHRAVA, s.d.

Conforme ilustrado na Figura 3.8, a cirurgia é realizada com auxílio de um pequeno cateter de balão inserido no vaso sanguíneo bloqueado, o qual é colocado um pequeno tubo de malha de arame chamado *stent*. Este *stent* ajuda manter a artéria coronária aberta, diminuindo sua chance de se estreitar novamente, sendo que, geralmente são revestidos com medicamentos para este auxílio (MAYO CLINIC, 2019). Dentre os mais frequentes biomateriais metálicos (permanentes) para *stents* estão o aço inoxidável 316, ligas de titânio, ligas de memória de forma e de Co-Cr (MANIVASAGAM et al., 2010).

Nas últimas décadas foram desenvolvidos *stents* inovadores de polímeros e de metais degradáveis, como de ligas de ferro e de magnésio para garantir a abertura do vaso coronário. Estes metais são degradados sem deixar resíduos de corrosão após uma fase de regeneração (SCHILLING et al., 2017).

Segundo CHAGNON et al. (2019), os *stents* à base de Mg foram desenvolvidos com o intuito de superar as limitações dos *stents* metálicos permanentes, como da ocorrência da reestenose⁴ e reendotelização⁵ tardia, trombogenicidade, irritação física permanente, inibição da vasomoção, reações locais inflamatórias crônicas, esmagamento e fratura a longo prazo.

⁴ Estreitamento de vasos sanguíneos.

⁵ Novo crescimento do tecido endotelial após dano.

Os *stents* ideais devem degradar lentamente nos primeiros 6 a 12 meses para manter a integridade mecânica ideal durante a remodelação dos vasos arteriais e, posteriormente, devem progredir a uma taxa lenta o suficiente para não causar o acúmulo de grande volume de produtos de corrosão ao redor do local, podendo levar a uma formação potencial neointimal (CHAGNON et al., 2019).

Segundo LI et al. (2019), a liga de magnésio AZ31B pode ser considerada segura e eficiente no tratamento da anastomose reestenótica por não apresentar nenhuma trombose ou toxicidade significativa durante o acompanhamento de quatro meses. Neste mesmo estudo, fazendo uma comparação com um *stent* de aço inoxidável 316L, foi verificado que a liga AZ31B apresentou uma perda menor de diâmetro do lúmen da anastomose.

3.2.7 Limitações do uso de ligas de magnésio como biomaterial

Apesar de inúmeras vantagens e benefícios do uso das ligas magnésio como biomateriais, existem limitações para sua ampla aplicação, motivos pelos quais muitos estudos ainda são realizados para garantir a segurança na sua utilização. Primeiramente, a escolha de elementos de liga é um fator crítico para o controle da liberação de elementos metálicos tóxicos, visto sua propriedade de biodegradabilidade.

Outra característica limitadora no uso da liga de Mg é a evolução de hidrogênio, que, mesmo tolerada pelo corpo, quando liberada em grande quantidade pode ocasionar complicações no tecido humano durante o período implantado (SEZER et al., 2018). Além disso, o principal problema destacado pela comunidade científica está na rápida degradação da liga de magnésio, ocasionando a perda de integridade mecânica dos dispositivos, antes da cura celular. Essa degradação se refere ao processo químico de corrosão, típico em materiais metálicos, a qual é ilustrada no esquema da Figura 3.9.

Figura 3.9 - Diagrama esquemático das principais reações do processo de biocorrosão do magnésio usado como biomaterial.

Fonte: ZHENG et al., 2014.

Na Figura 3.9 é mostrado em (a) a presença do substrato metálico à base de magnésio e moléculas orgânicas assim como os esquemas das dissoluções anódicas e catódicas. Já em (b), a camada de $Mg(OH)_n$, que é formada juntamente com as moléculas orgânicas dos fluidos corpóreos que afetam o processo de biocorrosão. Em (c) é mostrada a formação da apatita (osteointegração) em coloração rosa, que é interrompida pela presença de íons cloreto e em (d) é mostrada uma parte do material que é desprendida do substrato devido à degradação.

A priori, um acoplamento galvânico é formado devido à diferença de potencial entre a matriz de Mg e a fase intermetálica presente nos contornos de grão. Neste acoplamento há um acúmulo de camada de hidróxido de magnésio com a função de proteção do substrato metálico no mesmo momento em que as moléculas orgânicas são adsorvidas pela superfície metálica influenciando no processo de biocorrosão. Quando a concentração de cloreto do meio corrosivo for maior que $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ (SAW, 2003), os íons cloreto quebram o filme protetor causando a corrosão localizada em forma de pites. O fosfato de

cálcio e as células são depositados na camada de hidróxido não dissolvida e as células aderidas proliferam formando um tecido adjacente à camada de produto de corrosão. Mesmo com a proteção conferida pela camada formada, algumas partículas de magnésio podem se separar da matriz antes que o tecido seja curado levando à falha dos implantes (GU et al., 2014).

3.3 Corrosão das ligas de magnésio

3.3.1 Reações químicas envolvidas na corrosão do magnésio

Os mecanismos de deterioração dos materiais são diferentes dependendo do tipo de material. No caso dos metais, há uma efetiva perda de material, quer por dissolução (corrosão) ou pela formação de incrustação ou filme não metálico (oxidação) (CALLISTER JUNIOR e RETHWISCH, 2012), sendo esta última também chamada de “corrosão seca”.

Na oxidação ocorre a reação química direta entre o metal e o oxigênio atmosférico, formando diferentes camadas de óxido sobre as superfícies metálicas, dependendo do tipo de difusão através da interface (MORA, 2010). Este mecanismo depende do metal, isto é, se a película de óxido formado é aderente e se consegue proteger de ataques corrosivos futuros (como ocorre em aços inoxidáveis e titânio) ou não (como no caso do ferro e magnésio).

A corrosão propriamente dita é a deterioração ou ataque do substrato metálico, ocorrendo perda de material para a solução ou para ambiente corrosivo ocasionando diversos tipos de efeitos e de propagações.

As reações que ocorrem nos processos de corrosão são essencialmente de natureza eletroquímica. As reações de redução (no cátodo) e de oxidação (no ânodo) resultam na perda do material, ou seja, a passagem do metal da forma reduzida para a iônica, segundo a reação genérica (3.2), onde M indica o metal. Para o magnésio a semi-reação de oxidação é apresentada em (3.3) (ABRACO, s.d).

Contudo, a oxidação pela semi-reação anódica deve ser sempre acompanhada pela redução ou semi-reação catódica a qual cada molécula, átomo ou íon ganha os elétrons liberados pela oxidação. Esta semi-reação é dependente do ambiente corrosivo, onde um número de diferentes espécies oxidantes pode agir como receptores destes elétrons.

As reações (3.4) e (3.5) ocorrem em ambientes de pH ácido enquanto que as reações (3.6) e (3.7) ocorrem em ambientes neutros ou alcalinos.

Essas reações não são influenciadas pela concentração de oxigênio dissolvido (que desempenha um papel crítico na corrosão dos outros metais de engenharia) (ESMAILY et al., 2017), já que o potencial de corrosão E_{corr} das ligas de Mg limita-se ao regime em que a redução da água é a reação catódica dominante (isto é, $< 1 \text{ V SHE}$) (SHE, da abreviatura em inglês de *Standard Hydrogen Electrode*) (CAIN et al., 2014). Observa-se que pelas reações (3.4) a (3.7) que, no caso do Mg exposto na atmosfera, a reação catódica será a redução da água (3.6), geralmente também denominada simplesmente evolução de hidrogênio. Consequentemente, a reação global de corrosão para o Mg é dada na reação (3.8).

3.3.2 Tipos de corrosão das ligas de magnésio

O fenômeno da corrosão pode se manifestar de diferentes formas sendo a corrosão localizada o tipo mais verificado na literatura. A corrosão localizada se refere ao ataque acelerado de um metal passivado em um ambiente corrosivo em sítios discretos onde o filme passivo protetor é quebrado (FRANKEL, 1998). A razão desta quebra pode estar relacionada tanto a heterogeneidades, como a existência de pares galvânicos internos (ZHENG, 2016).

Dentre estas diferentes formas de corrosão localizada, serão abordados: a corrosão galvânica, corrosão por pites, corrosão filiforme, corrosão em frestas, corrosão associada a atrito, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga.

3.3.2.1 Corrosão por pites

A corrosão por pites trata-se de cavidades produzidas na superfície metálica, sendo considerada muito perigosa devido sua dificuldade de detecção e predição. A ocorrência de corrosão por pites em ligas de magnésio decorrentes principalmente pela presença de íons cloreto tem sido relatada nos trabalhos de KIM et al. (2017) e CUI et al. (2018).

Diferente dos pites tradicionais das ligas metálicas, a corrosão por pites no caso do Mg ou liga de Mg resulta em menor profundidade de penetração. Isto, devido ao efeito da alcalinização, já abordado na seção 3.3.1, que previne a acidificação do meio. O efeito da alcalinização evita também a formação de células auto-catalíticas oclusivas, espalhando as cavidades variando da composição das ligas (ZHENG, 2016), isto é, não se propagando de forma pontual.

Segundo ZHENG et al. (2018), os constituintes da microestrutura das ligas de Mg são usualmente caracterizados pela matriz α -Mg e pelas fases secundárias (ou intermetálicas), como por exemplo, β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), MgSi_2 , AlMn (Fe), MgZn , Mg_2Zn , Mg_2Ca , Mg_2Sn , Mg_2Cu , Al_8Mn_5 , I ($\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}$) e T. E devido principalmente, ao fato do potencial do eletrodo dessas fases secundárias ser muito maior que o do substrato α -Mg, a dissolução do material tende a emergir na matriz (substrato) em torno das fases secundárias.

3.3.2.2 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica resulta do acoplamento de materiais metálicos dissimilares imersos em um eletrólito, causando uma transferência de carga elétrica de um metal para o outro, por apresentarem potenciais elétricos diferentes (GENTIL, 1996). Quando um par galvânico se forma, um dos metais do par se torna o ânodo e se corrói mais rapidamente quando comparado com ele isoladamente, enquanto que o outro metal se torna o cátodo, sendo sua corrosão mais lenta que ele isolado (NACE INTERNATIONAL, s.d a)

Supondo o contato de um metal A com um metal B, de diferentes potenciais eletroquímicos, e B mais nobre que A, a Figura 3.10 ilustra o possível ataque do metal A, e a “proteção” do metal B.

Figura 3.10 - Ilustração de acoplamento galvânico entre dois metais A e B de diferentes potenciais eletroquímicos.

Fonte: autor da dissertação.

Um exemplo típico para esta situação hipotética de corrosão é a imersão de alumínio em contato com aço carbono em água do mar. O alumínio irá corroer mais rapidamente, como o metal A, enquanto que o aço receberá proteção, como o metal B (Figura 3.10).

Como ações para prevenção deste fenômeno de corrosão, pode se citar a seleção de materiais com potenciais de corrosão similares; rompimento da conexão elétrica, isolando um metal do outro; separação dos dois materiais por meio de um espaçador, instalação de um ânodo de sacrifício, que seja anódico para ambos metais, e a adição de inibidor de corrosão ao meio (TWI GLOBAL, s.d).

Quando as ligas de Mg são comparadas à maioria das ligas de engenharia, devido à natureza altamente ativa do Mg, estas ligas atuam como ânodo, sofrendo corrosão preferencial no par galvânico (ZHENG, 2016). Desta maneira, para prevenir esta forma de corrosão, é sempre necessária a utilização de metais com propriedades eletroquímicas semelhantes no produto final do implante.

3.3.2.3 Corrosão filiforme

A corrosão filiforme é causada por uma pilha de aeração diferencial que se move através da superfície metálica, onde a “cabeça” é o ânodo e a “cauda” é o cátodo (ZHENG, 2016). A propagação da corrosão filiforme é caracterizada por taxas de corrosão não comumente altas e sob controle anódico, sendo sua morfologia de filamentos determinados pela microestrutura do material, ou seja, dependente dos fatores de composição e cristalográficos (LUNDER et al., 1994).

Em vários estudos tem sido relatado que morfologias semelhantes a estes microfilamentos ocorrem nos ensaios de corrosão em ligas de magnésio contendo alumínio

(THIRUMALAIKUMARASAMY et al., 2014a; ALVAREZ-LOPEZ et al., 2010; WILLIAMS e GRACE, 2011).

3.3.2.4 Corrosão em frestas

Na corrosão em frestas, as reações de hidrólise dentro das frestas podem ocasionar mudanças de pH e da concentração de cloreto. Assim, em ligas de Mg, a corrosão pode ser iniciada devido à reação de hidrólise a menos que a influência da formação de $Mg(OH)_2$ altere as propriedades da interface entre o Mg e o eletrólito da fresta (GHALI et al., 2004).

3.3.2.5 Corrosão associada a atrito

A corrosão associada ao atrito é um fenômeno que ocorre quando dois materiais são submetidos ao atrito resultante de um “leve” movimento relativo entre duas partes (LANDOLT e MISHLER, 2011). Todos os implantes ortopédicos que são submetidos a carga mecânica apresentam, em diferentes níveis, a tendência à corrosão associada a atrito. Como exemplos, nas substituições totais de quadril e joelho, esse tipo de corrosão pode ocorrer nas interfaces osso-haste, tronco-cimento e conexões modulares, e também em áreas de contato cíclico em placas ósseas e parafusos metálicos, ou seja, na interface osso-parafuso (HALLAB e JACOBS, 2003). Portanto este tipo de corrosão deve ser sempre considerado, apesar dos poucos estudos divulgados sobre o tema.

3.3.2.6 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão ocorre devido à fragilização induzida pela influência combinada da tensão de tração e de um ambiente corrosivo (NACE INTERNATIONAL, s.dc). Este tipo de corrosão é caracterizado por trincas finas que levam à falha dos componentes, geralmente estruturas e cujas falhas costumam ser repentinas e imprevisíveis (AHMAD, 2006).

As tensões envolvidas na corrosão sob tensão estão geralmente abaixo da tensão de escoamento macroscópica, porém suficiente para induzir a deformação plástica localizada, componente essencial na iniciação e propagação de trincas (TURNBULL, 2001). Assim, a corrosão sob tensão apresenta sérias consequências uma vez que ela pode ocorrer sob tensões muito inferiores às inicialmente projetadas, levando os dispositivos e estruturas a falhas mecânicas prematuras (KHALIFEH, 2019). Na Figura 3.11 é mostrado um exemplo

de trincas propagadas em um substrato de aço carbono convencional exposto a um ambiente corrosivo, onde inicialmente foi aplicada a tensão.

Figura 3.11 – Micrografia óptica de trincas em aço carbono exposto à solução de nitrato.

Fonte: KHALIFEH, 2019.

Relativamente à ocorrência de corrosão sob tensão no magnésio, esse fenômeno é comumente atribuído a um dos dois grupos de mecanismos: dissolução anódica ou clivagem. No primeiro grupo de mecanismo, a dissolução na ponta da trinca sem filme protetor causa avanço da trinca. Já no segundo mecanismo, por apresentar uma região fragilizada à frente da ponta da trinca, a trinca se propaga através desta região e é interrompida somente quando encontra a matriz dútil (ZHENG, 2016).

3.3.2.7 Corrosão associada a fadiga

A corrosão associada a fadiga é o resultado da ação combinada de tensões alternadas cíclicas e de um ambiente corrosivo (NACE INTERNATIONAL, s.dd). Além das próteses ortopédicas, os *stents* cardiovasculares também podem apresentar esse tipo de ações combinadas que podem acarretar na perda do suporte radial do vaso sanguíneo endurecido ou na perfuração do vaso pelas hastes do *stent* (ZHENG, 2016).

De acordo com as curvas de tensão em função do número de ciclos (curvas S-N), como mostrado na Figura 3.12, uma curva de limite de fadiga pode ser estabelecida, indicando um comportamento típico em um ambiente neutro. Já na curva intermediária são mostrados os efeitos de uma pré-corrosão seguida de recuperação superficial no comportamento da fadiga e na última curva (curva de corrosão da liga) é mostrado o efeito sinérgico da carga cíclica e de um ambiente corrosivo quando aplicados ao mesmo tempo (DUQUETTE, 2001).

Figura 3.12 - Diagrama esquemático de uma curva típica tensão em função do número N de ciclos até a ruptura.

Fonte: DUQUETTE, 2001.

Embora as ligas de magnésio tenham sido relatadas como susceptíveis à corrosão associada a fadiga, os seus estudos são muito limitados em fluidos corpóreos. Na investigação realizada por RAMAN e HARANDI (2017) foi indicado que a liga de magnésio AZ91D apresenta um limite de fadiga de 142 MPa no ar, e um limite de fadiga de 101 MPa em meio de Hanks com cerca de 25×10^3 ciclos na solução de Hanks e de 10^4 ciclos na solução de Hanks com albumina de soro bovino (BSA) - uma das proteínas mais abundantes no plasma sanguíneo. Foi verificado também um efeito benéfico da adição de BSA no retardo da propagação de trincas da corrosão por fadiga nos estágios iniciais, quando os níveis constantes de tensão eram inferiores ao limite de fadiga no ar (142 MPa) (HARANDI e RAMAN, 2017).

Em relação às diversas referências citadas neste Capítulo convém destacar que estes trabalhos mostraram que os estudos sobre ligas de magnésio como biomateriais continuam sendo temas de diversas pesquisas e vem despertando grande interesse aos pesquisadores de diferentes áreas.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS METODOLOGIAS APLICADAS

Neste Capítulo, as metodologias aplicadas nesta dissertação para determinação de elementos químicos e para avaliação da corrosão e biocompatibilidade dos materiais estudados, estão descritas. As determinações de elementos químicos foram realizadas pelo método de análise por ativação com nêutrons (NAA) e também por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XRFS) nos materiais a base de Mg e nos seus produtos de corrosão. Para complementar os resultados das análises dos materiais a base de Mg, o método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD XRFS) foi também aplicado. Os métodos aplicados no estudo da corrosão destes materiais foram: medições de pH, determinação de perda de massa do material, métodos eletroquímicos locais e da determinação de produtos de corrosão. Para avaliação de biocompatibilidade, o ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro foi realizado.

4.1 Análise por Ativação com Nêutrons

4.1.1 Princípio do método e aplicações

A análise por ativação com nêutrons (NAA) é um método para a determinação qualitativa e quantitativa de elementos com base na medição da radiação característica de radionuclídeos formados pela irradiação de materiais com nêutrons (IAEA, s.d).

As aplicações desta técnica são bastante amplas nos diversos campos de pesquisa tais como na determinação de elementos-traço em alimentos (ciência nutricional), em tecidos humanos e de animais (biomedicina), na monitoração e controle da poluição ambiental (ciência ambiental), na caracterização elementar em rochas e sedimentos (geologia) bem como na caracterização de materiais (ciência dos materiais) (SINE 2020, s.d).

Um esquema de etapas do processo de NAA é exposto na Figura 4.1. Conforme apresentado nesta Figura 4.1 ocorre a formação de um núcleo composto em um estado excitado indicado por X^* quando um nêutron interage com o núcleo alvo X por meio de uma colisão não elástica.

Figura 4.1 - Esquema ilustrativo do processo de captura de nêutrons pelo núcleo alvo até a emissão de raios gama de decaimento.

Fonte: HAMIDATOU et al., 2013 (adaptado).

Esse núcleo X^* quase que instantaneamente emite raios gama (γ) pronto característicos, ocorrendo a desexcitação para uma configuração mais estável. Em geral, esta nova configuração forma um núcleo radioativo, que decai por emissão de partículas e de um ou mais raios gama de decaimento (ou atrasados) característicos de cada radionuclídeo (HAMIDATOU et al., 2013) que são medidos usando detectores de radiação. Essa sequência de interações e formação de produtos pode ser representada de uma forma genérica pela seguinte reação nuclear:

4.1.2 Parâmetros da NAA

Na NAA, o conhecimento de alguns parâmetros envolvendo as reações nucleares entre a amostra e o fluxo de nêutrons é de grande importância para melhor entendimento acerca da análise e da maneira em que a mesma pode ser realizada.

O parâmetro seção de choque se refere à medida da probabilidade de ocorrência de uma reação nuclear por um par de partículas (OLIVEIRA, 2011) que varia com o tipo e energia do projétil em questão. Considerando um alto fluxo de nêutrons de uma determinada energia e, em cuja sua trajetória, um material de espessura conhecida é posicionado, alguns nêutrons atravessarão o material sem interagir, outros interagirão com os átomos do material

podendo mudar a direção e energia, enquanto que outros não emergirão da amostra (MAIDANA, 2000).

Assim, para cada interação, existe uma seção de choque específica, sendo a seção de choque total denotando todos os tipos de interações possíveis, incluindo absorção e espalhamento pelo núcleo. Dentro da seção de choque de absorção estão inclusas as seções de choque de choque e captura radiativa, de fissão, dentre outras. Já na seção de espalhamento, estão inclusas as seções de choque de espalhamento elástico e inelástico (PEREIRA, 2013).

A natureza do fluxo de nêutrons incidentes nas amostras é também um parâmetro importante na NAA. Quanto à natureza dos nêutrons deste fluxo, por apresentarem um espectro amplo de energias, desde milésimos de eV até milhões de eV, os nêutrons são classificados quanto à sua energia. Os nêutrons com energias abaixo de 0,6 eV são chamados de nêutrons térmicos, aqueles com energias entre 0,6 eV e 0,5 MeV, de nêutrons epitérmicos, e com energias acima de 0,5 MeV, de nêutrons rápidos (DIAS e KOSKINAS, s.d). Um gráfico do espectro de energias dos nêutrons é ilustrado na Figura 4.2, onde os fluxos de nêutrons estão apresentados em função das suas energias (GREENBERG et al., 2011).

Figura 4.2 – Representação gráfica do espectro de energias dos nêutrons presentes em um reator.

Fonte: GREENBERG et al., 2011 (adaptado).

A seção de choque de captura é maior para nêutrons térmicos para a maioria dos nuclídeos existentes, no entanto, alguns elementos apresentam altas seções de choque para nêutrons epitérmicos (LIMA, 2018).

Em muitos núcleos, a seção de choque apresenta ressonâncias, então se faz interessante a determinação da integral da seção de choque ao longo de todas as energias

possíveis dos nêutrons (FERREIRA JUNIOR, 2008), principalmente em relação ao fluxo de nêutrons epitérmicos quando a seção de choque para nêutrons térmicos é baixa.

4.1.3 Tipos de análise por ativação com nêutrons

Segundo WITKOWSKA et al. (2005) há diversas maneiras de subdividir os tipos ou maneiras para realizar a análise por ativação com nêutrons (NAA). Com base na maneira em que os radionuclídeos são analisados, tem-se a análise por ativação com separação radioquímica (RNAA) e análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Considerando a natureza dos nêutrons incidentes, tem-se análise por ativação com nêutrons térmicos (TNAA), análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) e análise por ativação com nêutrons rápidos (FNAA). Em geral a análise por ativação com nêutrons térmicos é apresentada apenas com a abreviação NAA.

A RNAA é um método para a determinação de elementos com base na medida de um radionuclídeo indicador, quimicamente separado de uma amostra que foi ativada com nêutrons. Portanto, ao contrário da INAA, a RNAA é um método destrutivo (HEYDORN, 2006).

A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), ou simplesmente referida como NAA (NIST, 2019), não requer a aplicação de uma separação ou decomposição da amostra. Os radionuclídeos são medidos baseados na diferença das taxas de decaimentos por meio das medições em diferentes intervalos de tempo de decaimento, usando detectores de alta resolução (WITKOWSKA et al., 2005).

Quanto aos tipos de nêutrons que vão incidir na amostra, a NAA também denominada de TNAA se refere à análise por ativação com nêutrons térmicos. A TNAA pode ser empregada para a determinação de vários elementos da tabela periódica com uma sensibilidade muito favorável na faixa de ppm e ppb, havendo a possibilidade ainda de aumento desta sensibilidade para ppt para alguns elementos com o uso de altos fluxos de nêutrons (BECK e LAMBERTY, 2002).

A abreviatura de ENAA, por sua vez, é usada para designar a análise por ativação com nêutrons epitérmicos para a determinação de elementos como As, Au, Br, I, Sr, Si, Th e U em amostras biológicas, aquosas e geológicas (HOU et al., 1996). De acordo com HAMMAD (2012) os elementos podem ser destinados para irradiação com todo o espectro de energia dos nêutrons, quando a seção de choque para nêutrons térmicos (σ_0) for maior que a seção de choque da integral de ressonância (I_0); e para irradiação com nêutrons

epitérmicos quando $I_0 > \sigma_0$ e neste caso se utiliza cápsulas de cádmio ou de boro como absorvedor de nêutrons térmicos.

Por meio da análise por ativação com nêutrons rápidos, FNAA, é possível determinar elementos como oxigênio em vários tipos de matrizes incluindo materiais metálicos, geológicos e cerâmicos. TURNER (1956) determinou Al e Si, utilizando uma fonte intensa de nêutrons de 14 MeV obtidos das reações de deutério-trítio.

4.1.4 Determinação das concentrações ou frações mássicas de elementos

A medida da radiação emitida pelo radioisótopo ^{A+1}X permite a análise qualitativa e quantitativa do elemento origem AX . Pela relação (4.2) apresentada por EHMANN (1991), a atividade gama induzida a um elemento após certo tempo de irradiação é dada por:

$$A = \frac{\{ \varepsilon \sigma \phi N m f [1 - e^{-0,693(t_i/t_{1/2})}] \}}{[M]} \quad (4.2)$$

em que A é a atividade do radionuclídeo; ε é o coeficiente de detecção ou eficiência do detector; ϕ é o fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; σ é a secção de choque em cm^2 ; N é a constante de Avogadro; m é a massa do elemento; f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo; M é a massa atômica do elemento; t_i é o tempo de irradiação e $t_{1/2}$ é o tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado.

Assim, usando a relação (4.2), é possível determinar a massa m, desde que sejam conhecidos todos os parâmetros da fórmula. Entretanto, um procedimento comumente utilizado para evitar o uso destes parâmetros, que nem sempre são disponíveis com boa exatidão, é o método comparativo.

Pelo método comparativo, as amostras são irradiadas simultaneamente com os padrões de elementos de interesse a serem determinados e, após a irradiação, são medidas na mesma geometria. Reescrevendo a relação (4.2) para um mesmo elemento da amostra e do padrão irradiados simultaneamente para o tempo de decaimento $t = 0$, tem-se:

$$A_{a,0} = \frac{\{ \varepsilon \sigma \phi N m_a f [1 - e^{-0,693(t_i/t_{1/2})}] \}}{[M]} \quad (4.3)$$

$$A_{p,0} = \frac{\{ \varepsilon \sigma \phi N m_p f [1 - e^{-0,693(t_i/t_1)/2}] \}}{[M]} \quad (4.4)$$

em que os índices a e p, se referem, respectivamente, a amostra e padrão; $A_{a,0}$ e $A_{p,0}$ são as atividades da amostra e padrão respectivamente para tempo de decaimento $t = 0$.

Dividindo membro a membro a equação (4.3) por (4.4), para tempo de decaimento $t = t_0 = 0$, tem-se a seguinte relação:

$$\frac{A_{a,0}}{A_{p,0}} = \frac{m_a}{m_p} \quad (4.5)$$

Como na prática as medidas das atividades da amostra e padrão não podem ser executadas simultaneamente e as atividades $A_{a,0}$ e $A_{p,0}$ precisam ser substituídas em função do tempo de decaimento t_d . Pela lei de decaimento radioativo tem-se a equação (4.6) (FRIEDLANDER et al., 1964), e para a amostra e padrão pode-se obter as relações (4.7) e (4.8), respectivamente.

$$A = A_0 e^{-0,693(\frac{t_d}{t_1})} \quad (4.6)$$

$$A_a = A_{0a} e^{-0,693(\frac{t_{da}}{t_1})} \quad (4.7)$$

$$A_p = A_{0p} e^{-0,693(\frac{t_{dp}}{t_1})} \quad (4.8)$$

em que t_{da} é o tempo de decaimento da amostra, t_{dp} é o tempo de decaimento do padrão, A_a é a atividade da amostra para o tempo de decaimento t_{da} e A_p é a atividade do padrão para o tempo de decaimento t_{dp} .

Substituindo as relações (4.7) e (4.8) na equação (4.5) e isolando a massa do elemento da amostra m_a , tem-se a relação (4.9):

$$m_a = \frac{[m_p A_a e^{-0,693 \left(\frac{t_{dp}}{t_{1/2}} \right)}]}{[A_p e^{-0,693 \left(\frac{t_{da}}{t_{1/2}} \right)}]} \quad (4.9)$$

Uma vez que a concentração ou a fração mássica (C_a) de um determinado elemento numa amostra de massa total M_a pode ser dada pela equação (4.10), obtêm-se a relação (4.11). Da relação (4.11) pode se obter a equação (4.12) a qual é utilizada no cálculo da concentração ou fração mássica do elemento na NAA pelo método comparativo.

$$C_a = \frac{m_a}{M_a} \quad (4.10)$$

$$C_a = \frac{[m_p A_a e^{-0,693 \left(\frac{t_{dp}}{t_{1/2}} \right)}]}{[M_a A_p e^{-0,693 \left(\frac{t_{da}}{t_{1/2}} \right)}]} \quad (4.11)$$

$$C_a = \frac{[m_p A_a e^{0,693 \left(\frac{t_{da} - t_{dp}}{t_{1/2}} \right)}]}{[M_a A_p]} \quad (4.12)$$

em que C_a é a concentração ou fração mássica do elemento na amostra; m_p é a massa do elemento no padrão; A_a é a atividade do radionuclídeo na amostra para tempo t_{da} ; t_{da} é o tempo de decaimento da amostra; t_{dp} é o tempo de decaimento do padrão; $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do radionuclídeo; M_a é a massa total da amostra e A_p é a atividade do radionuclídeo no padrão para tempo t_{dp} .

4.1.5 Vantagens e desvantagens da NAA

Todas as técnicas analíticas apresentam benefícios e limitações, dependendo dos seus campos de aplicação. São expostos a seguir, estes atributos da NAA quando comparados com as demais técnicas analíticas.

Os métodos de NAA apresentam uma excelente sensibilidade para determinação de muitos elementos. Pela NAA, por exemplo, pode-se determinar concentração da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ em 2/3 dos elementos químicos da tabela periódica. Sendo a NAA um método não

destrutivo (IAEA, 1990), as amostras submetidas à irradiação de curta duração dependendo das meias vidas dos radionuclídeos formados podem ser devolvidas aos clientes solicitantes da análise ou serem reutilizadas para uma nova irradiação no reator para análise. Outra vantagem da NAA está na obtenção de resultados precisos e exatos nas distintas aplicações desta técnica conforme demonstrado em diversos trabalhos da literatura (MOON et al., 2014; SPALLHOLZ et al., 2005; NOYORI et al., 2017; VASCONCELLOS et al., 2002).

A ampla aplicabilidade da NAA se deve ao fato de que esta técnica não depende da forma química do elemento na amostra, como ocorre em outras técnicas que se baseiam nos fenômenos físicos dos átomos, ou seja, da forma química dos elementos (IAEA, 1990). Por outro lado, isto se torna uma desvantagem da NAA não permitindo identificar a forma química do elemento presente na amostra.

A principal limitação na aplicação da NAA se refere à necessidade de um fluxo de nêutrons, ou seja, de um reator nuclear com todas as considerações de segurança e custo associado. Outra desvantagem considerável é que a NAA não é apropriada para a determinação de elementos como O, N, S e H (MOREIRA, 2002) devido suas características nucleares destes elementos não serem favoráveis a ativação e ou a detecção.

As interferências espectrais e as de reações nucleares na NAA também devem ser consideradas como limitações desta técnica, uma vez que elas podem levar a obtenção de resultados falsos de concentrações de elementos, prejudicando os parâmetros de exatidão e precisão. As interferências espectrais ocorrem quando os radioisótopos apresentam transições gama iguais ou emitem raios gama com energias dos raios gama próximas e, por conseguinte, o detector não consegue distinguir a origem destes raios (LIMA, 2018), dificultando a identificação do radioisótopo no espectro de raios gama.

4.1.6 Determinação da composição química de ligas metálicas e seus produtos de corrosão

Para caracterização química de elementos em materiais metálicos, várias técnicas analíticas têm sido utilizadas tais como a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (TIAN et al., 2019), espectrometria de absorção atômica (CHEN et al., 2001; PIERINI et al., 1999) e a análise por ativação com nêutrons (SHINDE et al., 2017; ZAIDI et al., 1999; WIDHAGEN e KRIVAN, 1995; ACHARYA et al., 2012).

CINCU et al. (2007) mostraram, em um estudo comparativo entre os resultados da INAA e os da espectrometria de absorção atômica na análise de amostra de aço inoxidável, que a INAA permite fornecer os melhores resultados com relação à exatidão

tanto para os elementos majoritários como para os elementos-traço, e também por apresentaram baixos valores de limites de detecção e de incertezas.

A aplicação de NAA nas análises de ligas apresenta vantagens como o da não necessidade de dissolução da amostra, possibilidade de uma análise multielementar e alta sensibilidade para a detecção de impurezas de elementos presentes em baixos teores. A não necessidade de dissolução da amostra constitui uma grande vantagem uma vez que as ligas são matrizes difíceis de serem dissolvidas.

Vale ressaltar também, a disponibilidade do reator IEA-R1 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP) tem sido possível realizar NAA para aplicações em diversas áreas como do meio ambiente, geologia e saúde assim como na avaliação de ligas metálicas em biomateriais.

A viabilidade da aplicação da NAA na análise de produtos de corrosão de ligas metálicas de biomateriais em meios de cultura de células foi apresentada por SAIKI et al. (1999) e SAIKI et al. (2001). Estes estudos foram realizados em um meio corrosivo obtido nos ensaios de citotoxicidade *in vitro* para avaliação da biocompatibilidade.

Trabalhos sobre a análise de produtos de corrosão das ligas de magnésio para avaliação quanto à liberação de íons Mg^{2+} na solução têm sido divulgados por diversos pesquisadores (GU et al., 2011; WONG et al., 2010; JO et al., 2011). Nestes trabalhos, a técnica analítica utilizada para as análises foi a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). No caso, nestas análises foram quantificados elementos dos produtos de corrosão dissolvidos em solução. Os elementos de produtos de corrosão aderidos nas superfícies das ligas não foram quantificados.

4.2 Métodos utilizados na avaliação da corrosão

Os ensaios de corrosão são de grande interesse, uma vez que seus resultados podem auxiliar na previsão da resistência de um material à corrosão permitindo estimar o ciclo de vida do material. Estes testes também são úteis para comparação da resistência de diferentes materiais em ambientes corrosivos específicos (ANGELATONI, s.d). Nesse sentido, uma ampla gama de testes de corrosão tem sido utilizada tanto em ambientes simulados quanto em ambientes reais (G2MT LABORATORIES, s.d).

Há uma variedade de métodos para avaliação da taxa e dos mecanismos da biocorrosão, desde simples experimentos para determinação da perda de massa até os mais

complexos, envolvendo ensaios eletroquímicos. Cada um destes métodos apresenta vantagens e limitações (KIRKLAND et al., 2012).

Os ensaios de corrosão realizados na presente pesquisa foram: determinação de variação de massa do material, monitoração da variação de pH, a técnica eletroquímica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) e a do eletrodo seletivo de íons (SIET). Além destes ensaios para a avaliação da ocorrência de corrosão foram obtidas as micrografias e macrografias das superfícies dos materiais expostas à corrosão assim como foram analisadas os elementos constituintes dos materiais a base de Mg nos produtos de corrosão.

4.2.1 Ensaios de corrosão pela determinação da variação de massa

Estes ensaios requerem apenas a amostra a ser analisada, o meio corrosivo e uma microbalança de alta precisão. Decorrido o tempo de imersão, a amostra é removida do meio e a variação resultante na massa é medida (KIRKLAND et al., 2012). Devido à relativa facilidade deste ensaio em relação aos demais testes de corrosão, o ensaio de perda de massa é popular e apresentado na literatura para a avaliação da corrosão dos materiais à base de magnésio (THIRUGNANASELVI et al., 2014).

WEN et al. (2009) investigaram o comportamento frente à corrosão de amostras de magnésio puro e de três ligas de magnésio com diferentes concentrações de alumínio em fluido corpóreo simulado modificado (m-SBF) por meio de ensaio de perda de massa. Na Figura 4.4 são mostrados os diferentes comportamentos frente a corrosão em função do tempo de imersão obtidos por WEN et al. (2009). Com 2 dias de imersão, o magnésio puro foi a amostra que apresentou maior taxa de corrosão enquanto que, decorridos 24 dias, a liga de magnésio AZ31 se tornou a amostra com a maior taxa de corrosão.

Figura 4.4 - Taxas de corrosão (TC) das amostras de Mg puro e das ligas de Mg; AZ91D, AZ61 e AZ31 imersas em fluido corpóreo simulado modificado (m-SBF) em função do tempo de imersão.

Fonte: WEN et al., 2009 (adaptado).

Para calcular a taxa ou velocidade de corrosão, utiliza-se da equação (4.13), em que TC é a taxa de corrosão, W é a variação da massa, A é a área superficial original exposta ao meio, t é o tempo de exposição e ρ é a densidade padrão da amostra (ZHEN et al., 2013).

$$TC = \frac{W}{A t \rho} \quad (4.13)$$

Embora os experimentos de perda de massa permitam obter a quantidade (em massa) do material que sofreu corrosão, não apresentam informações sobre os mecanismos envolvidos no fenômeno, ou seja, não explicam os motivos que levaram a tal comportamento (KIRKLAND et al., 2012). Neste tipo de determinação vale ressaltar a importância de aplicar o processo de *desmutting* que consiste na remoção dos produtos de corrosão superficiais uma vez que alguns tipos de materiais depositam grande quantidade destes produtos de corrosão nas superfícies expostas.

4.2.2 Medidas de pH em função do tempo

A monitoração do pH é uma forma de avaliar a corrosão que decorre da reação catódica de hidrólise da água com a formação e liberação de íons OH^- . Assim, essa reação de hidrólise pode ser usada para estimar a taxa de corrosão baseada na medição da variação

do pH. Todavia, essa estimativa deve ser apenas considerada qualitativa, uma vez que este aumento do pH excede a faixa fisiológica (7,4-7,6), ou seja, o valor real de pH dos fluidos corpóreos. Valores de pH podem ser usados para avaliar a possibilidade de corrosão e a estabilidade de produtos de corrosão por meio dos diagramas de Pourbaix.

Os diagramas de Pourbaix consistem de representação gráfica do potencial em função do pH podendo ser consultado para avaliação das possíveis fases estáveis em um sistema eletroquímico. Na Figura 4.5 é apresentado esse diagrama para o Mg, na qual observa-se que o produto Mg(OH)_2 é estável apenas em valores elevados de pH, enquanto que o íon Mg^{2+} está presente em baixos valores de pHs (PERRAULT, 1974).

Figura 4.5 - Diagrama de Pourbaix (potencial E em função de pH) para o sistema Mg/H₂O sem hidretos.

Fonte: PERRAULT, 1974.

Em um ensaio típico de imersão em uma solução não tamponada, ocorre aumento considerável do pH devido a produção de íons OH^- . Em altos valores de pH, o filme de hidróxido de magnésio se torna estável termodinamicamente, formando uma barreira efetiva para o substrato e contribuindo para o aumento da resistência à corrosão.

Consequentemente, este fato limita o uso da monitoração do pH no estudo da corrosão como um teste quantitativo viável *in vitro*. Entretanto, o método pode revelar a reatividade do material no eletrólito ou mostrar que a condição fisiológica não é apropriada para estudar os reais mecanismos da corrosão.

4.3.3 Monitoração das superfícies expostas à corrosão

A ocorrência de corrosão nas ligas de magnésio em soluções corpóreas simuladas é bem perceptível logo nos primeiros estágios de imersão. Consequentemente, as análises das macrografias e micrografias das superfícies das ligas são muito importantes para avaliar a ocorrência da corrosão e, principalmente da formação de produtos de corrosão. As máquinas fotográficas e os microscópios óptico (MO) e/ou eletrônico de varredura (MEV) são comumente utilizados para estas análises.

Para amostras de ligas de magnésio imersas em solução de cloreto de sódio 0,90 % (massa), os estudos realizados por meio de micrografias têm mostrado a formação de microfilamentos que se propagam por toda a superfície com o decorrer do tempo de imersão (THIRUMALAIKUMARASAMY et al., 2014; WANG et al., 2010; CUI et al., 2018).

XUE et al. (2012) investigaram a degradação *in vivo* e *in vitro* de amostras de magnésio comercialmente puro e ligas de magnésio AZ31 e AZ91D em soluções de água deionizada e de PBS e SBF. Foi verificada, após um período de imersão de 14 dias, a formação de uma quantidade considerável de produtos de corrosão superficiais. Dentre as características observadas nas macrografias, foram notadas camadas uniformes e escuras as quais foram atribuídas a $Mg(OH)_2$, e produtos brancos que foram relacionados a uma possível mistura de $Mg(OH)_2$ e $Mg_3(PO_4)_2$, mais intensamente visualizada nas amostras de magnésio puro. Para o caso da solução de SBF, foi também observado ataque mais localizado por pites.

Pelas análises de micrografias têm sido observados ataques localizados em solução de SBF, principalmente, na liga de magnésio AZ31 (SONG et al., 2009; MORCILLO et al.; 2019; ADEKANMBI et al., 2017). Os pesquisadores MORCILLO e VELEVA (2020) verificaram pela análise de micrografias a presença de precipitados de Al-Mn na amostra de liga de magnésio AZ31 corroída após a imersão em SBF.

4.3.4 Métodos eletroquímicos locais

As superfícies metálicas de materiais atacadas apresentam heterogeneidades que influenciam na atividade eletroquímica e, desta maneira, o uso de técnicas eletroquímicas locais podem fornecer informações importantes, as quais não podem ser obtidas por métodos eletroquímicos globais.

4.3.4.1 Método eletroquímico de varredura de eletrodo seletivo de íons

A técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET) fornece resultados em tempo real das medidas de pH local para a visualização das áreas anódicas e catódicas superficiais (LAMAHA et al., 2008).

O princípio da técnica SIET se baseia no uso de um micro potenciômetro feito de vidro ou plástico que contém ionóforo (JADHAV e GELLING, 2019) o qual permite obter medidas das concentrações de íons específicos a uma determinada distância da superfície do eletrodo de trabalho (VIVEIROS, 2020).

KARAVAI et al. (2010) utilizaram a técnica SIET e obtiveram informações importantes sobre as reações eletroquímicas dentro de micro defeitos de uma amostra de liga de magnésio AZ31 revestida por um composto orgânico. Pelos mapas obtidos pela técnica SIET foi verificado que o composto orgânico 1,2,4-triazio manteve a corrosão em baixos níveis impedindo o aumento do pH proveniente da reação catódica.

4.3.4.2 Método eletroquímico da técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

A técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) vem sendo utilizada nos estudos de corrosão como um método local por três décadas, apesar do seu uso ainda ser limitado para poucos grupos de pesquisadores mundialmente e suas aplicações estarem longe de atingir todo seu potencial (BASTOS et al., 2017).

O princípio da técnica do SVET se baseia na utilização de uma sonda como eletrodo para medir a variação de potencial na solução devido à corrosão. Essa variação de potencial entre dois pontos de alturas diferentes é resultado da corrente local na superfície da amostra, podendo localizar essa medição em imagens da área exposta (AMETEK, s.d).

KIM et al. (2017) mostraram que a propagação da corrosão localizada na liga de magnésio AZ31 imersa em eletrólito contendo cloreto ocorreu sob controle catódico, já que o número e a intensidade de regiões anódicas locais aumentaram proporcionalmente à área de exposição local do cátodo. Contudo, após várias horas de imersão, a taxa de corrosão localizada foi independente do tempo e os ânodos locais móveis atravessaram a superfície ativada catodicamente.

4.3 Método de avaliação da biocompatibilidade da liga AZ31

Conforme descrito no item 3.1.1 desta dissertação, a biocompatibilidade é uma propriedade de caráter primário para qualquer material destinado a aplicação biomédica, sendo imprescindível a sua avaliação para que sua utilização clínica tenha o máximo de segurança associada (LOPES, 2017).

No presente trabalho a biocompatibilidade da liga de magnésio foi analisada segundo a Norma ISO 10993 de International Organization for Standardization (ISO) (ISO, 2019a).

4.3.1 A Norma ISO 10993 da International Organization for Standardization (ISO)

A norma International Standard Organization ISO-10993, elaborada pelo comitê técnico da ISO com o título de “Avaliação biológica de dispositivos médicos”, tem como objetivo servir como um guia para determinar e avaliar a interação dos biomateriais com o tecido humano, ou seja, a biocompatibilidade. Essa norma está dividida em várias subseções que englobam diversos tipos de testes e ensaios *in vitro* e *in vivo* de biomateriais (ISO, 2019a).

Conforme descrito na primeira subseção da norma ISO 10993-1, o seu principal objetivo é avaliar a proteção humana dos riscos biológicos potenciais no uso de dispositivos médicos (ISO, 2019b). Para verificação e separação dos diferentes tipos de biomateriais para cada aplicação, os critérios são tabelados para seleção dos ensaios necessários para avaliar o risco dependendo do período de utilização e do local destinado ao contato.

Considerando que as principais aplicações destinadas às ligas de magnésio são em próteses ortopédicas e em *stents* cardiovasculares, todos os testes são considerados necessários com exceção da hemocompatibilidade por parte das próteses ortopédicas por não haver contato direto com o sangue. Mesmo que algumas ligas de magnésio já tenham sido aprovadas nestes ensaios (JIANG et al., 2018; LIN et al., 2015), para novas composições envolvendo tanto o substrato quanto revestimentos para aprimoramento das propriedades químicas, faz-se necessária a revisão para a aplicação.

Convém salientar também que a citotoxicidade é o único teste unânime para todos os tipos de aplicação de biomateriais, independente do tempo do contato. Sendo assim, o primeiro e o mais importante ensaio a ser considerado para avaliação da toxicidade.

4.3.2 Ensaio de citotoxicidade

Citotoxicidade pode ser definida como o potencial de um determinado composto ou agente de causar morte celular, por necrose ou apoptose (JAIN et al., 2018). Enquanto a necrose é considerada uma forma passiva de fim das células, a apoptose se refere à causa genética como espécie de programa de suicídio celular (ABRAMS et al., s.d). Esta interação maléfica às células deve sempre ser verificada por meio de um ensaio padronizado pela ISO 10993 1-5, apresentada na Tabela 4.1.

Assim, o teste de citotoxicidade é um ensaio para analisar os efeitos tóxicos do material do dispositivo médico para as células no organismo vivo. Trata-se de uma técnica *in vitro* mais antiga e simples que foi projetada para estudo de biocompatibilidade. Como exemplos de parâmetros biológicos avaliados nestes testes estão: avaliação morfológica (pela histologia), viabilidade celular (por técnicas como vermelho neutro e azul de Alamar) e função celular (pela medida da liberação de marcadores inflamatórios ou apoptose) (OMIDI et al., 2017).

Embora existam classificações diferentes para os ensaios de citotoxicidade, podem-se citar: a) pelo contato direto, onde uma parte ou pedaço do material de teste é colocado diretamente nas células em meio de cultura; pela difusão em ágar, onde o material de teste é colocado no topo de uma fina camada de ágar suplementado com nutrientes sobre as células cultivadas; b) pela eluição em Meio Essencial Mínimo (MEM), onde se utiliza diferentes meios e concentrações de extratos para testar as condições reais na análise microscópica das células (PACIFIC BIOLABS, s.d) e c) os métodos colorimétricos como o de MTT (do inglês *Methyl Thiazol Blue*) e o vermelho neutro, estes últimos são técnicas quantitativas realizadas pela medida de um marcador bioquímico para avaliar a atividade metabólica das células.

Tabela 4.1 - Critérios para seleção dos ensaios necessários para a avaliação da biocompatibilidade de um material.

Dispositivo Biomédico caracterizado por:			Efeito biológico							
Natureza do contato do corpo		Duração do contato: A– Limitada: ≤ 24h B– Prolongada: >24h a 30d C–Permanente: >30d	Citotoxicidade	Sensibilidade	Irritação ou reatividade intracutânea	Toxicidade sistêmica	Toxicidade subcrônica	Genotoxicidade	Implantação	Hemocompatibilidade
Categoria	Contato									
Superfície do dispositivo	Pele	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X					
	Membrana da mucosa	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
	Modificação ou comprometimento da superfície	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X					
Dispositivo de comunicação externa	Fluxo sanguíneo indireto	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
	Tecido/osso/dentina	A	X	X		X	X	X		X
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Circulação sanguínea	A	X	X	X					X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X
Dispositivo Implantável	Tecido/osso	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Sangue	A	X	X	X	X	X		X	X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: ISO, 2019c.

O teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro é um ensaio *in vitro* quantitativo que realiza a medida da viabilidade celular de forma eficaz, com baixo custo e de forma reprodutiva (CARNONARI et al., 2014). A viabilidade celular é calculada a partir de dados da leitura da densidade óptica das células em espectrofotômetro, comparando com a média do controle de células (considerado como 100%) (PITHON et al., 2008).

5 PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo é descrita a parte experimental desta dissertação, desde a preparação dos materiais seguida de procedimentos de metodologias aplicadas. Como foram várias as metodologias aplicadas, é apresentado na Figura 5.1 um esquema de todas elas separadas pelos objetivos de estudo deste trabalho: caracterização química, corrosão e biocompatibilidade. A seguir, estão descritos com detalhes sobre a preparação dos materiais assim como os procedimentos de cada uma das metodologias, divididos em subseções.

Figura 5.1: Esquema dos parâmetros estudados com as respectivas metodologias ou ensaios realizados.

Fonte: autor da dissertação.

5.1 Materiais

5.1.1 Amostras à base de magnésio

Os materiais a base de magnésio utilizados neste trabalho foram: magnésio comercialmente puro (Mg-CP) (adquirido na forma de lingote, oriundo do Projeto Zircônio - GIARDINO et al., 1992) e uma liga de magnésio AZ31, importada da Alfa Aesar. Esta liga foi adquirida na forma de folha com as dimensões de 30 cm x 30 cm e 1 mm de espessura.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as frações mássicas de elementos da amostra de Mg-CP (GIARDINO et al., 1992) e da liga AZ31 (Produto N° 44009 Lote No. G13T006) (ALFA AESAR, 2018).

Tabela 5.1 – Frações mássicas dos elementos em percentagem na amostra de magnésio comercialmente puro e da liga AZ31.

Elemento	Mg-CP (GIARDINO et al., 1992)	Liga AZ31 (ALFA AESAR, 2018)
Al	-	2,5-3,5
Ca	-	0,04
Cu	0,011	≤0,05
Fe	-	≤0,005
Mn	0,048	0,2-0,1
Nb	0,028	-
Ni	0,008	≤0,005
Si	0,033	≤0,05
Sm	0,038	-
Zn	0,007	0,6-1,3
Outros	-	0,30
Mg	99,820	Restante

- : indica que o dado não foi apresentado na referência.

Fonte: GIARDINO et al., 1992 e ALFA AESAR, 2018.

5.1.1.1 Preparo das amostras a base de magnésio para determinação de elementos químicos pela análise por ativação com nêutrons (NAA)

O preparo das amostras para análise por ativação com nêutrons consistiu na obtenção de limalhas a partir dos diferentes materiais. Para a liga AZ31 foi utilizado um alicate de aço inoxidável para o caso da liga AZ31 e de uma furadeira de bancada também de aço para preparo da amostra de Mg-CP. A limpeza das limalhas, para eliminação de possíveis impurezas oriundas do material utilizado no preparo, foi realizada com a adição de acetona Merck PA em um béquer contendo a amostra e sob agitação com uma bagueta de

vidro. Em seguida, a acetona foi eliminada e foi adicionada água purificada no sistema de purificação Millipore, onde as limalhas permaneceram imersas por cerca de duas horas. A separação das limalhas da solução foi feita por meio da filtração em um papel filtro. Este papel contendo as limalhas foi acomodado numa placa de Petri a qual foi colocada no interior da cabine de fluxo laminar para a secagem da amostra a temperatura ambiente.

Na Figura 5.2, são apresentadas as fotografias das limalhas após o preparo e limpeza (a) do Mg-CP e (b) da liga AZ31. Das limalhas obtidas na Figura 5.2(a), da amostra de Mg-CP, foram escolhidas as das menores dimensões (em forma de pó) para as análises, descartando aquelas de formatos distintos obtidos no preparo com o uso da broca da furadeira. Na Figura 5.2(b) estão apresentadas as fotografias das limalhas ou fragmentos da liga AZ31 obtidos com as dimensões de 0,2 a 1 cm.

Figura 5.2 – Fotografias das amostras preparadas de Mg-CP (a) e da liga AZ31 (b).

Fonte: autor da dissertação.

5.1.1.2 Preparo das amostras a base de magnésio para análise por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XFRS) e para ensaios de corrosão

O preparo dos materiais a base de magnésio para a WD XFRS e para os ensaios de corrosão foi realizado cortando-os com uma guilhotina mecânica em dimensões de 15 mm x 15 mm. Em seguida, estas amostras foram submetidas a uma limpeza usando em sequência acetona PA, álcool etílico PA e água purificada durante agitação ultrassônica por cerca de 15 minutos, em cada um dos reagentes. Para obtenção de superfícies lisas e uniformes, as amostras foram lixadas usando lixas de carbeto de silício sucessivamente com as de granulometrias de #500, #800, #1200, #2000 e #4000. A notação “granulometria

#númeroX” é apresentada nas embalagens de algumas marcas destas lixas e também nos catálogos de seus fabricantes e indica que os grânulos de carbeto de silício da lixa apresentam tamanhos menores que número “X” mesh. O álcool etílico PA foi utilizado na limpeza das superfícies da liga entre as etapas do lixamento e, na etapa final foi utilizado novamente álcool etílico, seguida de água destilada. Em seguida, as amostras foram secadas com jato de ar quente.

5.1.2 Materiais de referência certificados (MRCs)

Para avaliar a qualidade dos resultados com relação à exatidão e precisão, foram analisados três materiais de referência certificados (MRCs) provenientes do National Institute of Standards and Technology (NIST) dos EUA. Na escolha de MRCs foram selecionados aqueles de matrizes semelhantes à da liga de magnésio e com valores certificados para elementos de interesse para análise. Estes MRCs foram:

- SRM 363 Chromium-Vanadium Steel – Modified (NIST,2012)
- SRM 1400 Bone Ash (NIST, 1992)
- SRM 58a Ferrosilicon (NIST, 2009).

O SRM 1400 Bone Ash foi utilizado para avaliar a qualidade dos resultados de determinação do magnésio. Foi escolhido este MRC de matriz biológica devido à não disponibilidade de MRC de matriz metálica com concentração de magnésio certificada. Por ser tratar de um material de origem biológica, para o SRM 1400 Bone Ash, foi necessária a determinação da umidade para apresentação do resultado da análise na base seca. Para esta determinação alíquotas de 150 mg do material Bone Ash foram pesadas em pesafiltros e submetidas à secagem em uma estufa por um período de 4 horas a temperatura de 105 °C. Foi determinada, em duas repetições, uma perda média de 0,42 % de umidade e esse valor foi utilizado para cálculo na base seca.

Para os materiais SRM 363 e SRM 58a, por serem de matriz metálica assim como nos materiais a base de Mg, a umidade nestes materiais foi considerada desprezível.

5.1.3 Preparo das soluções corpóreas simuladas

As soluções corpóreas simuladas foram utilizadas nos testes *in vitro* no estudo das reações eletroquímicas envolvidas quando em contato com as ligas de magnésio. As soluções de cloreto de sódio (0,90 % em massa), de tampão de fosfato salino (PBS) e de fluido corpóreo simulado (SBF) são as comumente utilizadas em estudos de corrosão

(THIRUMALAIKUMARASAMY et al., 2014a; FUE et al., 2014; XUE et al., 2011). Os reagentes utilizados na preparação destas soluções são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Reagentes químicos utilizados no preparo das soluções corpóreas simuladas (NaCl 0,90%, PBS e SBF).

Nome do Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Procedência
Cloreto de sódio	NaCl	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de potássio	KCl	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Fosfato de sódio dibásico	Na ₂ HPO ₄	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Hidrogenocarbonato de sódio	NaHCO ₃	≥ 99,7	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio dibásico tri hidratado	K ₂ HPO ₄ . 3 H ₂ O	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de magnésio hexahidratado	MgCl . 6 H ₂ O	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	36,5-38,0	Química Moderna
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	≥ 96,0	Sigma-Aldrich
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Hidroxi metil aminometano (abreviatura: Tris)	(OHCH ₂) ₃ CNH ₂	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Soluções tampão pH 4, 7 e 9	Utilizadas na calibração do medidor de pH		KASVI

Fonte: autor da dissertação.

Todos os recipientes utilizados no preparo das soluções corpóreas simuladas foram limpos usando, em sequência, Extran neutro diluído 1:10, ácido nítrico diluído 1:10 em volume e água deionizada. Foram utilizados reagentes de alta pureza (vide Tabela 5.2), tendo em vista que no estudo da corrosão serão determinados os elementos extraídos nestas soluções e as impurezas presentes nestes reagentes podem interferir na determinação dos elementos nos produtos de corrosão.

5.1.3.1 Preparo da solução de cloreto de sódio 0,90 % (em massa)

Nove gramas de cloreto de sódio pesados usando uma balança analítica foram transferidos para um béquer de 50 mL no qual foi adicionada água purificada para dissolução com agitação com uso de uma bagueta de vidro. Esta solução foi transferida para um balão de 1000 mL e completado o volume com água purificada. Esta solução foi colocada em um frasco de polietileno o qual foi guardado em uma geladeira. Após o preparo, esta solução foi utilizada dentro de um período de 6 meses, embora algumas referências garantam validade de um ano (THERMOFISHER, 2012; ANIARA, 2010).

5.1.3.2 Preparo da solução tampão de fosfato salino (PBS)

Para o preparo da solução de PBS foram adicionados 800 mL de água purificada em um béquer de 1000 mL, seguidos da adição respectiva dos seguintes reagentes: 8,0 gramas de cloreto de sódio; 200 mg de cloreto de potássio; 1,44 g de fosfato de sódio dibásico e 245 mg de fosfato de potássio monobásico (AAT BIOQUEST, s.d). Com o auxílio de uma bagueta de vidro, a solução foi agitada para dissolução completa dos reagentes e o pH foi ajustado para 7,4 utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico ou de hidróxido de sódio. Em seguida, a solução foi transferida para um balão de 1000 mL e o volume foi completado com água purificada. A solução preparada foi colocada em um frasco de polietileno o qual foi guardado em uma geladeira. Sua utilização foi dentro de 6 meses, conforme a referência do DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (2016).

5.1.3.3 Preparo da solução de fluido corpóreo simulado (SBF)

No preparo de 1000 mL de SBF, 700 mL de água purificada foram colocados em um béquer de plástico de 1000 mL e, para sua agitação e homogeneização, foi utilizado um agitador magnético com aquecimento. Para controle da temperatura durante o preparo, este béquer foi colocado em banho-maria dentro de um béquer de vidro de volume maior contendo água na qual foi introduzido o sensor do termostato. O medidor de pH utilizado foi da marca KASVI com precisão de 0,01 unidades de pH e foi calibrado usando soluções tampão de pH iguais a 4, 7 e 9. O termômetro utilizado foi digital e da marca ALPAX, cuja precisão foi de $\pm 0,1$ °C. Todo aparato montado para preparo do SBF é ilustrado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Ilustração do aparato utilizado no preparo do fluido corpóreo simulado (SBF).

Fonte: autor da dissertação.

A montagem do aparato apresentada na Figura 5.3 foi necessária para adequar o controle da temperatura e do pH durante a preparação da solução SBF. O controle destes parâmetros é imprescindível para a completa dissolução dos reagentes uma vez que a adição de determinado reagente em uma temperatura ou pH inadequado pode ocasionar a formação de precipitados na solução.

Os reagentes químicos utilizados para preparo da solução de fluido corpóreo simulado foram descritos por KOKUBO e TAKADAMA (2006) e estão na Tabela 5.3. A pesagem de cada um destes reagentes sólidos foi realizada em potes plásticos de 20 mL usando uma balança analítica da marca Shimadzu Modelo AUW200D com a precisão de 0,00001g. Os reagentes utilizados, a ordem de adição destes reagentes no preparo bem como suas respectivas quantidades utilizadas no preparo de 1000 mL de SBF são apresentados na Tabela 5.3.

Para o preparo de 100 mL de solução de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foram adicionados 8,35 mL de HCl 37 % (densidade $1,18 \text{ g mL}^{-1}$) em um béquer contendo água purificada. Após a agitação desta solução com uma bagueta de vidro, ela foi transferida a um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água purificada. Esta solução de HCl 1,0 M foi utilizada no preparo do SBF.

Tabela 5.3 - Reagentes químicos utilizados no preparo da solução de SBF com as suas ordens de adição, recipientes de pesagens ou tomada de reagentes e suas quantidades para preparo de 1000 mL.

Ordem de adição	Reagente químico	Recipiente para pesagem ou tomada	Quantidade (g) para preparo de 1000 mL
1	NaCl	Pote plástico	8,035
2	NaHCO ₃	Pote plástico	0,355
3	KCl	Pote plástico	0,255
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	Pote plástico	0,231
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	Pote plástico	0,255
6	HCl 1,0 M	Proveta graduada	39 mL
7	CaCl ₂	Pote plástico	0,292
8	Na ₂ SO ₄	Pote plástico	0,072
9	Tris	Pote plástico	6,118
10	HCl 1,0 M	Pipeta conta gotas	0-5 mL

Fonte: KOKUBO e TAKADAMA, 2006 (adaptado).

Para iniciar o preparo da solução de SBF, aqueceu-se a água do banho maria à $36,5 \pm 1,5$ °C utilizando a chapa magnética como apresentado na ilustração da Figura 5.3. A água purificada do béquer de plástico com cerca de 900 mL foi colocada sob agitação e o eletrodo do medidor de pH foi inserido no sistema. Os reagentes da Tabela 5.2 para o preparo da solução de SBF de 1 a 8 foram adicionados individualmente na água, de acordo com a ordem indicada nesta Tabela 5.2. O pH verificado da solução chegou a um valor próximo de 2,50 e com a temperatura entre 35 e 38 °C, adicionou-se o reagente Tris (9) pouco a pouco atentando se ao pH. Após a uma adição de Tris, uma nova adição é interrompida até que o Tris introduzido na adição anterior estivesse dissolvida. Quando o pH se manteve constante mais quantidade de Tris foi adicionada para elevar o pH gradualmente. Quando o pH da solução atingiu $7,30 \pm 0,05$, foi certificada se a temperatura da solução foi mantida a $36,5 \pm 0,5$ °C. Com a solução na temperatura de $36,5 \pm 0,5$ °C, mais quantidade de Tris foi adicionada para elevar o pH para abaixo de 7,45.

Quando o pH da solução atingiu o valor $7,45 \pm 0,01$, a adição de Tris foi interrompida e gotas de HCl 1,0 M foram adicionadas para reduzir o pH para $7,42 \pm 0,01$ e tomando-se cuidado para que o pH não diminuísse para abaixo de 7,40. Após o pH diminuir para $7,42 \pm 0,01$, o Tris remanescente foi dissolvido pouco a pouco até o pH elevar para menor ou igual a 7,45. Se havia algum Tris remanescente, gotas de HCl 1,0 M e Tris eram adicionados alternativamente à solução. Este processo foi repetido até que toda quantidade de Tris tenha sido dissolvida e mantendo o pH na faixa de 7,42-7,45. Após dissolução de toda quantidade de Tris, a temperatura da solução foi ajustada para $36,5 \pm 0,2$ °C. Foi realizado ajuste de pH da solução usando gotas de HCl 1,0 M pouco a pouco para pH $7,42 \pm 0,01$ e a temperatura de $36,5 \pm 0,2$ °C. E, finalmente foi ajustado para pH exatamente 7,40 a temperatura de 36,5 °C sob a condição de que a taxa de aumento ou diminuição da temperatura da solução seja menor que $0,1$ °C min⁻¹.

O eletrodo do medidor de pH foi removido da solução e enxaguado com água purificada e a água das lavagens foi adicionada na solução que foi transferida para o balão volumétrico de 1000 mL. O béquer de plástico também foi enxaguado várias vezes com água purificada (tomando o cuidado de modo que a barra agitadora não caísse dentro do balão volumétrico) e esta água das lavagens adicionada no balão. Adicionou-se a água purificada até a linha do menisco do balão (não foi necessário ajustar exatamente, uma vez que o volume fica menor após o resfriamento).

Após misturar a solução do balão, o mesmo foi mantido em água para resfriar à temperatura de 20 °C. Com a solução na temperatura de 20 °C foi completado o volume até o menisco com água purificada. A solução de SBF assim preparada foi guardada em um frasco de plástico com a tampa bem fechada e mantida a temperatura de 5 a 10 °C em um refrigerador. Esta solução foi utilizada dentro de 30 dias após a preparação conforme recomendado por KOKUBO e TAKADAMA (2006).

5.2 Procedimento de análise por ativação com nêutrons (NAA) para determinação dos elementos em amostras de ligas

5.2.1 Preparo dos padrões sintéticos de elementos e pesagens das amostras de ligas e de materiais de referência certificados para NAA

Soluções padrão de elementos certificados adquiridas da Spex CertiPrep USA foram utilizadas neste trabalho para preparo de padrões sintéticos de elementos a serem quantificados pela NAA. Estas soluções da SpexCertiPrep adquiridas em frascos de plástico com suas datas de validade são armazenadas em um refrigerador. Usando estas soluções padrão de elementos, foram preparadas soluções diluídas de padrões simples ou mistas (contendo um ou mais elementos). Na Tabela 5.4, são apresentados dados das soluções padrão de elementos com suas respectivas concentrações e massa dos elementos utilizados na NAA. Foram preparados padrões sintéticos de As, Cd, La, In Sb, V e outros elementos não apresentados na especificação da liga AZ31 visto que eles puderam ser quantificados por NAA e estes elementos poderiam ser impurezas da liga.

Tabela 5.4 - Dados das soluções padrão de elementos utilizadas com suas concentrações em (mg L⁻¹) e massa do elemento irradiado (em µg).

Código do padrão	Elemento	Concentração	Massa do Elemento
Al2	Al	10004 ± 30	1000,4*
F6	Fe	7,226	361,310
	Zn	0,722	36,117
S6	As	29,999	1,50
	Cu	1999,92	99,996
	Mo	60,177	3,009
	Sb	12,035	0,602
L6	Cd	200,072	10,0036
	Co	2,996	0,150
	La	11,995	0,600
Fe8	Fe	10009 ± 30	500,5
In8	In	167,84	8,392
Mg3	Mg	10000 ± 50	1500,0**
Mn6	Mn	1000 ± 5	50,0
N3	Na	4006,56	200,328
Ni1	Ni	10039,5 ± 30	501,975
Ta9	Ta	100,20	5,010
V8	V	999 ± 3	49,950
W1	W	200,60	10,030
Zn8	Zn	10011 ± 30	500,55

*massa de 100 µL da solução de alumínio.

** massa de 150 µL da solução de magnésio.

Fonte: autor da dissertação.

Para preparo de padrões sintéticos, estas soluções foram pipetadas usando um pipetador automático da marca Eppendorf, o qual foi previamente verificado quanto sua calibração. A verificação da calibração deste micropipetador foi realizada pesando alíquotas de 50 µL de água purificada em uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão de $\pm 0,00001$ g.

Alíquotas de 50 a 100 µL das soluções padrões foram pipetadas em tiras de papel filtro Whatman n° 40 de dimensões de 1,5 cm x 6,0 cm e estas tiras foram colocadas em um dessecador onde permaneceram no mínimo 6 horas para secagem da solução pipetada. Para manter as tiras de papel filtro na posição vertical para secagem, as bases destas tiras foram inseridas entre dois bastões de vidro. Após a secagem, estas tiras foram dobradas com auxílio de pinças e introduzidas em invólucros de polietileno. Os invólucros de polietileno foram confeccionados usando folhas de polietileno incolor previamente limpas/desmineralizadas com solução de HNO₃ diluído e água purificada, seguida de secagem a temperatura

ambiente. Os invólucros foram confeccionados usando uma seladora elétrica para plástico e com auxílio de uma folha de celofane.

Com relação às pesagens das amostras para NAA, as amostras de limalhas de magnésio comercialmente puro e da liga de magnésio AZ31 e os MRCs foram pesados usando uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,00001g em invólucros de polietileno.

As massas utilizadas na NAA variaram de 25 a 50 mg para os materiais a base de magnésio e de 25 a 100 mg para o caso dos MRCs. Os invólucros contendo as amostras e os MRCs foram devidamente identificados por meio de códigos utilizando uma caneta para retroprojektor com tinta azul.

5.2.2 Procedimentos para irradiação térmica de curta duração de ligas a base de magnésio e de materiais de referência certificados

As irradiações de curta duração de 10 a 30 segundos foram realizadas para a determinação dos seguintes elementos: Al, In, Mg, Mn, Na e V. Para isso, os invólucros selados contendo apenas uma única amostra (de Mg-CP ou liga AZ31 ou MRC) e os padrões sintéticos foram colocados em um outro envelope maior de polietileno o qual foi inserido no interior de um dispositivo de polietileno para irradiação, chamado “coelho”.

A irradiação de curta duração foi realizada com o uso da “Estação Pneumática IV” do reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Na Figura 5.4, são apresentadas em (a) a foto da *glove box* onde o coelho é enviado para irradiação e para seu retorno após o procedimento de irradiação, e em (b) a foto do painel onde é selecionado o tempo requerido para irradiação e a chave (botão) para envio da amostra para o reator. O fluxo de nêutrons térmicos da estação utilizada foi de $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para correção do tempo de decaimento das amostras e padrões, foram registrados: o tempo final de irradiação e os iniciais e finais das contagens com o uso de um cronômetro.

Figura 5.4 - Fotografia da *glove box* da Estação Pneumática do reator nuclear de pesquisa IEA- R1 (a) e a do painel de comando para irradiação (b).

Fonte: autor da dissertação.

Após o retorno do coelho, cada um dos invólucros da amostra e dos padrões sintéticos foi montado com o uso de fita crepe em um suporte circular de aço inoxidável, chamado comumente de “panelinha”.

5.2.3 Procedimentos para irradiação epitérmica de curta duração no reator IEA-R1

O Si foi determinado por meio da irradiação epitérmica pela medição da atividade do ^{29}Al formado na reação nuclear $^{29}\text{Si} (n,p) ^{29}\text{Al}$ pela energia dos raios gama de 1273,36 keV e meia vida de 6,56 min. Foi necessário fazer uma irradiação epitérmica nesta análise para evitar o problema de interferências espectrais e também devido ao fato do ^{28}Si com 92,2 % de abundância isotópica não apresentar características favoráveis para ativação com nêutrons.

Para a determinação de silício as massas das amostras dos materiais a base de magnésio e o de MRC foram de 20 a 50 mg, respectivamente. Como padrão de Si foi utilizado Si metálico em pó de pureza 99,9999 % adquirido da Shin-Etsu Handotai e com massas de 20 a 30 mg.

Este tipo de irradiação epitérmica foi utilizado uma cápsula de cádmio na qual foram colocados a amostra e o padrão para irradiação. Esta cápsula de cádmio foi inserida

no “coelho” de polietileno e foi utilizada uma espuma de nylon para evitar o movimento da cápsula dentro deste dispositivo para irradiação.

As irradiações de 60 s foram realizadas usando irradiação epitérmica para a determinação do silício. Após a irradiação, os invólucros de polietileno da amostra e padrão sintético foram colados nas “panelinhas” para as contagens. Foram registrados os tempos iniciais e finais da contagem a partir do término da irradiação.

5.2.4 Procedimento para irradiação térmica de longa duração no reator nuclear IEA-R1

As irradiações de longa duração de um ciclo (equivalente a cerca de 8 horas) foram realizadas para a determinação dos seguintes elementos: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mo, Ni, Sb, Ta, W e Zn. Para este tipo de irradiação, os invólucros de polietileno contendo amostras ou padrões sintéticos de elementos foram envoltos individualmente em folhas de alumínio. Este conjunto de amostras e padrões foi envolto com uma nova folha de alumínio e colocado em um dispositivo (“coelho”) de alumínio. Os fluxos de nêutrons térmicos utilizados neste tipo de irradiação variaram entre $2,0 \times 10^{12}$ a $4,5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A abertura da amostra irradiada foi realizada após três dias de decaimento em uma capela com exaustão, na presença de um técnico da Radioproteção Radiológica. Após a abertura, com o auxílio de pinças e uso de luvas, o material irradiado foi transferido para um castelo de chumbo e levado para o laboratório. No laboratório, as folhas de alumínio foram removidas e descartadas no lixo radioativo. Os invólucros contendo amostras e padrões foram colados nas “panelinhas” com fita crepe para posterior medida de atividade gama.

5.2.5 Procedimentos para medida das atividades gama

Usando um detector de Germânio Hiperpuro Modelo GC2018 acoplado a um Analisador de Espectro Digital - DAS 1000, ambos da marca Canberra e a um microcomputador, as atividades gama das amostras e padrões foram medidas. O programa para aquisição e processamento dos espectros gama foi o Genie 2000 versão 3.1 da Canberra. O funcionamento do sistema de contagens foi verificado antes de realizar as medidas fazendo a contagem de uma fonte de $^{57}\text{Co} + ^{60}\text{Co}$. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 1,15 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co , e de 1,85 keV para o pico de 1331 keV de ^{60}Co .

O tempo de contagem ou medida (LT) e a posição de contagem das amostras, ou seja, a distância entre amostra e detector, são dois parâmetros importantes para obtenção de resultados exatos e confiáveis nas análises. Além disso, uma escolha adequada da sequência de contagem das amostras e padrões é essencial, dependendo da meia vida do radionuclídeo a ser medido e das atividades.

Na Figura 5.5, são apresentadas as fotografias do detector e da blindagem do sistema para espectrometria gama utilizado para medida das atividades gama na NAA.

Figura 5.5 - Fotografias do sistema de contagem: (a) blindagem e (b) interior da blindagem do detector.

Fonte: autor da dissertação.

Condições de contagens da irradiação de curta duração: Nas irradiações de curta duração, a primeira contagem foi realizada após cerca de 2 a 3 min de tempo de decaimento para detecção dos radionuclídeos de meias vidas mais curtas. A geometria de contagem, ou seja, a distância entre a amostra e o detector foi escolhida de modo que a porcentagem de tempo “morto” seja menor que 10 %. Este tipo de erro decorre da alta atividade da amostra e pôde ser evitado fazendo contagens mais distantes do detector. O erro devido ao tempo morto ocorre devido à contagem de raios gama obtida ser menor que a contagem de raios incidentes durante o período de medida, isto é o espectrômetro não responde a outro raio gama durante este tempo de processamento.

A sequência e as demais condições experimentais para as medidas de atividades das irradiações de curta duração são apresentadas na Tabela 5.5. Todas as contagens foram

realizadas com a amostra e padrões posicionados na primeira prateleira, ou seja, a uma distância de cerca de 3 cm do detector. Na análise da amostra de Mg-CP, a primeira contagem ou medida de 240 s foi realizada para quantificação de V e Mg e a ordem de contagem foi: a) padrão V8; b) amostra de Mg-CP e c) padrão Al2. A segunda contagem de 300 s realizada após 60 minutos de decaimento, a ordem de contagem foi: a) padrão Mg3 e b) amostra de Mg-CP. A terceira contagem de 600 s realizada após cerca de 100 min de decaimento, ou seja, após decaimento do ^{27}Mg , a ordem de contagem foi: a) padrão Mn6; b) padrão In8; c) padrão N3 e d) amostra de Mg-CP.

Tabela 5.5 - Condições de medidas de atividades gama das irradiações de curta duração para análise de Mg puro e liga AZ31.

	Amostras			
	Magnésio comercialmente puro		Liga AZ31	
Série de contagem	Tempo de contagem(s)	Sequência de contagem	Tempo de contagem (s)	Sequência de contagem
1ª Contagem	240	1a – padrão V8 1b – amostra de magnésio CP 1c – padrão Al	240	1a – padrão Al2 1b – amostra de liga AZ31
2ª Contagem	300	2a – padrão Mg3 2b – amostra de magnésio CP	300	2a – padrão Mg3 2b – amostra de liga AZ31
3ª Contagem	600	3a – padrão Mn6 3b – padrão In8 3c – padrão N3 3d – amostra de magnésio CP	600	3a – padrão Mn6 3b – padrão N3 3c – amostra de liga AZ31

Fonte: autor da dissertação.

Na irradiação da liga AZ31 os radioisótopos correspondentes dos elementos V e In não foram detectados de modo que os padrões sintéticos destes dois elementos não foram irradiados. Na análise da liga AZ31 as condições de contagem foram as mesmas do Mg-CP com exceção da sequência da primeira contagem que foi: a) padrão Al2; b) amostra de liga AZ31.

Foi importante adotar uma sequência e condições de contagem para em uma única irradiação possibilitar a detecção de radioisótopos sem o problema de interferência na análise.

Para a determinação de Mg no SRM 1400 Bone Ash, contagens de 600 segundos foram feitas. Primeiro foi feita a contagem do padrão de magnésio, seguida do material de referência Bone Ash. Já para a determinação de Si no SRM 58a Ferrosilicon, contagens de 300 s foram realizadas na sequência: primeiro do material de referência Ferrosilicon e depois do padrão de silício.

Condições de contagens das irradiações de longa duração: Nas irradiações de longa duração, a primeira contagem foi iniciada 3 d após término da irradiação para a determinação dos elementos Cu, As, La, Cd, Mo, Sb e W. A segunda contagem foi realizada após 10 d de decaimento para determinação de Co, Cr, Fe, Ni, Ta e Zn.

Os tempos de contagens para os padrões foram de 60 min, e para os MRCs foram de 120 min. No caso da análise do Mg-CP e da liga AZ31, um tempo de contagem de 14 h também foi necessário para a detecção dos radioisótopos com taxas de contagens com menor incerteza, como por exemplo, do ^{58}Co formado na irradiação do Ni.

Os radionuclídeos formados nas diferentes condições de irradiação foram identificados pela meia vida e a energia de raios gama (γ) característicos. Na Tabela 5.6, são apresentados os dados nucleares dos radionuclídeos utilizados neste trabalho.

Tabela 5.6 - Dados nucleares dos radionuclídeos utilizados no trabalho.

Elemento	Radionuclídeo	Meia vida ($t_{1/2}$)	Energias dos raios gama (keV)
Al	^{28}Al	2,24 min	1778,99*
As	^{76}As	26,32 h	559,10*
Cd	^{115}Cd	53,46 h	527,91*
Co	^{60}Co	5,27 a	1173,24*
Cr	^{51}Cr	27,7 d	320,08*
Cu	^{64}Cu	12,7 h	1345,77
Fe	^{59}Fe	44,5 d	1099,25*
In	$^{116\text{m}}\text{In}$	54,15 min	1097,29*
La	^{140}La	40,27 h	1596,21*
Mg	^{27}Mg	9,46 min	843,76; 1014,43*
Mn	^{56}Mn	2,58 h	1810,72*
Mo	^{99}Mo	65,94 h	739,58*
Na	^{24}Na	14,96 h	1368,60*;
Ni	^{58}Co	70,82 d	810,77*
Sb	^{122}Sb	2,70 d	564,24*
Si	^{29}Al	6,56 min	1273,36*
Ta	^{182}Ta	114,5 d	1221,41*
W	^{187}W	23,9 h	479,57*
V	^{52}V	3,75 min	1434,08*
Zn	^{65}Zn	243,9 d	1115,55*

*Energias dos raios gama recomendadas na referência IAEA (1990).

Fonte: IAEA, 1990.

As concentrações ou as frações mássicas dos elementos foram calculadas utilizando a relação (4.12) pelo método comparativo apresentada no Capítulo 4 desta dissertação.

5.2.6 Tratamento dos resultados obtidos na NAA

Para avaliação da qualidade dos resultados de concentrações obtidos, os parâmetros de desvio padrão relativo, erro relativo e índice-Z foram calculados. Os limites de detecção e de quantificação dos elementos, que são importantes na avaliação da sensibilidade da técnica, também foram calculados.

Para a verificação da dispersão e a exatidão dos resultados, os cálculos de desvio padrão relativo e erro relativo foram realizados. As fórmulas para os cálculos do desvio padrão da média e do desvio padrão relativo são dadas em (5.1) e (5.2), respectivamente.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (5.1)$$

$$DPR(\%) = 100 \times \frac{DP}{\bar{X}} \quad (5.2)$$

em que DP é o desvio padrão da média das concentrações obtidas, $\bar{X}$ é a média das determinações, X_i são os valores individuais obtidos, N é o número de determinações e DPR é o desvio padrão relativo.

O erro relativo (ER) foi calculado usando a relação (5.3) dada por:

$$ER(\%) = \left(\frac{\bar{X} - \bar{X}_{cert}}{\bar{X}_{cert}} \right) * 100 \quad (5.3)$$

em $\bar{X}$ é o valor médio das concentrações e X_{cert} é o valor da concentração certificada do material de referência ou valor nominal.

Para avaliar exatidão dos resultados dos MRCs, um parâmetro frequentemente utilizado é o índice-Z (ou Z-score) dado pela equação (18) (KONIECZKA e NAMIESNIK, 2009).

$$ÍndiceZ = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{DP^2 + u_{(Xref)}^2}} \quad (5.4)$$

onde X_{lab} é o valor da concentração média obtida, X_{ref} é o valor da concentração certificado, DP é o desvio padrão obtido na análise e $u_{(Xref)}$ é a incerteza combinada do valor certificado.

Como o valor certificado é dado com o valor de incerteza expandida o cálculo da incerteza combinada foi realizado usando a equação (5.5) onde a incerteza expandida (U_{exp} dada pelo certificado dos materiais de referência certificados) é dada para fator de abrangência k utilizado igual a 2 para nível de confiança de 95 % (NAMAS, 1995).

$$u_c = \frac{U_{exp}}{2} \quad (5.5)$$

em que u_c é a incerteza combinada, U_{exp} é a incerteza expandida (fornecida no certificado) e k é o fator de abrangência.

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos, tendo o valor do índice-Z, este valor é comparado de acordo com o critério de Konieczka e Namiesnik (2009) conforme apresentado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Critério para avaliação da exatidão dos resultados.

$ \text{índice-Z} \leq 2$	Resultado satisfatório
$2 < \text{índice-Z} < 3$	Resultado questionável
$ \text{índice-Z} \geq 3$	Resultado insatisfatório

Fonte: KONIECZKA e NAMIESNIK, 2009.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos elementos nas análises das amostras a base de magnésio e nos MRCs foram calculados utilizando o critério de Currie (CURRIE, 1999). Segundo este critério, os limites de detecção e de quantificação, em taxas de contagens são calculados utilizando as relações (5.6) e (5.7). Nestas relações, BG é a radiação do fundo (Background) corresponde a área sob o pico, e o seu valor foi obtido na saída do processamento do espectro de raios gama.

$$LDT = 3,29X \left(\frac{\sqrt{BG}}{LT} \right) \quad (5.6)$$

em que LDT = taxa de contagens correspondente à concentração mínima detectável, BG = taxa de contagens da radiação de fundo ou área sob o pico, LT = tempo de contagem.

$$LQT = 10x \left(\frac{\sqrt{BG}}{LT} \right) \quad (5.7)$$

em que LQT = taxa de contagem correspondentes à concentração mínima quantificável, BG = taxa de contagens da radiação de fundo ou área sob o pico, LT = tempo de contagem.

Para os elementos como cobre, níquel e silício, apresentados no certificado de especificação da liga AZ31 e não detectados pela NAA, foram calculados seus limites de detecção e quantificação. Neste caso, o valor de BG, ou seja, a área sob o pico foi obtida fazendo a contagem da amostra sobreposta a amostra. Calculados os limites LDT e LQT em

taxas de contagens, os limites em concentrações dos analitos foram calculados pelo método comparativo, utilizando a relação (4.12).

5.3 Análise das ligas a base de magnésio pela espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XFRS)

A técnica de WD XFRS foi utilizada neste trabalho devido a sua grande aplicabilidade de composição química de ligas e para fins de comparação dos dados com os obtidos pela NAA. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN.

As amostras de Mg-CP e de liga AZ31 foram analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WD XFRS) no equipamento do Modelo RIX 3000, Rigaku Co.

5.4 Procedimentos dos ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão utilizados adotaram a relação volume da solução/área da amostra exposta superior a 20 mL cm^{-2} , indicada na norma ASTM G31-72 (ASTM, 2004). Segundo ZHEN et al. (2013) esta relação entre volume da solução e a área exposta depende da aplicação futura do material em estudo, ou seja, valores baixos destas relações são para testes de materiais de uso nas intervenções cardiovasculares como *stents* e os mais elevados para materiais de implante ortopédico.

5.4.1 Avaliação da corrosão pela alteração de pH local e global das soluções corpóreas simuladas

Neste trabalho, a ocorrência de corrosão foi verificada pela alteração do pH das soluções corpóreas simuladas e por meio de testes de visualização do efeito da corrosão em ágar-ágar e pelas medidas de pH global das soluções corpóreas simuladas.

5.4.1.1 Teste de visualização da corrosão pelo pH local em ágar-ágar

O teste de visualização em gel ágar-ágar é um ensaio comumente utilizado para análises qualitativas de corrosão de amostras metálicas quando o pH é alterado significativamente durante o processo. Neste teste, as amostras de Mg-CP e da liga AZ31

foram inicialmente delimitadas para exposição de uma área de 1 cm^2 com o uso de cera biológica para evitar corrosão preferencial nas bordas (corrosão por fresta). O ágar-ágar utilizado foi o bacteriológico da marca KASVI K25-1800 o qual para o seu preparo foram utilizados 1,5 gramas do ágar-ágar para 50 mL de solução corpórea simulada (BUGARIN, 2017). Para este preparo cada uma das soluções corpóreas simuladas (NaCl 0,90% em massa, PBS e SBF) foram aquecidas até o ponto de fervura (100 ± 2) °C em béqueres de 50 mL numa chapa elétrica. Em seguida, foram adicionados 1,5 g de ágar-ágar e 5 mL de indicador fenolftaleína a cada um dos béqueres contendo as soluções aquecidas. Com o auxílio de um bagueta de vidro, as soluções foram homogeneizadas e transferidas em placas de Petri contendo uma amostra a base de Mg e em quantidade suficiente para cobrir uma amostra. Para apresentação dos resultados deste teste foram obtidas as fotografias das superfícies da amostra antes da imersão e para diferentes tempos de imersão no ágar-ágar preparada usando as três soluções corpóreas simuladas.

5.4.1.2 Monitoração de pH global das soluções corpóreas simuladas contendo as amostras a base de magnésio

Para esta monitoração do pH global, cada amostra de Mg-CP e da liga AZ31 foi imersa em cada uma das soluções corpóreas simuladoras colocadas em tubos Falcon de 50 mL, com proporção entre volume e área exposta de 20 mL cm^{-2} . As medidas de pH destas soluções foram realizadas no medidor de pH da marca KASVI com a precisão de 0,01 para diferentes tempos de imersão para um período total de vinte dias. Estes experimentos de monitoração de pH global foram realizados em duplicata.

5.4.2 Avaliação da corrosão da liga de Mg por meio de técnicas eletroquímicas locais

A resistência à corrosão das amostras a base de magnésio foi analisada por técnicas eletroquímicas locais a fim de identificar a alteração de pH e da corrente elétrica local das amostras em solução de cloreto de sódio 0,90 %. Esta solução é a única apresentada pelo fato das demais apresentarem grande quantidade de produtos de corrosão superficiais, os quais prejudicaram a leitura do eletrodo. O equipamento utilizado foi da Applicable ElectronicsTM controlado pelo software “Automated Scanning Electrode Technique ASET 4.0 software (Science WaresTM)”. Estes experimentos foram realizados no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma gaiola de Faraday a (20 ± 2) °C. Um adesivo e a resina epóxi de embutimento foram utilizados como reservatório para o eletrólito. O ensaio de imersão foi realizado utilizando como meio corrosivo as soluções corpóreas simuladas e foram obtidos mapas da superfície exposta a cada duas horas (VIVEIROS, 2020).

5.4.2.1 Procedimentos dos ensaios locais de corrosão pela técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET)

A técnica SIET foi aplicada para a liga AZ31 e utilizando solução de NaCl 0,90%. O procedimento do ensaio de corrosão por esta foi o mesmo daquele descrito por VIVEIROS, 2020. O eletrodo para o ensaio da técnica SIET é um capilar com diâmetro externo de 1,5 mm e de 2 μm em sua extremidade (ponta). Um fio de prata clorado foi inserido no capilar silanizado resultando em um microeletrodo H^+ seletivo, com potenciais estáveis e reprodutíveis na faixa de pH entre 6,9 e 10,6. Este microeletrodo seletivo foi posicionado a (50 ± 3) μm acima da superfície (VIVEIROS, 2020).

5.4.2.2 Procedimentos dos ensaios locais de corrosão pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

A técnica SVET neste trabalho foi aplicada na liga AZ31 e utilizando solução de NaCl 0,90 %. O procedimento do ensaio de corrosão por esta foi o mesmo daquele descrito por VIVEIROS, 2020. As sondas de Pt-Ir isoladas e com platina preta depositada foram utilizadas como eletrodo vibratório neste procedimento da técnica SVET. O eletrodo foi colocado a (100 ± 3) μm acima da superfície, vibrando nos planos perpendicular (Z) e paralelo (X) à superfície da amostra. A amplitude de vibração para o ensaio foi de 19 μm , e as frequências de vibração do eletrodo foram de 174 Hz para o eixo paralelo (X) e 73 Hz para o eixo perpendicular (Z) (VIVEIROS, 2020).

5.4.3 Avaliação da corrosão dos materiais a base de Mg pela imersão em SBF pela perda de massa e NAA dos seus produtos de corrosão

A avaliação da corrosão dos materiais a base de magnésio foi realizada por meio de sua imersão em tubos Falcon contendo SBF, importância dada às concentrações mais próximas dos fluidos corpóreas que as demais (NaCl 0,90 % e PBS). Para este experimento, as amostras foram previamente lixadas e limpas. A seguir, foram pesadas (antes e depois da imersão) para verificação da perda de massa. No presente trabalho, a solução de SBF

contendo os produtos de corrosão e a de *desmutting* contendo os produtos de corrosão foram analisadas pela análise por ativação com nêutrons (NAA).

A proporção do volume da solução utilizada e a área exposta da amostra foi de 20 mL cm⁻² e, os seguintes tempos de exposição foram de: 1 e 5 horas e de 1, 5, 10 e 20 dias e os ensaios foram realizados sem agitação da solução e à temperatura ambiente.

Para determinação de elementos dos produtos de corrosão dos materiais a base de magnésio e imersos na solução de SBF, foi necessário analisar o branco desta solução para avaliar a sua contribuição de suas impurezas na análise. Para isso, a solução de SBF foi reservada em tubo Falcon para NAA.

Para controle de qualidade dos resultados das análises dos produtos de corrosão foram analisadas alíquotas de uma solução certificada multielementar ICP IV CertiPUR da Merck e cujos dados obtidos apresentaram uma boa exatidão e precisão.

5.4.3.1 Determinação da perda de massa dos materiais ensaiados

A perda de massa das amostras a base de magnésio no ensaio de corrosão foi determinada fazendo suas pesagens em duas balanças analíticas da marca Shimadzu com a precisão de 0,00001 g e foi calculada a média aritmética das perdas das massas. As pesagens de cada amostra foram realizadas em três momentos: anterior à imersão, posterior à imersão e posterior ao *desmutting*. Para realizar as pesagens das amostras após a imersão, foi utilizado álcool etílico PA seguido de secagem a temperatura ambiente.

5.4.3.2 Procedimentos da NAA dos produtos de corrosão dissolvidos em SBF

Decorrido o tempo de imersão em solução de SBF, as amostras foram removidas com o auxílio de uma pinça metálica envolvida de fita veda rosca de teflon em suas extremidades para evitar a contaminação da solução. As soluções dos tubos foram agitadas e guardadas na geladeira para posterior análise dos produtos de corrosão. O branco do SBF também foi guardado em geladeira.

Para análise dos produtos de corrosão liberados da amostra e presentes em SBF, foram adicionados primeiro 10 gotas de ácido nítrico 65 % e o tubo Falcon foi agitado manualmente para dissolver os produtos precipitados na solução. Após isto, um volume de 300 µL de cada uma das soluções foram pipetados em suportes de tiras de dimensões idênticas de papel filtro Whatman n° 40 para análise por ativação com nêutrons. Também foram pipetadas soluções simuladas para análises dos brancos.

O procedimento de pipetagem de 300 µL foi realizado em 3 etapas. Inicialmente, alíquotas de 100 µL foram pipetadas em cada etapa e somente após a secagem de 100 µL da

primeira etapa, pipetou-se a segunda alíquota de 100 μL e este procedimento foi realizado até completar um volume total de 300 μL .

Após a secagem da solução da tira de papel filtro a sua base foi cortada e a tira foi dobrada com o auxílio de pinças e colocada no invólucro de polietileno o qual foi selado utilizando uma seladora e a folha de celofane. Da mesma maneira, foram pipetadas as soluções de SBF reservadas para as análises dos brancos. Estas amostras em tiras de papel filtro foram irradiadas junto com padrão de Mg (para irradiações de curta duração) e de padrões multielementares contendo elementos presentes na liga AZ31 codificadas de: S6, F6 e L6 (para irradiações de longa duração).

A irradiação de longa duração ocorreu por um período de dois ciclos de operação do reator (ao redor de 16 horas) sob um fluxo nêutrons térmicos de $4,2 \times 10^{12}$ a $4,7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Já a irradiação de curta duração foi realizada por um tempo de 20 segundos sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Para as contagens dos experimentos das análises de produtos de corrosão foi utilizado o mesmo sistema de espectrometria de raios gama utilizado na análise das ligas. Para as contagens das irradiações de curta duração o tempo de contagem foi de 300 s para o Al e Mg e de 600 s para o Mn, que por sua vez foi realizado após 30 min do retorno para a Estação Pneumática IV.

As contagens da irradiação longa foram realizadas após um tempo de decaimento de duas semanas devido à alta atividade do ^{24}Na e os tempos de contagens utilizadas foram de 3600 s para os padrões e 60 000 s para as amostras.

Os resultados das concentrações de elementos nos produtos de corrosão presentes na solução de SBF foram utilizados para avaliação da corrosão em função do tempo de corrosão.

5.4.3.3 Procedimentos da NAA dos produtos de corrosão das superfícies das amostras a base de Mg removidos com soluções de *desmutting*

A solução comumente utilizada para remover os produtos de corrosão superficiais (*desmutting*) em ligas de magnésio é composta de soluções contendo CrO_3 200 g L^{-1} e AgNO_3 10 g L^{-1} (XIN et al., 2007; KIRKLAND et al., 2012).

Logo após as pesagens das amostras pós ensaio, elas foram imersas por 6 minutos em tubos Falcon de 15 mL contendo 5 mL da solução de CrO_3 com AgNO_3 , chamado de solução de *desmutting*. Após a remoção das amostras, a solução de *desmutting*, contendo os produtos de corrosão dissolvidos no tubo Falcon, foi agitada e volumes de 50

μL de cada uma das soluções foram pipetados em tiras de papel filtro Whatman n° 40 para NAA. Como na análise dos brancos das soluções de SBF, foram realizadas análises do branco das soluções de *desmutting*. As tiras de papel com as soluções pipetadas foram secas, dobradas e colocadas em invólucros de polietileno e irradiadas junto com padrões de Mg e Mn para irradiações de curta duração de 20 s. O tempo de contagem foi de 300 s para o Al e Mg e de 600 s para o Mn, que por sua vez foi realizado após 30 min do retorno para a Estação Pneumática IV.

As concentrações de elementos obtidos nos produtos de corrosão nas soluções de *desmutting* foram utilizadas para o estudo da corrosão em função do tempo de imersão.

5.5 Procedimento para avaliação da biocompatibilidade da liga de magnésio AZ31 pelo ensaio de citotoxicidade

Para avaliação da toxicidade da liga de magnésio AZ31, foi realizado o ensaio de citotoxicidade *in vitro* pelo método de incorporação do vermelho neutro (ROGERO et al., 2003). Este ensaio é constituído de 3 etapas, além do pré-preparo, a saber:

Pré-preparo das amostras para o ensaio: foram obtidos os extratos da amostra e dos controles positivo (látex de borracha natural) e negativo (placas de titânio), colocando os respectivos materiais em meio de cultura celular (MEM-uso: meio MEM com adição de 5 % de soro fetal bovino, 0,1 mM de aminoácidos não essenciais e 1,0 mM de piruvato de sódio). Todos os materiais e soluções utilizados, assim como as amostras, foram esterilizados. Os frascos foram mantidos durante 10 dias em uma incubadora a 37 °C.

1. Preparo da microplaca de 96 poços com células aderidas: foram utilizadas células da linhagem NCTC clone L929 (CCIAL 020) e o cultivo das células e a distribuição das células na microplaca foram realizados no Núcleo de Culturas Celulares do Instituto Adolfo Lutz.

2. Diluição dos extratos da amostra e dos controles nas concentrações de 100; 50; 25; 12,5 e 6,25 %.

3. Ensaio propriamente dito: foram pipetados 200 μL dos extratos nos poços de uma microplaca contendo as células aderidas. Em seguida, esta microplaca foi mantida em uma estufa a 37 °C, ambiente úmido com 5 % CO_2 , durante 24 horas. Após este período, foi feita a substituição do extrato pelo MEM contendo corante vermelho neutro e incubada por 3 h e decorrido o tempo, a microplaca foi lavada 2 vezes com PBS e uma vez com solução

de lavagem (1 % cloreto de cálcio 10 % formaldeído 0,5 %). Após este procedimento foram adicionados 200 μ L da solução extratora (50 % etanol em ácido acético 2 %) em cada poço e realizada a leitura de DO em 540 nm e filtro de referência 600 nm, no espectrofotômetro leitor de ELISA modelo RD Sunrise da Tecan, após 10 minutos de agitação.

Tendo os valores de densidade óptica, foram realizados cálculos da média da porcentagem de viabilidade celular de cada poço em relação ao controle de células (equivalente a 100%). Com os resultados de viabilidade celular em função da concentração do extrato foram obtidas as curvas de viabilidade celular dos controles e das amostras, para obtenção do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) e interpretação dos resultados obtidos. O $IC_{50\%}$ é a concentração que prova a morte de 50 % da população no ensaio.

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise elementar dos materiais de referência certificados (MRCs) e das amostras a base de magnésio

Nesta seção são apresentados os resultados das determinações de elementos obtidos nas análises de MRCs para o controle da qualidade analítica e os de materiais a base de magnésio (Mg-CP e a liga AZ31), os quais foram estudados na presente dissertação.

6.1.1 Resultados das análises de materiais de referência certificados (MRCs)

Na Tabela 6.1, são apresentadas as médias das frações mássicas obtidas na NAA dos elementos Fe e Si no SRM 58a Ferrosilicon, e de Mg no SRM 1400 Bone Ash, juntamente com os respectivos valores dos certificados para comparação e os resultados de desvio padrão (DP), desvio padrão relativo (DPR), erro relativo (ER), índice-Z e valores de limites de detecção e de quantificação. Os resultados individuais destas determinações são apresentados na Tabela A.1 no Apêndice A.

Tabela 6.1 – Frações mássicas de Fe e Si no SRM 58a Ferrosilicon e de Mg no SRM 1400 Bone Ash.

Elemento	SRM 58a Ferrosilicon		SRM 1400 Bone Ash	
	Fe, %	Si, %	Mg, % (843,76 keV)	Mg, % (1014,43 keV)
Valor do Certificado	25,239 ± 0,046	73,13 ± 0,11	0,684 ± 0,013	0,684 ± 0,013
Média ± DP	25,64 ± 0,63	73,62 ± 2,0	0,648 ± 0,041	0,603 ± 0,010
N	3	4	3	3
DPR, %	2,5	2,7	6,3	1,6
ER, %	1,6	0,66	5,3	11,8
Z-score	0,64	0,25	-0,85	-4,99
LD	0,10	4,06	0,06	0,17
LQ	0,29	12,35	0,15	0,47

M ± DP: média aritmética e desvio padrão; N: número de repetições; DPR: Desvio padrão relativo; ER: Erro relativo; LD: Limite de detecção e LQ: Limite de quantificação.

Fonte: autor da dissertação.

Para os elementos Fe e Si, os resultados foram satisfatórios tanto na precisão como na exatidão, com DPRs e ERs inferiores a 2,7 %, o que indica uma pequena dispersão entre os resultados e uma boa aproximação com o valor certificado. Em relação ao Z-score,

os valores obtidos foram $|Z\text{-score}| \leq 2$ que estão dentro das faixas consideradas satisfatórias segundo o critério de KONIECZKA e NAMIESNIK (2009).

No caso do elemento Mg, determinado no material SRM 1400 Bone Ash, os resultados para o pico de 1014,43 keV (recomendado pela IAEA (1900)), apresentou DPR inferior ao obtido pelo pico de 843,76 keV, o que indicou uma boa precisão. Porém, a exatidão do pico de 1014,43 keV foi prejudicada ($ER = 11,8 \%$, $Z\text{-score} = 4,99$) devido às baixas taxas de contagens obtidas para este segundo pico. O pico de 843,76 keV não é recomendado para quantificação deste elemento quando a amostra contém Mn, devido à proximidade das energias dos raios gama característicos dos picos dos radioisótopos de ^{27}Mg ($E_\gamma = 843,76 \text{ keV}$) e ^{56}Mn ($E_\gamma = 846,76 \text{ keV}$). Entretanto, os resultados apresentaram valores aceitáveis com DPR de 6,3 % e $|Z\text{-score}| = 0,85$, devido à baixa fração mássica de Mn em relação à do Mg. Dessa forma, como interferência da presença de Mn não foi significativa, a determinação de Mg pelo pico de 846,76 keV pôde ser realizada.

Apesar do Mg no material SRM 1400 Bone Ash estar presente em uma fração mássica relativamente alta de $(0,6840 \pm 0,013) \%$ o pico de 1014,4 keV do ^{27}Mg apresentou baixas taxas de contagens devido à porcentagem de abundância de raios gama (intensidade absoluta) deste pico ser menor em relação à de 843,76 keV, bem como, devido ao isótopo alvo não apresentar características muito favoráveis para a NAA. Isto é, o isótopo alvo ^{26}Mg apresenta uma abundância isotópica de 11,01 %, seção de choque para nêutrons térmicos de 0,0372 barns e integral de ressonância de 0,024 barns (IAEA, 1990).

Quanto aos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), os valores encontrados foram inferiores aos valores de fração mássica obtidos, com exceção da determinação de Mg pelo pico de 1014,43 keV no SRM 1400 Bone Ash. Isto porquê, foram obtidos para este pico LD de 0,17 % e LQ de 0,47 % próximos a fração mássica de $(0,603 \pm 0,010) \%$.

Na Tabela 6.2 são apresentados resultados do SRM 363 Chromium-Vanadium Steel Modified, com os valores dos parâmetros da média aritmética com desvio padrão, desvio padrão relativo, erro relativo e valores do certificado. Os valores individuais destes resultados estão na Tabela A.2 no Apêndice A.

Tabela 6.2 – Médias das frações mássicas de elementos obtidos no SRM 363 Chromium-Vanadium Steel Modified.

Elementos	Este trabalho				Valor do certificado
	N	M $\pm$ DP	DPR, %	ER, %	
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	6	94,4 $\pm$ 6,8	7,2	5,6	100 $\pm$ 10
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	395 $\pm$ 55	13,9	17,7	480 $\pm$ 10
Cr, %	6	1,235 $\pm$ 0,056	4,5	5,7	1,31 $\pm$ 0,01
Cu, %	4	0,0871 $\pm$ 0,0057	6,5	12,6	0,10 $\pm$ 0,01
Fe, %	3	92,1 $\pm$ 2,8	3,0	*	(94,4) **
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	260 $\pm$ 31	12,0	7,2	280 $\pm$ 10
Mn, %	3	1,35 $\pm$ 0,15	10,8	9,9	1,50 $\pm$ 0,01
Ni, %	6	0,267 $\pm$ 0,018	6,9	10,9	0,30 $\pm$ 0,01
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	16,01 $\pm$ 0,80	5,0	19,7	20 $\pm$ 10
Ta, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	490 $\pm$ 30	6,1	*	(530) **
V, %	3	0,306 $\pm$ 0,012	3,9	1,8	0,31 $\pm$ 0,01
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	421 $\pm$ 39	9,3	8,5	460 $\pm$ 10

N: número de determinações; M $\pm$ DP: média aritmética e desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; ER: erro relativo, *: indica valor não calculado devido o certificado apresentar valor informativo; **: indica valores informativos.

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados para SRM 363 Chromium-Vanadium Steel Modified, da Tabela 6.2, mostram boa precisão e boa concordância com os valores do certificado para a maioria dos elementos. Os desvios padrão relativos variaram de 3,0 a 13,9 % e os erros relativos foram inferiores a 12,65 % (com exceção do Co e Sb). Para resultados de Co foram obtidos valores de DPR de 13,9 % e ER de 17,7 %, provavelmente devido às baixas taxas de contagens obtidas para o pico de ^{60}Co , uma vez que esse elemento está presente em baixa fração mássica no material. Para o Sb, a exatidão dos resultados foi de 19,7 % devido às baixas taxas de contagens para o pico de 564,24 keV do ^{122}Sb e à interferência espectral com a sobreposição com o pico 559,10 keV do ^{76}As .

Na Figura 6.1 é apresentado o gráfico de valores de Z-score para os elementos obtidos nos três MRCs, e cujos valores podem ser considerados satisfatórios, segundo o critério de KONIECZKA e NAMIESNIK (2009).

Figura 6.1 - Valores de Z-score obtidos na NAA dos materiais SRM 363 Chromium-Vanadium Steel – Modified, SRM 1400 Bone Ash e SRM 58a Ferrosilicon.

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 6.3 estão os limites de detecção e de quantificação dos elementos determinados pela NAA no SRM 363 Chromium-Vanadium Steel – Modified. Os limites foram para maioria dos elementos inferiores às suas frações mássicas, mostrando a NAA ser uma técnica apropriada para análise deste tipo de material.

Tabela 6.3 – Limites de detecção e quantificação dos elementos determinados no SRM 363 Chromium-Vanadium Steel – Modified pelo método de NAA.

Elementos	Limite de Detecção	Limite de Quantificação
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,17	0,51
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,84	2,56
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	36,0	109,5
Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,16	0,49
Fe, %	3,38	10,27
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	42,3	128,4
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,80	5,91
Ni, %	0,07	0,20
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,11	0,34
Ta, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,12	3,41
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	5,1	16,7
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,60	1,84

Fonte: autor da dissertação.

6.1.2 Resultados das análises de materiais: magnésio e liga AZ31

Na Tabela 6.4 estão as frações mássicas dos elementos determinados na amostra de magnésio comercialmente puro pelos métodos de NAA e de WD XRFs. Nesta Tabela

não foram incluídos os resultados de GIARDINO et al. (1992) visto que a maioria dos elementos quantificados por estes pesquisadores foi diferente daqueles elementos determinados nesse trabalho. Para os dados da NAA, as frações mássicas apresentadas nesta tabela são as médias dos resultados individuais os quais estão na Tabela A.3 no Apêndice A.

Tabela 6.4 – Frações mássicas de elementos obtidas na amostra de Mg-CP pelas técnicas de NAA e WD XRFS.

Elementos	N	NAA		WD XRFS
		M $\pm$ DP	DPR, %	M $\pm$ U
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	0,222 $\pm$ 0,017	7,8	-
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	35,6 $\pm$ 2,4	6,6	-
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	16,1 $\pm$ 3,2	20,1	-
Cr, mg g^{-1}	3	4,90 $\pm$ 0,72	14,8	-
Fe, mg g^{-1}	4	3,09 $\pm$ 0,70	22,7	<0,05
In, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	106 $\pm$ 12	11,3	-
La, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	0,344 $\pm$ 0,043	12,6	-
Mg, %	4	99,2 $\pm$ 2,7	2,8	99,9 $\pm$ 0,1
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	698 $\pm$ 96	14,5	170 $\pm$ 20
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	12,3 $\pm$ 1,1	9,2	-
Na, mg g^{-1}	4	0,498 $\pm$ 0,036	7,2	-
S, %	-	-	-	0,011 $\pm$ 0,001
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	0,652 $\pm$ 0,187	28,7	-
Si, %	1	<13,7	-	-
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	8,79 $\pm$ 0,06	7,3	-
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	45,0 $\pm$ 8,4	18,7	-
Zn, mg g^{-1}	3	0,104 $\pm$ 0,012	11,7	<0,05

N: número de determinações; M $\pm$ DP: média aritmética e desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo; M $\pm$ U: fração mássica com incerteza expandida calculada para um nível de confiança de 95% (k=2).

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 6.4 é mostrado que na NAA foi obtida uma pureza de (99,2 $\pm$ 2,7) % de Mg para amostra de Mg-CP. As impurezas dos elementos encontradas foram de Cr e Fe da ordem de mg g^{-1} e de Cd, Co, In, La, Mn, Mo, Na, Sb, V, W e Zn da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$. Foi calculado o limite de detecção para o Si, devido a não detecção deste elemento por meio da análise por ativação epitérmica. A precisão desses resultados (Tabela 6.4) foi em geral satisfatória, com os valores de DPR variando de 2,8 a 14,8 % para a maioria dos elementos. Os resultados menos precisos (DPR $\geq$ 18,7 %) foram obtidos para as determinações de Co, Fe, Sb e W. Para esses elementos, a baixa reprodutibilidade dos resultados foi devido às baixas taxas de contagens nos picos das energias dos raios gama utilizadas na sua quantificação ou a não-homogeneidade destes elementos na amostra.

Quanto aos resultados pela WD XRFS, a quantidade de magnésio obtida para a amostra de Mg-CP foi de $(99,9 \pm 0,1) \%$, o que indicou uma boa concordância com o valor obtido pela NAA. Vale ressaltar também que a quantidade de Mn obtida pela técnica WD XRFS foi inferior do que a obtida por NAA, e a determinação do enxofre foi possível somente pela WD XRFS.

Na Tabela 6.5 são apresentadas as frações mássicas de elementos encontradas na liga AZ31 pelas técnicas de NAA e de WD XRFS, bem como os limites de detecção e quantificação dos elementos (Cu, Fe, Ni e Si) não detectados na NAA. Os resultados individuais das frações mássicas determinadas pela NAA são apresentados na Tabela A.4 do Apêndice A.

Tabela 6.5 – Frações mássicas de elementos obtidos na liga AZ31 pelas técnicas de NAA e WD XRFS juntamente com os valores de especificação.

Elementos	NAA		WD XRFS	Referência (ALFA AESAR, 2018)
	M $\pm$ DP	DPR, %	M $\pm$ U	
Al, %	$3,06 \pm 0,19$	6,1	$2,7 \pm 0,1$	2,5 – 3,5
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2,30 \pm 0,34$	14,8	-	-
Cu, %	$< 0,012$	-	-	$< 0,05$
Fe, %	$< 0,095$	-	-	$< 0,005$
La, ng g^{-1}	316 ± 16	5,2	-	-
Mg, %	$96,5 \pm 4,2$	4,4	$93,7 \pm 0,1$	Restante
Mn, %	$0,325 \pm 0,013$	3,9	$1,0 \pm 0,1$	0,2 – 1,0
Ni, %	$< 0,037$	-	$0,020 \pm 0,002$	$< 0,005$
Na, $\mu\text{g g}^{-1}$	397 ± 32	8,1	-	-
S, %	-	-	$0,06 \pm 0,01$	-
Sb, ng g^{-1}	275 ± 56	20,4	-	-
Si, %	$< 4,36$	-	-	$< 0,05$
Zn, %	$1,009 \pm 0,045$	4,5	$2,5 \pm 0,3$	0,6 – 1,3

M $\pm$ DP: média aritmética e desvio padrão de 2 a 5 determinações; DPR: desvio padrão relativo; M $\pm$ U: fração mássica com incerteza expandida calculada para um nível de confiança de 95% (k=2); -: não determinado.

Fonte: autor da dissertação.

Conforme dados apresentados na Tabela 6.5, pela NAA, foi possível quantificar na liga AZ31 os elementos Al, As, La, Mg, Mn, Na, Sb e Zn; sendo que a presença de As, La, Na e Sb não foi apresentada no documento de especificação (ALFA AESAR, 2018), podendo estes elementos serem considerados como impurezas. No documento da especificação são apresentados os seus limites de teores máximos de Cu, Fe, Ni e Si porém estes elementos não puderam ser determinados pela NAA devido seus teores estarem abaixo

dos respectivos limites de detecção. Além disso estes elementos não apresentam características muito favoráveis para ativação.

Em geral, os resultados obtidos pela NAA indicaram uma boa precisão, com desvios padrão relativos inferiores a 8,1 %, com exceção dos elementos As e Sb que apresentaram desvios padrão relativos de 14,8 % e 20,4 %, respectivamente. A não reprodutibilidade nos resultados de As e Sb foi devido às baixas taxas de contagens para os respectivos fotopicos de raios gama utilizados na sua quantificação.

Pela técnica de WD XRF, foram quantificados na liga AZ31 os elementos Al, Mg, Mn, Ni, S e Zn (Tabela 6.5). Essa técnica permitiu a determinação de Ni e S que não foram possíveis pela NAA.

Fazendo uma análise dos resultados no presente trabalho com relação aos dados de especificação da liga AZ31, na Tabela 6.5 pode ser verificado que as frações mássicas obtidas para Al, Mn e Zn, pela NAA, estão dentro da faixa apresentada na especificação. Para os dados obtidos pela WD XRF, o Al e o Mn estão dentro da faixa e para o Zn a quantidade encontrada foi maior.

Para avaliar a sensibilidade da NAA na determinação de elementos nos materiais a base de magnésio os valores de limites de detecção e de quantificação foram calculados e apresentados na Tabela 6.6. Conforme observado, os valores de limites de detecção são inferiores às frações mássicas de elementos determinados nas amostras; indicando a viabilidade da aplicação da NAA na determinação destes elementos neste tipo de matrizes metálicas.

Tabela 6.6 – Limites de detecção e de quantificação obtidos na NAA das amostras de magnésio comercialmente puro e liga AZ31.

Elementos	Mg-CP		Liga AZ31	
	LD	LQ	LD	LQ
Al, %	nr	nr	0,10	0,30
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,02	0,06	0,06	0,17
Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$	nr	nr	16,1	49,0
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,79	6,04	nr	nr
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,11	0,33	nr	nr
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,47	7,50	nr	nr
Fe, mg g^{-1}	0,04	0,13	0,51	1,16
In, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,59	1,80	nr	nr
La, ng g^{-1}	1,13	3,47	43	131
Mg, %	0,33	0,99	0,62	1,90
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	31,0	94,2	26,5	80,7
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	7,84	23,8	nr	nr
Na, mg g^{-1}	0,10	0,29	0,05	0,16
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,01	0,05	0,06	0,18
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	1,64	5,0	nr	nr
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,04	0,13	nr	nr
Zn, mg g^{-1}	4,90	14,9	0,02	0,05

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação e nr: não realizada a determinação dos limites.

Fonte: autor da dissertação.

6.2 Resultados dos ensaios de corrosão dos materiais testados

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão das amostras de Mg-CP e da liga AZ31 dos quais foram: ensaios da visualização da variação de pH com a corrosão, monitoramento do pH global, técnicas eletroquímicas locais (SVET e SIET), determinação de perda de massa, determinação de elementos de liga nos produtos de corrosão, macrografias e micrografias óticas e eletrônicas, e determinação elementar do filme pela espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

6.2.1 Avaliação da corrosão pela alteração de pH local e global das soluções de ensaio

6.2.1.1 Resultados do teste de visualização da corrosão pela alteração de pH local

O teste de visualização da corrosão pela variação de pH local foi realizado para amostras de Mg-CP e da liga AZ31 em ágar-ágar contendo cada uma das soluções corpóreas simuladas (cloreto de sódio 0,90 %, PBS e SBF) e o indicador fenolftaleína que em meio ácido torna a solução incolor e em meio básico cor rosa.

São apresentadas neste trabalho as figuras com as fotos das amostras para diferentes tempos de imersão, sendo que o tempo total de imersão foi de sete dias. Nestas Figuras, nas bordas das amostras está a cera biológica que foi utilizada para demarcar a área a ser exposta e evitar efeito de borda.

Os resultados de ágar-ágar com solução de cloreto de sódio 0,90 % mostrados nas Figuras 6.2 e 6.3 para a amostra de Mg-CP e a liga AZ31, respectivamente. As fotos evidenciam uma alta e instantânea reatividade das superfícies de ambas as amostras, revelando a coloração rosa já nos primeiros minutos de imersão (6.2-b e 6.3-b). Com o decorrer do tempo de ensaio, após uma e cinco horas, foi observado o avanço do ataque, ocasionando, no caso da amostra da liga AZ31, coloração fora da área exposta (6.3-d), prejudicando a visualização. A intensidade da coloração rosa só diminuiu após um dia de ensaio para a amostra da liga AZ31 (6.3-e), e com sete dias para amostra de Mg-CP (6.2-f). Foi possível visualizar regiões escuras nas superfícies expostas que se assemelham a microfilamentos.

Figura 6.2 – Fotografias das superfícies das amostras de Mg-CP em ágar-ágar com cloreto de sódio 0,90 % para diferentes tempos de imersão: (a) anterior à imersão, após (b) quinze minutos, (c) uma hora, (d) cinco horas, (e) um dia e (f) sete dias de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.3 – Fotografias das superfícies da liga de magnésio AZ31 em ágar-ágar com cloreto de sódio 0,90 % para diferentes tempos de imersão: anterior à imersão (a), e após quinze minutos (b), uma hora (c), cinco horas (d), um dia (e) e sete dias (f) de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Os microfilamentos, segundo alguns autores, são provenientes de ataque corrosivo das amostras (THIRUMALAIKUMARASAMY et al., 2014a; WILLIAMS et al., 2013). A presença desses microfilamentos foi monitorada pela coloração rosa desde os primeiros registros até o final do ensaio, onde a coloração rosa já não era mais visualizada.

Em relação aos resultados da corrosão com a solução de PBS para amostra de Mg-CP e da liga AZ31, mostrados nas fotografias das Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente, pode ser verificado que a reatividade não foi tão acentuada como na solução de cloreto de sódio 0,90 %, contudo neste caso, foi possível observar regiões rosadas. Com apenas quinze minutos de imersão, alguns pontos (em rosa) da superfície foram identificados, os quais podem ser relacionados a um ataque inicial local e, com o decorrer do tempo de ensaio, a coloração rosa se espalhou por toda a superfície da amostra.

Figura 6.4 – Fotografias das superfícies de Mg-CP em ágar-ágar com solução fosfato tamponado salino (PBS) para diferentes tempos de imersão: anterior à imersão (a), e após quinze minutos (b), uma hora (c), cinco horas (d), um dia (e) e sete dias (f) de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.5 – Fotografias das superfícies da liga de magnésio AZ31 em ágar-ágar com solução tampão de fosfato salino (PBS) para diferentes tempos de imersão: anterior à imersão (a), quinze minutos (b), uma hora (c), cinco horas (d), um dia (e) e sete dias (f).

Fonte: autor da dissertação.

Em relação aos resultados de corrosão com ágar-ágar na solução SBF (Figuras 6.6 e 6.7), a coloração rosa não foi identificada nos primeiros minutos. Ainda mais, na fase inicial da imersão não houve “ataque” local, apenas generalizado. Além disso, como pode ser observada principalmente na foto da amostra de Mg-CP (6.6-e), a maior intensidade do rosa foi verificada nas regiões mais escuras.

Figura 6.6 – Fotografias das superfícies do Mg-CP em ágar-ágar com fluido corpóreo simulado (SBF) para diferentes tempos de imersão: anterior à imersão (a), e após quinze minutos (b), uma hora (c), cinco horas (d), um dia (e) e sete dias (f) de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.7 – Fotografias das superfícies da liga de magnésio AZ31 em ágar-ágar com fluido corpóreo simulado (SBF) para diferentes tempos de imersão: anterior à imersão (a), e após quinze minutos (b), uma hora (c), cinco horas (d), um dia (e) e sete dias (f) de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Comparando as três soluções quanto à reatividade, a solução de SBF (Figuras 6.6 e 6.7), foi intermediária entre as observadas para cloreto de sódio (mais intenso) e o PBS (menos intenso). No caso do ágar-ágar com solução de cloreto de sódio 0,90 %, ao decorrer do tempo de imersão, de uma semana (6.4-f) de imersão para magnésio e de um dia para a liga AZ31 (6.5-e), em ágar-ágar com PBS, não foi mais possível visualizar a coloração rosa. Além disso, para o caso da amostra da liga, foi possível observar uma região escura com uma semana de imersão (6.5-f). Similarmente aos resultados das demais soluções corpóreas simuladas (NaCl e PBS), a coloração rosa característica não foi visualizada após certo tempo de imersão, e a área superficial da amostra foi tomada por regiões de colorações heterogêneas, ou seja, entre claras e escuras. Vale ressaltar que no ensaio de ágar-ágar com solução de SBF foi observada a formação de uma maior quantidade de bolhas, principalmente nos estágios finais do experimento.

Neste tipo de amostra a reação catódica predominante em solução aquosa é a de redução da água, formando como produto: gás hidrogênio H_2 e íons hidroxila OH^- , que ocasionam elevação de pH. Estes íons são identificados pela alteração de cor na região adjacente à liberação de íons em contato com o indicador fenolftaleína. Isto ocorre pela mudança de incolor (meio ácido e neutro) para rosa (meio básico).

A monitoração da corrosão por meio de monitoramento da superfície para diferentes tempos de ensaio em ágar-ágar com soluções corpóreas simuladas indica que a solução mais agressiva foi a de cloreto de sódio 0,90 %, seguida por SBF e PBS. Essa agressividade é indicada pela maior densidade de íons hidroxila, identificada pelo indicador de pH. Entretanto, essa identificação de íons OH^- não foi verificada em todos os ensaios ao final de 7 dias de imersão e, no caso da liga em ágar-ágar com PBS e SBF, em apenas um dia de imersão.

Uma explicação para a não visualização da coloração é a formação do produto de corrosão $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pela reação do Mg com o OH^- liberado. Dessa forma, quando a camada de hidróxido cobre a área exposta durante o ensaio dificulta a corrosão do substrato metálico e, conseqüentemente, a produção de íons hidroxila provenientes da reação catódica. Por esta razão, nas últimas fotografias não foi possível a visualização da coloração resultante da mudança de pH.

6.2.1.2 Monitoração da corrosão pela medida de pH global das soluções corpóreas simuladas

Nas Figuras 6.8 e 6.9 são apresentados os gráficos de pH para amostras de Mg-CP e da liga AZ31, respectivamente, em função do tempo de imersão em soluções corpóreas simuladas, ou seja, cloreto de sódio 0,90 %, PBS e SBF. O experimento foi realizado em duplicata para cada uma destas soluções e os resultados individuais destas determinações estão nas Tabelas B.1 e B.2 do Apêndice B.

Conforme os resultados da Figura 6.8 para imersão da amostra de Mg-CP, é notado que a solução de cloreto de sódio é a mais agressiva pelo fato de as alterações no meio resultantes da corrosão levarem a solução atingir mais rapidamente os valores de pH mais elevados (cerca de pH 11,0). Vale ressaltar também que houve aumento abrupto de pH no intervalo entre cinco horas e um dia de imersão.

Figura 6.8 – Medições de pH em função do tempo de imersão da amostra de Mg-CP em soluções de cloreto de sódio, fosfato tamponado salino e fluido corpóreo simulado.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.9 – Medições de pH em função do tempo de imersão da amostra de liga AZ31 em soluções de cloreto de sódio, fosfato tamponado salino e fluido corpóreo simulado.

Fonte: autor da dissertação.

Fazendo uma comparação entre resultados de pH das soluções de PBS e SBF para amostra de Mg-CP, verifica-se na Figura 6.8 que ambas as soluções apresentaram variação de pH similares para até 7 dias de imersão. O aumento mais brusco de pH para ambas as soluções ocorreu entre sete e catorze dias com elevação de cerca de 1 e 2 unidades de pH para o caso das soluções de PBS e SBF, respectivamente. Entre estas duas soluções, a de PBS atingiu maior valor de pH para o tempo de imersão de 21 dias, atingindo valores similares àqueles obtidos para a solução de cloreto de sódio.

Em relação à variação de pH em função do tempo de imersão da liga AZ31, Figura 6.9, pode ser verificada que com a solução de cloreto de sódio ocorreu aumento de pH mais pronunciado e com maior rapidez quando comparado com os dados de pH obtidos com as duas demais soluções. Isto é, para o caso da solução de cloreto de sódio com duas horas de imersão o pH atingiu valor próximo de 10. De modo similar ao comportamento da variação de pH na amostra de Mg-CP, para a liga AZ31, a variação do pH entre os períodos de imersão de 2 e 21 dias foi uniforme sendo que após 21 dias de imersão o pH da solução de cloreto de sódio foi da ordem de 11.

Com relação aos resultados de pH em função do tempo de imersão da liga AZ31 nas soluções de PBS e SBF, na Figura 6.9 pode ser verificado que estas duas soluções apresentam comportamentos bastante semelhantes. Para estas duas soluções, as elevações de pH se iniciaram após 7 dias de imersão atingindo valor de pH ao redor de 9,6 após 21 dias de imersão.

Conforme os resultados da monitoração de pH em função do tempo de imersão das amostras de Mg-CP e da liga AZ31, apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9, a solução de cloreto de sódio foi a mais agressiva, principalmente para tempos iniciais de imersão. Entretanto, com o aumento do tempo de imersão o pH das soluções de PBS e SBF atingiram valores elevados. Este resultado mostra que mesmo com a ocorrência rápida da formação de uma camada de $Mg(OH)_2$ a corrosão das amostras em soluções de PBS e SBF continua a ocorrer.

Uma explicação plausível para esta ordem de agressividade entre as soluções corpóreas simuladas é em relação à concentração de cloreto (Cl^-). A agressividade do íon cloreto é amplamente justificada na literatura como uma das grandes causas da quebra de filmes protetores em ligas metálicas em contato com soluções aquosas (THIRUMALAIKUMARASAMY et al., 2014b; TUNOLD et al., 1977; WIERZBICKA-MIERNIK et al., 2015; ZHANG et al., 2010).

Na solução de SBF, a concentração de cloreto é de 147,8 mM segundo KOKUBO e TAKADAMA (2006). Este valor de concentração de cloreto é intermediário aos das soluções de cloreto de sódio 0,90 % e de PBS, correspondentes a 154,0 mM e 139,6 mM, respectivamente. Dessa forma, a ordem de reatividade das soluções corpóreas simuladas condiz com os resultados do teste de visualização da corrosão em ágar-ágar, bem como no monitoramento de pH com o tempo de imersão.

6.2.2 Monitoração da corrosão da liga de magnésio AZ31 por técnicas eletroquímicas locais

6.2.2.1 Monitoração da corrosão pela medida de pH local em cloreto de sódio 0,90 % pela técnica de varredura do eletrodo de íon seletivo (SIET)

Nas Figuras 6.10 e 6.11 são apresentados os resultados das medidas de pH local da amostra de liga de magnésio AZ31 em cloreto de sódio 0,90% pela técnica do SIET.

No primeiro mapa (a') da Figura 6.10, obtido após duas horas de imersão, é possível observar o aumento do pH em grande parte da superfície exposta da liga, atingindo valores de pH iguais a 10,8. Na região inferior direita os valores encontrados foram relativamente menores, cerca de pH 8,4. Pela fotografia em (a), esta área é caracterizada por microfilamentos, semelhantes aos observados no teste de visualização em ágar-ágar e mostrados nas Figuras 6.2 e 6.3. Já no segundo mapa (b'), com seis horas de imersão, os microfilamentos se propagaram pela superfície da liga, apresentando as regiões catódicas (maiores valores de pH) nos novos microfilamentos presentes na micrografia em (b). As regiões anódicas foram identificadas na parte superior da amostra. Em (c), por sua vez, é possível verificar a presença de novos microfilamentos nesta região inicialmente anódica em (b') próxima a borda superior, ficando catódica em relação à área restante (c').

Com o decorrer do ensaio, Figura 6.11, na região catódica é observada, em sua maior parte, por bolhas devido à reação de formação de gás hidrogênio (H_2) e pelo avanço dos microfilamentos que passam a se propagar pela borda direita em direção à região inferior da amostra em (a, a'), continuando em (b, b') e (c, c').

Figura 6.10 – Micrografias ópticas com os mapas de pH local da superfície da amostra da liga AZ31 após duas horas (a, a'), seis horas (b, b') e doze horas (c, c') de imersão em solução de cloreto de sódio 0,90 %.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.11 – Micrografias ópticas com os mapas de pH local da superfície da amostra de liga AZ31 após catorze horas (a, a'), dezoito horas (b, b') e vinte e duas horas (c, c') de imersão em cloreto de sódio 0,90 %.

Fonte: autor da dissertação.

O consumo de H^+ e, conseqüentemente a produção de OH^- pela reação catódica (vide reações 6.1 e 6.2) foi indicado pelos mapas de SIET.

Todavia, a técnica se mostrou extremamente sensível para reações tão bruscas e intensas envolvendo a amostra de liga AZ31 em cloreto de sódio 0,90 %. Pela técnica SIET não foi possível fornecer informações locais proporcionais aos microfilamentos. Entretanto, foi de grande proveito a verificação de uma concordância com o teste de visualização em ágar-ágar e das bolhas de hidrogênio H_2 com os locais catódicos (valores mais altos de pH).

6.2.2.2 Monitoração da corrosão pela densidade de corrente elétrica em cloreto de sódio 0,90 % pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

Nas Figuras 6.12 e 6.13 são apresentados os mapas de SVET da amostra de liga AZ31 em cloreto de sódio 0,90 %, juntamente com suas respectivas micrografias ópticas.

Pela técnica de SVET, as regiões em vermelho são picos de atividades (densidade de corrente elétrica) anódicas, enquanto que as regiões em azul são picos de atividades catódicas. As áreas com os maiores valores de densidade de corrente elétrica foram registradas e são indicadas nas micrografias. Como visto pela técnica SIET, microfilamentos foram observados na área exposta, sendo que houve propagação com aumento de tempo de exposição.

Na Figura 6.12 (a,a'), após duas horas de imersão, a corrente máxima (anódica) alcançou cerca de $380 \mu A/cm^2$ no sítio do microfilamento observado. Já em (b,b'), após três horas, a densidade de corrente elétrica registrada atingiu o máximo do ensaio, cerca de $980 \mu A/cm^2$, e em (c,c') este pico foi registrado em um novo microfilamento na região inferior da área exposta.

Analisando os resultados da Figura 6.13, verifica-se que a propagação dos microfilamentos se torna intensa com o tempo de exposição ao meio. Ainda mais, os picos anódicos acompanham os novos microfilamentos formados juntamente com regiões catódicas maiores que as observadas na Figura 6.12.

Figura 6.12 – Micrografias ópticas com os mapas da densidade de corrente elétrica na superfície da amostra de liga de magnésio AZ31 após duas horas (a, a'), três (b, b') e seis (c, c') horas de imersão em cloreto de sódio 0,90 %.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.13 – Micrografias ópticas com os mapas de densidade de corrente elétrica da superfície da amostra de liga de magnésio AZ31 após oito horas (a, a'), dez (b, b') e doze (c, c') horas de imersão em cloreto de sódio 0,90 %.

Fonte: autor da dissertação.

Alguns trabalhos da literatura reportam a presença de regiões catódicas acompanhando os picos de corrente anódicas nestes microfilamentos (WILLIAMS e MCMURRAY, 2008; WILLIAMS e GRACE, 2011; WILLIAMS et al., 2013). O mecanismo que explica esta observação é exposto na Figura 6.14.

Figura 6.14 – Esquema da representação do mecanismo da corrosão filiforme do magnésio sob condições de imersão.

Fonte: WILLIAMS et al., 2013 (adaptado).

No esquema da Figura 6.14 é mostrada a presença da camada de $Mg(OH)_2$ e as regiões corroídas, juntamente com a indicação da liberação de íons provenientes das reações catódicas e anódicas. A região com os picos anódicos corresponde à extremidade da quebra do filme, e a região com os picos catódicos, com a cauda do microfilamento. A presença de precipitados de Al-Mn também é mostrada no esquema da Figura 6.14.

Vale ressaltar também que nessa fase do ensaio, as bolhas verificadas na micrografia presentes na área exposta da Figura 6.13 em (c,c'), por exemplo, foram próximas à região anódica e não catódica, como esperado e visto nos mapas anteriores.

A verificação da área anódica nas regiões de liberação de H_2 já foi vista em alguns trabalhos (PETTY et al., 1954; ATRENS e DIETZEL, 2007). Este fato é explicado pela possibilidade de liberação de íons monovalentes de magnésio (Mg^+) além dos íons bivalentes (Mg^{2+}) comumente citado. O íon monovalente liberado pode reagir com a H_2O e também formar hidroxila (OH^-) e gás hidrogênio H_2 para sua oxidação em Mg^{2+} pela reação (6.3) (WILLIAMS et al., 2013).

Na Figura 6.15 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga de magnésio AZ31 após ensaio de SVET. Os microfilamentos são bem visualizados, assim como a presença de partículas “brancas” aos seus redores, que puderam ser relacionadas aos precipitados de Al-Mn na seção 6.3.3.2. Conforme apresentado no Capítulo 3 desta dissertação, estas partículas são catódicas em relação à matriz α -Mg.

Figura 6.15 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de liga de magnésio AZ31 ao final do ensaio de SVET.

Fonte: autor da dissertação.

6.2.3 Ensaio de corrosão por imersão em SBF segundo norma ASTM G31-72

6.2.3.1 Resultados das medidas de perda de massa com o tempo de imersão na solução de SBF

Na Figura 6.16 são apresentados os resultados das determinações de perdas de massa das amostras de Mg-CP e da liga AZ31 para diferentes tempos de imersão na solução SBF. Para cada tempo de imersão, após *desmutting* das amostras, foi observada perda de material com a imersão.

Figura 6.16 – Perda de massa por área exposta da amostra de Mg-CP e da liga AZ31 (em mg cm^{-2}) em função do tempo de imersão em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

A análise do gráfico da Figura 6.16 mostra que inicialmente é observada pequena perda de massa em ambas as amostras nos períodos de uma e cinco horas. Apenas a partir de um dia em contato com SBF, pode-se verificar uma variação da perda de massa significativamente maior. Os dados da Figura 6.16 mostram que o Mg-CP e a liga AZ31 apresentam comportamento similar de perda de massa com o tempo de imersão, mas não em valores absolutos.

A amostra de Mg-CP apresentou maiores valores destas perdas que a liga AZ31 para todos os tempos de imersão. A variação de perda de massa indica a quantidade total de massa perdida do substrato em imersão em SBF, ou seja, a soma da perda dos produtos de corrosão tanto dissolvidos no SBF como os depositados na superfície dissolvidos na solução de *desmutting*.

Na Figura 6.17 é mostrada para cada tempo de imersão a massa de produtos de corrosão superficiais que foram removidos por *desmutting*, isto é, a diferença entre as massas da amostra após a imersão (antes do *desmutting*) e a sua massa final (pós *desmutting*).

Figura 6.17 – Massa dos produtos de corrosão removidos por *desmutting* em função do tempo de imersão para magnésio comercialmente puro (Mg-CP) e liga AZ31 em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 6.17 é mostrada a queda na variação de massa para a liga AZ31 em relação ao Mg-CP com o tempo de ensaio para o período de cinco e dez dias de ensaio. Os resultados da taxa de corrosão calculados a partir dos valores da variação de massa estão apresentados na Figura 6.18. É possível distinguir o comportamento de perda entre as amostras. Foi verificado que a taxa de corrosão da liga AZ31 foi inferior à do Mg-CP desde os períodos iniciais de imersão até a estabilização no final.

Os dados numéricos dos resultados apresentados por meio de gráficos nas Figuras de 6.16 a 6.18 são apresentados nas Tabelas C.1 a C.3 no Apêndice C. As fotografias das superfícies dos materiais à base de magnésio, bem como os resultados das concentrações de elementos dos seus produtos de corrosão, avaliados pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) são apresentados a seguir com informações sobre efeitos da corrosão e sobre a influência dos elementos presentes na corrosão destes materiais.

Figura 6.18 – Resultados da velocidade ou taxa de corrosão (em milímetros por ano) em função do tempo de imersão para amostras de magnésio comercialmente puro (Mg-CP) e liga de magnésio AZ31 em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

6.2.3.2 Macro e micrografias de MEV das superfícies dos materiais submetidos à corrosão em SBF

As superfícies das amostras expostas à solução SBF foram analisadas visualmente por meio do exame das fotografias macroscópicas e microscópicas.

Na Figura 6.19, são expostas as macrografias das amostras de Mg-CP e da liga AZ31 com uma hora de imersão em SBF. Estas fotografias obtidas logo após a imersão (6.19-a e 6.19-c) mostraram uma camada de produtos de corrosão, provavelmente composta de $Mg(OH)_2$, MgO , e compostos de outros elementos.

Figura 6.19 – Macrografias das amostras de Mg-CP (a e b) e da liga AZ31 (c e d) após imersão por uma hora em SBF, antes (a e c) e depois *desmutting* (b e d).

Fonte: autor da dissertação.

Aparentemente a formação da camada de produtos de corrosão foi prejudicada na amostra da liga AZ31, uma vez que, as extremidades da amostra não estavam cobertas. Convém salientar também que na liga AZ31, o filme apresentou coloração mais escura que na amostra de Mg. Com o *desmutting* (Figuras 6.19-b e 6.19-d) não foram revelados os ataques de corrosão.

Com o objetivo de avaliar a morfologia e a composição dos filmes foram obtidas micrografias eletrônicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) das superfícies de Mg-CP e da liga AZ31 apresentadas nas Figuras 6.20 e 6.21, respectivamente, para o caso da imersão por uma hora em SBF.

Em ambas as amostras foram verificadas regiões não cobertas pelo filme e também, rachaduras devido à fragilidade dessa camada conforme descrito na literatura (WANG et al., 2008; SONG et al., 2009; MITCHEL et al., 2020). A distribuição do filme na superfície foi heterogênea, com regiões cobertas da amostra e outras não. Além disso, na amostra de liga AZ31, foram visualizadas as partículas “brancas”.

Figura 6.20 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de Mg-CP para tempo de imersão de uma hora em SBF, antes do *desmuting*.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.21 – Micrografia obtidas por MEV para amostra de liga AZ31 imersa por uma hora em SBF, antes do *desmuting*.

Fonte: autor da dissertação.

Para obter a composição elementar semiquantitativa do filme foi utilizada a técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. Os picos dos espectros de EDS e com as colorações correspondentes a cada elemento são mostrados nas Figuras 6.22 e 6.23, para as micrografias de Mg-CP e da liga AZ31, respectivamente.

Figura 6.22 – Micrografia eletrônica da amostra de Mg-CP após imersão por uma hora em SBF, antes do *desmutting*, juntamente com o resultado do EDS do local indicado.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.23 – Micrografia eletrônica da amostra de liga AZ31 com imersão de uma hora em SBF, antes do *desmutting*, juntamente com o resultado do EDS do local indicado.

Fonte: autor da dissertação.

Os elementos detectados em maior intensidade no espectro de energias no filme de óxido na amostra de Mg-CP (Figura 6.22) foram: oxigênio (O), fósforo (P), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Já na amostra de liga AZ31 (Figura 6.23), além destes elementos foi detectado alumínio (Al). Quanto à composição de elementos presentes nas partículas “brancas”, foram detectados Al, Mg e Mn.

Conforme já abordado a partir dos resultados da técnica de SVET, há trabalhos que relacionam essas partículas a precipitados de Al-Mn. Estas atuam como cátodos causando o ataque das regiões próximas à elas, como é visto em 6.23-b (PARDO et al., 2008; MERINO et al., 2010; SONG, 2010).

Nas macrografias correspondentes a cinco horas de imersão em SBF, apresentadas na Figura 6.24, pode-se observar que os filmes se propagaram em uma maior área da superfície (6.24-a e 6.24-c) e após o *desmutting*, a amostra de Mg apresentou uma superfície mais irregular e a liga AZ31 mais protegida.

Figura 6.24 – Macrografias das amostras de Mg-CP (a e b) e liga AZ31 (c e d) após imersão de cinco horas em SBF, sendo (a e c) antes e (b e d) depois do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Nas micrografias obtidas por MEV das Figuras 6.25 e 6.26 é possível visualizar as morfologias das superfícies das amostras após ensaio de imersão. Foi possível relacionar ataque corrosivo mais acentuado e a propagação das rachaduras do filme e, as regiões escuras (como “manchas”), devido ao ataque localizado mais severo por baixo do filme.

Nas micrografias eletrônicas obtidas por MEV para amostra de magnésio Mg CP após imersão por cinco horas em SBF (Figura 6.25) pode se verificar que o filme apresentou maior fragilidade com uma alta densidade de rachaduras. Já na liga AZ31 (Figura 6.26) o filme apresentou menos rachaduras sendo visualizadas regiões escuras sob o filme, característicos de pites (ataque localizado).

Figura 6.25 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de Mg-CP após cinco horas de imersão em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.26 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de liga AZ31 após cinco horas de imersão em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Com um dia de imersão, conforme mostra a Figura 6.27, menos regiões claras (relacionadas a ausência do filme) foram evidenciadas nas amostras, principalmente na liga AZ31, que por sua vez, apresentou filme mais escuro. Dessa forma, entende-se que houve maior formação de produtos de corrosão, que pode ser relacionada à alta quantidade de produtos eliminada no *desmutting* para um dia de imersão, conforme Figura 6.27.

Figura 6.27 – Macrografias das amostras de Mg-CP (a e b) e liga AZ31 (c e d) após imersão por um dia em SBF, antes (a e c) e depois do *desmutting* (b e d).

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 6.28, que mostra as micrografias de MEV para amostras de Mg-CP (6.28-a e 6.28-b) e liga AZ31 (6.28-c e 6.28-d) imersas por um dia, permite verificar algumas limitações do filme de óxido. A irregularidade do filme sobre o Mg-CP mostra que com uma maior quantidade (em massa) de camada, a fragilidade foi acentuada e consequentemente também a probabilidade de ocorrência de corrosão. No caso ocorreu maior infiltração da solução de SBF pelas rachaduras. Já na liga AZ31, mesmo com melhor estabilidade do filme, uma maior quantidade de pites foi verificada nas imagens de MEV.

Figura 6.28 – Micrografias de MEV das amostras de Mg-CP (a e b) e da liga AZ31 (c e d) após um dia de imersão em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

As macrografias para o Mg-CP e liga AZ31 indicaram ataque intenso com cinco dias de imersão (vide resultados na Figura 6.29). Antes do *desmutting*, a superfície da amostra de Mg-CP (6.29-a) mostrou irregularidades indicando que uma maior quantidade de produtos de corrosão foram desprendidos da amostra imersa em SBF e não apenas após *desmutting*. Na Figura 6.29-b, o relevo indicou um ataque propagado pelas rachaduras. Por outro lado, na liga AZ31 (6.29-c e 6.29-d), o ataque foi concentrado na extremidade (vide macrografia), indicando ataque local nesta região.

As superfícies atacadas das amostras de Mg-CP e da liga AZ31 durante imersão por cinco dias, podem ser visualizadas nas Figuras 6.30 e 6.31, respectivamente.

Nas micrografias da Figura 6.30 é possível visualizar região onde o filme se desprendeu da amostra de Mg-CP. As composições e respectivas distribuições dos elementos nesta região foram analisadas por EDS e são mostradas na Figura 6.31.

Figura 6.29 – Macrografias das amostras de Mg-CP (a e b) e da liga AZ31 (c e d) após imersão por cinco dias em SBF, antes (a e c) e depois do *desmutting* (b e d).

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.30 – Micrografias obtidas por MEV para a amostra de Mg-CP após imersão por cinco dias em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.31 – Micrografia obtidas por MEV de amostra de Mg-CP após imersão por cinco dias em SBF, antes do *desmutting* (a) com a distribuição de elementos através do EDS da respectiva área (b).

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 6.32 da micrografia da liga AZ31 que ficou imersa por cinco dias em SBF, é possível visualizar uma região corroída da amostra que se desprende, além de uma camada ainda protegendo as demais regiões. Nas demais regiões foi verificada a presença de precipitados sob a camada de produtos de corrosão. Além disso, a composição do precipitado foi analisada e o seu resultado apresentado na Figura 6.33, comprova novamente a presença de alumínio, manganês na partícula, e de magnésio ao seu redor (camada de óxido).

Figura 6.32 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de liga AZ31 após imersão por cinco dias em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.33 – Micrografia obtidas por MEV da amostra de Mg-CP após imersão por uma hora em SBF, antes do *desmutting*, juntamente com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da respectiva área.

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 6.34 são apresentadas as macrografias das amostras de Mg-CP (6.34-a e 6.34-b) e da liga AZ31 (6.34-c e 6.34-d) após imersão por dez dias em SBF. Assim como observado na Figura 6.29, a liga foi atacada na borda. No entanto, com maior avanço ao centro. Já no Mg-CP, além da corrosão que resultou nas “rachaduras”, um ataque com penetração foi visualizado a partir da borda. Esta inicialmente foi preenchida por produtos de corrosão “esbranquiçados”.

Figura 6.34 – Macrografias das amostras de Mg-CP (a e b) e da liga AZ31 (c e d) após imersão por dez dias em SBF, antes (a e c) e depois do *desmutting* (b e d).

Fonte: autor da dissertação.

As micrografias para amostras de Mg-CP e da liga AZ31 antes de *desmutting* são apresentadas nas Figuras 6.35 e 6.36, respectivamente, para tempo de imersão de dez dias em SBF. A morfologia dos produtos de corrosão quebradiços da amostra de Mg-CP e o avanço da propagação da corrosão da liga AZ31 são melhores visualizados nestas micrografias.

Figura 6.35 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de Mg-CP após imersão por dez dias em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 6.36 – Micrografias obtidas por MEV da amostra de liga AZ31 após imersão por dez dias em SBF, antes do *desmutting*.

Fonte: autor da dissertação.

Por fim, na Figura 6.37 são mostradas as macrografias amostras de Mg-CP e AZ31 após imersão por vinte dias em SBF. Para este período de imersão, as amostras apresentaram corrosão mais intensa com penetração mais profunda no Mg-CP e propagação de forma a atravessar a outra face da amostra da liga AZ31.

Figura 6.37 – Macrografias de amostras de Mg-CP (a e b) e liga de magnésio AZ31 (c e d) após imersão por vinte dias em SBF, antes (a e c) e depois do *desmutting* (b e d).

Fonte: autor da dissertação.

Outra característica importante notada é a presença de produtos de corrosão mais esbranquiçados na amostra de Mg-CP. Essa camada foi visualizada nas micrografias obtidas por MEV na Figura 6.38, juntamente com a detecção e distribuição dos elementos presentes por EDS. A composição destes produtos foi a mesma identificada nos ensaios anteriores, porém estes produtos não conseguiram apresentar compactação, quebrando em pedaços na ordem de μm . KUWAHARA et.al (2001) reportaram partículas “brancas” de partículas de hidroxiapatita de magnésio $(\text{Ca}_{0,86}\text{Mg}_{0,34})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ na amostra de Mg-CP. A presença de cloro na análise por EDS foi verificada na região de magnésio. Dessa forma, essas partículas podem também liberar cloreto de magnésio.

Figura 6.38 – Micrografia obtidas por MEV da amostra de Mg-CP após imersão por vinte dias em SBF, antes do *desmutting*, e os resultados de EDS do local indicado.

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 6.39 é proposto um modelo de propagação da corrosão da amostra de Mg-CP em contato com o SBF, conforme resultados deste trabalho. Em a) é mostrada a presença dos íons cloreto no meio (solução de SBF) como também do substrato e o filme de óxido (marcado em vermelho) que é formado instantaneamente. Já em b), sob influência de maior teor dos íons cloreto, o filme é atacado (liberando Mg^{2+} e OH^-) e em c) estas regiões são preenchidas por produtos de corrosão. E por fim, em d) é revelado que mesmo com uma grande quantidade de produtos de corrosão aderidos à superfície, devido a sua não aderência, o substrato metálico é também atingido.

Figura 6.39: Modelo ilustrativo da propagação da corrosão da amostra de Mg-CP em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

Micrografias da amostra de liga AZ31 imersas por um período de vinte dias são apresentadas na Figura 6.40, juntamente com a composição e distribuição de elementos por EDS. Na micrografia 6.40-a, o ataque é melhor visualizado e mostra uma penetração completa, sendo propagada pela quebra do filme e exposição do substrato em 6.40-b.

Figura 6.40 – Micrografias de MEV da amostra de liga AZ31 após imersão de vinte dias em SBF, antes do *desmutting*, juntamente com o EDS do local indicado.

Fonte: autor da dissertação.

Uma explicação para a propagação da corrosão é a dificuldade de formação de camada protetora em perfis irregulares, como mostrado na Figura 6.39. Assim, a corrosão propaga pelas bordas do pite e não somente no interior da amostra. Ainda mais, enquanto não houver um novo pite, a corrosão da liga se propagará mais facilmente no primeiro pite.

Por fim, é proposto o modelo da Figura 6.41 para explicar os mecanismos de corrosão da liga AZ31 em SBF verificado neste estudo. Em a) é mostrado o substrato com o filme de óxido (na presença de precipitados) no meio com íons cloreto. Já em b), acontece um ataque localizado no filme bem como a liberação (assim como na amostra de Mg-CP) de Mg^{2+} e OH^- . A propagação da corrosão é ilustrada em c) onde o ataque se alastra nas extremidades laterais (formando crateras) bem como em d) atingindo a outra face do substrato.

Figura 6.41: Modelo ilustrativo da propagação da corrosão na liga AZ31 imersa em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

6.2.3.3 Análise elementar dos produtos de corrosão dissolvidos na solução de SBF

Os elementos presentes nos produtos de corrosão das soluções de SBF foram determinados pela NAA. Os elementos Co, Fe e Zn foram determinados pela irradiação de longa duração sendo que para obter as concentrações destes elementos provenientes da corrosão da liga foi necessário fazer a correção devida ao “branco” da solução de SBF. No “branco” também foram detectados estes mesmos elementos. Já no caso do Mg, na irradiação de curta, este elemento não foi detectado no branco.

Na Figura 6.42 estão apresentadas, em função do tempo de imersão as concentrações de Fe e Zn provenientes da corrosão da amostra de Mg-CP, ou seja, as quantidades determinadas na solução de SBF após a correção da contribuição destes elementos determinados na solução do branco de SBF. Os resultados individuais das concentrações desses elementos estão apresentados nas Tabelas D.1 do Apêndice D.

As mais altas concentrações de Fe ($0,67 \mu\text{g mL}^{-1}$) e de Zn ($2,15 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram para 1 e 5 dias de imersão, respectivamente. Para os tempos de imersão de uma hora, dez e vinte dias, as concentrações para ambos os elementos foram da ordem de 10 ng mL^{-1} .

Figura 6.42 – Concentrações de elementos zinco e ferro provenientes da corrosão da amostra de Mg-CP e presente em SBF em função do tempo de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Referente aos elementos presentes nos produtos de corrosão da liga de magnésio AZ31 e dissolvidos em SBF, as concentrações de Zn e Co (este último não detectado no substrato) foram determinadas. Estes resultados para diferentes tempos de imersão estão apresentados na Figura 6.43, sendo que os dados numéricos estão na Tabela D.2 do Apêndice D.

Figura 6.43 – Concentrações de elementos zinco e cobalto provenientes da corrosão da amostra de liga de magnésio AZ31 e presentes em SBF em função do tempo de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

As concentrações de Zn proveniente da corrosão da liga e presentes na solução de SBF em função do tempo de imersão apresentaram um comportamento similar à variação das perdas de massa da liga AZ31 da Figura 6.17, com exceção para o período de imersão de dez dias, no qual foi verificada uma redução na concentração do Zn.

O magnésio, no produto de corrosão da solução de SBF, foi determinado pela NAA e seus resultados são apresentados na Figura 6.44 e suas concentrações são da ordem de $\mu\text{g mL}^{-1}$. Quando o Mg não foi detectado o limite de detecção foi determinado. Os valores destes limites são apresentados na Figura 6.44 com a indicação “<” (“menor que”).

Para os resultados de Fe e Zn dos produtos de corrosão na solução SBF para Mg-CP (Figura 6.42) e para os resultados de Co e Zn para a liga AZ31 (Figura 6.43), verifica-se que não houve aumento de concentrações destes elementos com o tempo de imersão. As determinações destes elementos apresentaram dificuldade devido às baixas concentrações nos produtos de corrosão, em geral da mesma ordem de grandeza das concentrações destes elementos no branco de SBF. Além disso, existe a possibilidade da precipitação ou coprecipitação destes elementos em baixas concentrações e estarem presentes nas camadas superficiais das amostras (solução de *desmutting*) e não na solução de SBF.

Figura 6.44 – Concentrações de magnésio provenientes da corrosão da amostra de Mg-CP e liga de magnésio AZ31 presentes em SBF em função do tempo de imersão.

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados de Mg apresentados na Figura 6.43 indicaram aumento da concentração deste elemento com o tempo de imersão e, portanto, pode se afirmar que há uma correlação destes dados com os da perda de massa das amostras a base de Mg apresentada na Figura 6.17.

6.2.3.4 Análise elementar dos produtos de corrosão removidos pelo *desmutting*

Visualmente foi possível verificar uma expressiva quantidade de produtos de corrosão nas superfícies em ambos os materiais (Mg-CP e liga AZ31) e para todos os períodos de imersão estudados neste trabalho. Em vista disso, foram identificados e determinados também os elementos presentes na solução de *desmutting* de ácido crômico utilizado para remoção destes produtos da superfície da amostra.

Com relação à determinação de Al, apesar deste elemento ter sido detectado pelo pico de 1778,99 keV do ^{28}Al , ele não foi quantificado nestes produtos de corrosão devido a interferência de fósforo. Esta interferência é ocasionada devido a medida de ^{28}Al que pode formar tanto de alumínio, por meio da reação $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$, como também do fósforo pela reação $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$. O Si presente na amostra de Mg-CP e na liga AZ31 também pode interferir devido à reação de interferência $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$. Entretanto, as frações mássicas de Si são muito baixas, sendo de 0,033% para Mg-CP (GIARDINO et al.,1992) e $\leq 0,05\%$ para liga AZ31 (ALFA AESAR, 2018) e também os isótopos deste elemento não apresentam

características favoráveis para NAA. No caso do P, foi verificada a presença deste elemento, podendo desta maneira interferir muito na quantificação do Al.

Dentre os elementos presentes nas amostras da solução de *desmutting*, o magnésio é um dos elementos de maior interesse nesta análise por ser o componente com o maior teor. Na Figura 6.45 são apresentadas as concentrações de magnésio presentes na solução de *desmutting* para diferentes tempos de imersão em SBF para amostras de Mg-CP e da liga AZ31. Resultados individuais destas determinações são apresentadas nas Tabelas E1 e E3, do Apêndice E.

Figura 6.45 - Concentrações de magnésio obtidas nas soluções de *desmutting* com ácido crômico para amostras de Mg-CP e liga AZ31 para diferentes tempos de imersão em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

Conforme mostra a Figura 6.45 para amostra de Mg-CP, as concentrações de magnésio aumentaram com o tempo de imersão até dez dias de imersão (alcançando a concentração de 666,8 µg/mL) e, com ocorrência de uma redução para vinte dias de imersão. Esta redução pode ser associada a desprendimento de cloreto de magnésio da camada de fosfato de cálcio na Figura 6.38, uma vez que este elemento é altamente hidrofílico, acarretando em maiores valores de Mg na solução de SBF e não de *desmutting*.

De maneira semelhante, as concentrações de Mg nos produtos de corrosão superficiais da liga AZ31 aumentaram com o tempo até cinco dias de imersão (alcançando

272,3 $\mu\text{g/mL}$). Vale ressaltar que também nos ensaios com Mg-CP, as concentrações de magnésio nos produtos de corrosão foram expressivamente superiores às da liga AZ31, com exceção daquela obtida para cinco dias de imersão que apresentaram valores próximos.

Nas Figuras 6.46 são apresentadas as concentrações de Mn que foram identificadas nos produtos de corrosão superficiais e os resultados individuais destas determinações estão nas Tabelas E2 e E4 do Apêndice E. Mesmo em concentrações baixas, a variação de manganês na solução de *desmutting* também foi significativa. Resultados de concentração de Mn mais elevados foram obtidos para dez dias de imersão para a amostra de Mg-CP e de vinte dias para a liga AZ31 com valores de 0,99 e 2,95 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

Figura 6.46 – Concentrações de manganês nas soluções de *desmutting* de ácido crômico para amostras de Mg-CP e liga AZ31 em função do tempo de imersão em SBF.

Fonte: autor da dissertação.

No caso da liga AZ31, pode-se dizer que a massa total de produtos de corrosão superficiais é diretamente proporcional à quantidade de Mn do precipitado. Considerando as características catódicas destas partículas, o ataque localizado é promovido principalmente devido a esta presença.

6.3 Resultados do ensaio de citotoxicidade da liga de magnésio AZ31

A leitura da densidade óptica dos poços da microplaca é o ponto de partida da determinação quantitativa da viabilidade celular por meio do corante incorporado pelas células saudáveis. A análise qualitativa para a verificação da incorporação do vermelho neutro nas células foi realizada por meio da visualização das células em um microscópio óptico invertido. A incorporação do vermelho neutro nas células de controle e no extrato da liga AZ31 pode ser vista na Figura 6.47, onde são mostradas as fotografias obtidas no microscópio das células controle (a) e das células em contato com o extrato da amostra de liga AZ31 (b). Observando estas duas micrografias, a diferença na densidade de células pode ser considerada nula pela imagem.

Figura 6.47 - Micrografias das células nos poços de controle (a) e no extrato de liga AZ31 (b), presentes nas microplacas.

Fonte: autor da dissertação.

Com a leitura das densidades ópticas obtidas pelo espectrômetro, foram calculadas as porcentagens de viabilidade celular considerando os valores obtidos nos controles de células como sendo igual a 100%. Na Tabela 6.7 estão estes valores de viabilidade celular tanto das duas amostras de liga AZ31 como dos controles negativo e positivo.

Os resultados da viabilidade celular em função da concentração do extrato são lançados em gráfico, obtendo-se as curvas de viabilidade celular dos controles e das amostras, para obtenção do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) que é a concentração do extrato que lesa ou provoca a morte de 50% da população celular, no ensaio.

Tabela 6.7: Valores da viabilidade celular obtidos no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

Extrato (%)	% Viabilidade Celular $\pm$ DP			
	Controle negativo	Controle positivo	Amostra 1 AZ31	Amostra 2 AZ31
100	95 $\pm$ 5	3 $\pm$ 5	114 $\pm$ 5	109 $\pm$ 14
50	98 $\pm$ 16	103 $\pm$ 3	106 $\pm$ 4	106 $\pm$ 1
25	111 $\pm$ 11	100 $\pm$ 10	87 $\pm$ 2	100 $\pm$ 3
12,5	100 $\pm$ 10	108 $\pm$ 2	87 $\pm$ 1	100 $\pm$ 4
6,25	92 $\pm$ 5	113 $\pm$ 9	84 $\pm$ 3	93 $\pm$ 5

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 6.48 estão os resultados do ensaio de citotoxicidade *in vitro* para duas amostras da liga AZ31 e para controles positivo e negativo.

Nas curvas de viabilidade celular apresentadas no gráfico da Figura 6.48, todas as amostras com curvas acima da linha de 50% de viabilidade (linha do IC_{50%}) são consideradas não citotóxicas, como pode ser observada para a curva do controle negativo. Já as curvas que cruzam a linha de IC_{50%} são consideradas citotóxicas, como a curva do controle positivo.

Pelo gráfico da Figura 6.48, pode se verificar que as amostras da liga AZ31 não apresentaram tendência a provocar efeitos citotóxicos nas células deste ensaio, isto porque as curvas de viabilidade celular ficaram acima do índice de citotoxicidade IC_{50%}. Somente o controle positivo mostrou citotoxicidade apresentando IC_{50%} de 3 $\pm$ 5 %.

Os resultados do ensaio de citotoxicidade indicam que mesmo com a presença de elementos de liga como alumínio e manganês, as amostras de liga de magnésio AZ31 não apresentaram citotoxicidade. Este resultado mostrou que a presença destes elementos não danificou as células. Contudo, convém salientar que, o ensaio de citotoxicidade é um dos primeiros a ser considerado para um estudo da biocompatibilidade.

Figura 6.48 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade da liga AZ31 pelo método de incorporação do vermelho neutro.

Fonte: autor da dissertação.

7 CONCLUSÕES

Os resultados na análise por ativação com nêutrons (NAA) dos materiais de referência certificados (MRCs) de ligas metálicas mostraram que os procedimentos aplicados para estas análises foram adequados, permitindo a aplicação desta técnica para análise de amostras de magnésio comercialmente puro e da liga de magnésio AZ31. Os resultados dos MRCs apresentaram boa precisão, exatidão e valores de $|\text{Índice-Z}| \leq 2$, indicando que os dados estão dentro das faixas dos valores certificados ao nível de confiança de 95 %. Desta maneira a contribuição dos resultados de MRCs foi o estabelecimento de condições apropriados para a obtenção de resultados confiáveis.

As análises dos materiais a base de magnésio realizadas em réplicas indicaram boa precisão para a maioria dos elementos determinados. Os dados menos precisos foram determinados para elementos presentes em baixos teores.

Os resultados da amostra de Mg-CP por NAA indicaram em uma boa concordância com resultados por espectrometria de fluorescência de raios X e da literatura. As impurezas de elementos determinados por NAA da amostra de Mg-CP foram As, Cd, Co, Cr, Fe, In, La, Mn, Mo, Na, Sb, V, W e Zn em teores menores que 0,5 %. Pela técnica de WD XRFS foi determinado S que não foi possível pela NAA.

Os resultados da NAA da liga AZ31 mostraram que ela contém as frações mássicas de Al, Mn e Zn dentro das faixas apresentadas na especificação do material. Foram também quantificados na liga AZ31 os elementos As, La, Na e Sb, cuja presença não está informada na especificação do material. O uso da WD XRFS permitiu a determinação de Ni e S que não foram possíveis por NAA.

Os resultados das determinações de elementos nestes materiais a base de magnésio foram importantes para avaliar as suas impurezas assim como para verificar se os elementos da liga estão dentro da especificação. Os elementos destes materiais dependendo dos seus teores podem ser tóxicos bem como afetar no comportamento da corrosão.

Os resultados dos diversos ensaios de corrosão revelaram alta reatividade e ataque nos materiais de magnésio, os quais foram avaliados por pH, corrente elétrica, perda de massa, visualização macro e microscópicas das superfícies das amostras e, análise elementar dos produtos de corrosão superficiais e dos dissolvidos na solução de fluido corpóreo simulado (SBF).

Os resultados da avaliação da corrosão pela variação de pH local e global permitiram verificar que, dentre as três soluções utilizadas para simular o fluido corpóreo (NaCl 0,90 %, PBS e SBF), a solução de NaCl foi a mais agressiva, devido a sua maior concentração de cloreto, seguida da solução de SBF e PBS.

No monitoramento da corrosão da liga AZ31 por mapa de pH local em solução de NaCl pela técnica de varredura de íon seletivo (SIET), as micrografias ópticas indicaram áreas com microfilamentos, que por sua vez, foram acompanhadas por registros de regiões catódicas (aumento de pH) correspondentes as bolhas de H₂. No caso dos mapas de corrente elétrica pela técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET), os picos anódicos acompanharam a formação de novos microfilamentos que foram formados próximos às regiões com partículas de Al-Mn.

Com relação à perda de massa devido à corrosão em SBF estas perdas variaram proporcionalmente com o aumento do tempo de imersão. Entretanto, a amostra de Mg-CP apresentou perdas de massa superiores às da liga AZ31. Referente à taxa ou velocidade de corrosão, os maiores valores foram verificados para os menores tempos de imersão e a estabilidade da corrosão foi verificada a partir de cinco dias e esse mesmo comportamento foi verificado por WEN et al. (2009).

A caracterização macro e micrográfica por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para as amostras imersas em SBF indicaram a formação de uma camada protetora complexa de hidróxido de magnésio com fosfato de cálcio e de alumínio em sua composição. Este filme apresentou maior fragilidade na amostra de Mg-CP, apresentando rachaduras. Apesar de na liga AZ31 esta camada apresentar maior estabilidade, foram verificados ataques localizados por baixo do filme devido à formação de precipitados de Al-Mn devido seu caráter catódico em relação à matriz de magnésio.

Na caracterização de elementos nos produtos de corrosão dissolvidos na solução de SBF foi verificado que as quantidades de Mg liberadas foram diretamente proporcionais aos tempos de imersão. Os elementos Co, Fe e Zn também foram determinados nos produtos de corrosão imersos em SBF, mas esta proporcionalidade com o tempo de imersão não pôde ser avaliada devido aos seus baixos teores que dificultaram sua quantificação.

Os resultados dos produtos de corrosão (isto é, da solução de *desmutting*) indicaram que as concentrações de Mg obtidas para diferentes tempos de imersão apresentaram comportamento semelhante da variação de massa das ligas removidas pelo *desmutting* da liga AZ31 e em Mg-CP. As concentrações de manganês (presentes em precipitados) também acompanharam a variação das massas dos produtos de corrosão.

Com relação à toxicidade da liga AZ31 pôde se concluir que se trata de uma liga não tóxica conforme avaliado pelo ensaio de citotoxicidade *in vitro*, apesar de sua composição elementar indicar a presença de Al como elemento de liga e outros elementos, como As, Mn e Sb como impurezas determinados nesta pesquisa.

O precipitado de Al-Mn indica ser o principal causador da corrosão na liga AZ31 anterior à cura celular, sendo um fator limitante da aplicação desta liga. Entretanto é necessário realizar mais estudos para avaliar uma possível aumento da velocidade de corrosão para aplicação como material implantável degradável.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a possibilidade de quantificação de Al nos produtos de corrosão por outra técnica analítica, tendo em vista que pela NAA não foi quantificado devido ao problema de interferências na análise.
- Analisar os produtos de corrosão das demais soluções corpóreas simuladas (NaCl 0,90 % e PBS) assim como realizar ensaios de imersão para tempos mais longos.
- Verificar a possibilidade de revestimentos à base de fosfato de cálcio ou polímeros, como métodos efetivos encontrados na literatura para reduzir e controlar a degradação das ligas de magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAT BIOQUEST. *Phosphate buffered saline preparation*, s.d. Disponível em: <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/pbs-phosphate-buffered-saline>. Acesso em set. 2020.
- ABRACO. Associação Brasileira de Corrosão. *Corrosão – Uma abordagem geral*. s. d. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria%20-%20Corrosao.pdf>. Acesso em: jun. 2020.
- ABRAMS, J.; TELFORD, W. G.; ROLLINS, L. *Cell death: Discriminating between apoptosis, necrosis and autophagy*, s.d. Disponível em: <https://www.ddw-online.com/drug-discovery/p274231-cell-death:-discriminating-between-apoptosisnecrosis-&-autophagy.html>. Acesso em mai 2020.
- ACHARYA, R.; KOLAY, S.; REDDY, A. V. R. Determination of nickel in finished product alloys by instrumental neutron activation analysis and spectrophotometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 294, n. 2, p. 309-313, 2012.
- ADEKANMBI, I.; MOSHER, C. Z.; LU, H. H.; RIEHLE, M.; KUBBA, H.; TANNER, K. E. Mechanical behavior of biodegradable AZ31 magnesium alloy after long term in vitro degradation. *Materials Science and Engineering*, v. 77, p. 1135-1144, 2017.
- AGARWAL, S.; CURTIN, J.; DUFFY, B.; JAISWAL, S. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: a review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering*, v. 68, p. 948-963, 2016.
- AHMAD, Z. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Oxonia, Reino Unido, Butterworth-Heinemann, 2006. Chapter: Types of corrosion: materials and environments. p. 120-270.
- ALFA AESAR. Thermo Fisher Scientific. 44009 Magnesium aluminum zinc foil, 1mm (0,04in) thick. MDL: MFCD01074901. Certificado de análise. Disponível em: <https://www.alfa.com/pt/catalog/044009/>. Acesso em jun.2018.
- ALVAREZ-LOPEZ, M.; PEREDA, M. D.; VALLE, J.; FERNANDEZ-LORENZO, M.; GARCIA-ALONSO, M.; RUANO, O.; ESCUDERO, M. L. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 5, p. 1763-1771, 2010.
- AMETEK, *VS-SVET Scanning vibrating electrode technique*, s.d. Disponível em: <https://www.ameteksi.com/products/scanningelectrochemicalsystems/svet-scanning-vibrating-electrode-technique>. Acesso em: 29 maio 2020.
- ANGELATONI. *What is corrosion and why do you need corrosion test?* s.d. Disponível em: <https://acs.angelantoni.com/en/resources/corrosion-testing>. Acesso em: 27 mai. 2020.
- ANIARA. *Sodium chloride reagent (NaCl)*, Uppsala, 2010. Disponível em: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/EB0334B.pdf>. Acesso em: nov 2020.

ANTONIALLI, A.Í.S. *Efeito da geometria e da rigidez do projeto da prótese de quadril no estímulo ao remodelamento ósseo*. 2013. 108 p. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

ANUSHRAVA. *Angioplasty and stents: Is it worth undergoing for?*. s.d. Disponível em: <https://anushrava.wordpress.com/2015/08/10/angioplasty-and-stents-is-it-worth-undergoing-for/>. Acesso em: 31 mai. 2020.

ARIFIN, A.; SULONG, A.B.; MUHAMAD, N.; SYARIF, J.; RAMLI, M.I. Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review. *Materials and Design*, v. 55, pp. 165–175, 2014.

ARL 9900 INTELLIPOWER Series User Manual by Thermo Fisher Scientific, 2007. Disponível em <<https://fdocuments.in/reader/full/user-manual-xrf-9900>>. Acesso em out. 2021.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Metals tests and analytical procedures: Corrosion*. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken, USA: 2004. (ASTM G31-72).

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practice for codification of certain nonferrous metals and alloys, cast and wrought*. ASTM International, West Conshohocken, USA, 2005. (ASTM B275-05).

ATRENS, A.; DIETZEL, W. The negative difference effect and unipositive Mg⁺. *Advanced Engineering Materials*, v. 9, p. 292-297, 2007.

BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; KARAVAI, O. V.; FERREIRA, M. G. S. Review—on the application of the scanning vibrating electrode technique (SVET) to corrosion research. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 164, n. 14, p. 973-990, 2017.

BECK, J. N.; LAMBERTY, C. M. Thermal neutron activation analysis - an important analytical tool. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 37, n. 1, p. 19-55, 2002.

BIOSINTESIS. *Biocompatibilidade*. s.d. Disponível em: <http://biosintesis.com.br/estudos-biologicos/biocompatibilidade/>. Acesso em: 06 jun. 2020.

BUGARIN, A.F.S. *Estudo da resistência à corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 e 7475-T651 soldadas por fricção e mistura (FSW)*. 2017. 119p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BURKE, P.; KIPOUROS, G. J. Development of magnesium powder metallurgy AZ31 alloy using commercially available powders. *High Temperature Materials and Processes*, v. 30, p. 51-61, 2011.

CAIN, T.; BLAND, L.G; BIRBILIS, N.; SCULLY, J. R. A compilation of corrosion Potentials for magnesium alloys. *Corrosion Science*, v. 70, p. 1043-1051, 2014.

CALDEIRA, J. P. E. *Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria automóvel*. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

CALLISTER JUNIOR W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro, RJ, Livros Técnicos Científicos (LTC), 8ª Edição, 2012.

CARNONARI, M. J.; ROGERO, S. O.; LENHARO, A.; PUGLIESSA, L. A. Ensaio de citotoxicidade de implantes de superfície lisa e quimicamente ativada da SIN. *Innovations Journals*, v. 19, p. 5-9, 2014.

CHAGNON, M; GUY, L; JACKSON, N. Evaluation of magnesium-based medical devices in preclinical studies: challenges and points to consider. *Toxicologic Pathology*, v.47, n.3, p. 390-400, 2019.

CHAYA, A; YOSHIZAWA, S; VERDELIS, K; MYERS, N; COSTELLO, B. J.; CHOU, D.; PAL, S.; MAITI, S.; KUMTA, P.N.; SFEIR, C. In vivo study of magnesium plate and screw degradation and bone fracture healing. *Acta Biomaterialia*, v. 18, p. 262-269, 2015.

CHEN, S.; WU, M.; TSAI, S J. Determination of silicon in nickel-based alloys using electrothermal atomic absorption spectrometry with longitudinal Zeeman-effect background correction and zinc oxide pretreatment. *Analytica Chimica Acta*, v. 435, n. 2, p. 357-366, 2001.

CINCU, E.; MANEA, I.; MANU, V.; BARBOS, D.; SIMA, O.; GUSTAVSSON, I.; VERMAERCKE, P.; VAJDA, N.; MOLNAR, Zs.; POLKOWSKA-MOTRENKO, H. Comparative performance of INAA and other spectroscopy techniques in the elemental analysis of stainless steel materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 274, n. 1, p. 199-205, 2007.

CUI, Z.; GE, F.; LIN, Y.; WANG, L.; LEI, L.; TIAN, H.; YU, M.; WANG, X. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate. *Electrochimica Acta*, v. 278, p. 421-437, 2018.

CURRIE L.A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature. *Analytica Chimica Acta*, v.391, p.127-134, 1999.

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. *Phosphate buffer solution: summary*. Silver Spring, 2016. Disponível em: https://www.accessdata.fda.gov/cdrh_docs/pdf16/K160863.pdf. Acesso em: 18 nov 2020.

DIAS, M. S.; KOSKINAS, M. F. *Medidas de fluxo de nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos no reator IEA-R1, pela técnica de ativação de folhas*. s.d. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/24/072/24072700.pdf. s.d. Acesso em: 05 jun. 2020.

DING, W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. *Regenerative Biomaterials*, v.3, p. 79-86, 2016.

DUQUETTE, D.J. Corrosion fatigue - an overview. In: BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; IISCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S.; VEYSSIÈRE, P. (Ed) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001. p. 1-7.

EHMANN, W.D. *Radiochemistry and nuclear methods of analysis*. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc. 1991. Cap. 9, nuclear activation analysis. p.255-258.

ESMAILY, M.; SVENSSON, J.E; FAJARDO, S.; BIRBILIS, N.; FRANKEL, G.S.; VIRTANEN, S.; ARRABAL, R.; THOMAS, S.; JOHANSSON, L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, v. 89, p. 92-193, 2017.

FERREIRA JUNIOR, F. A. *Medida da secção de choque térmica e da integral de ressonância da reação $^{41}\text{K}(n,\gamma)^{42}\text{K}$* . 2008. 95p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors. *Journal of the Electrochemical Society*, v.145, p.2186-2198, 1998.

FRIEDLANDER, G.; FRIEDLANDER, F. G.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and radiochemistry*. New York, USA. John Wiley & Sons. Inc. 1964.

FUE, S.; GAO, H.; CHEN, G; GAO, L., CHEN, X. Deterioration of mechanical properties for pre-corroded AZ31 sheet in simulated physiological environment. *Materials Science and Engineering*. v. 593, p. 153-162, 2014.

G2MT LABORATORIES. *The importance of corrosion testing*. s.d. Disponível em: <https://www.g2mtlabs.com/2014/11/importance-corrosion-testing/>. Acesso em: 25 mai. 2020.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC. 373 p., 1996, Cap 5 Formas de corrosão. p. 39-45.

GHALI, E.; DIETZEL, W.; KAINER, K. General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 13, n. 1, p. 7-23, 2004.

GIACOMO, G. Editorial commentary: latarjet mechanics and biology. *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic and Related Surgery*, v. 36, n. 3, p. 696-700, 2020.

GIARDINO, A.; BERGAMASCHI, V.; ORSINI, R.; SEO, E; JULIO JR, O.; NEVES, M.; MUCSI, C.; ANDRADE, A. *Projeto zircônio IPEN-CNEN/SP*. 1992.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 66, n. 3-4, p. 193-241, 2011.

GU, X. N.; LI, N.; ZHENG, Y. F.; RUAN, L. In vitro degradation performance and biological response of a Mg-Zn-Zr alloy. *Materials Science and Engineering*, v. 176, 1778-1784, 2011.

GU, X.; LI, S.; LI, X.; FAN, Y. Magnesium based degradable biomaterials: a review. *Frontiers of Materials Science*, v. 8, n. 3, p. 200-218, 2014.

GUBAUA, J.E. *Análise numérica da influência da rigidez de próteses femorais no processo de remodelação óssea associado à técnica cirúrgica de artroplastia total de quadril*. 2016. 163 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HALLAB, N. J.; JACOBS, J. J. Orthopedic implant fretting corrosion. *Corrosion Reviews*, v. 21, p. 183-214, 2003.

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. *Imaging and radioanalytical techniques in interdisciplinary research - Fundamentals and cutting edge applications*. Ed. KHARFI, F-: Intech, 2013. Cap. 6. p. 141-178.

HAMMAD, E. A. M. *Elemental investigation of (Al-Cu) alloys and some geological samples using neutron activation and XRF analysis techniques*. 2012. 86 p. Thesis (PhD in Physics), Minufiya University, Al Minufya.

HARANDI, S.E.; RAMAN, R. K. S. Corrosion fatigue of a magnesium alloy under appropriate human physiological conditions for bio-implant applications. *Engineering Fracture Mechanics*, v.186, p.134-142, 2017.

HELMUS, M.N.; TWEDEN, K. *Encyclopedic handbook of biomaterials*, New York, Marcel Dekker. Part A – Materials Selection for medical devices. p. 27-45, 1995.

HEYDORN, K. Radiochemical neutron activation analysis. *Encyclopedia of analytical chemistry*, p. 1-21, 2006.

HOU, X.; WANG, K.; CHAI, C. Epithermal neutron activation analysis and its application in the Miniature Neutron Source Reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, v. 210, n. 1, p. 137-148, 1996.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. TEC DOC 564, Vienna, 1990.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY. AGENCY. *Neutron activation analysis*. Disponível em: <https://www.iaea.org/topics/neutron-activation-analysis>. s.d. Acesso em: 29 mai 2020.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological evaluation of medical devices*. Genebra, Switzerland, ISO Publisher, 2019a.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological evaluation of medical devices*. Evaluation and testing within a risk management process. Genebra, Switzerland, ISO Publisher, 2019b. (ISO 10993-1).

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological evaluation of medical devices*. Tests for in vitro cytotoxicity. Genebra, Switzerland, ISO Publisher, 2019c. (ISO 10993-5).

JADHAV, N.; GELLING, V. J. Review: The use of localized electrochemical techniques for corrosion studies. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 11, p. 3461-3476, 2019.

JAIN, M. R.; BANDYOPADHYAY, D.; SUNDAR, R. Scientific and regulatory considerations in the development of in vitro techniques for toxicology. *In Vitro Toxicology*, p. 165-185, 2018.

JIANG, D.; DAI, Y.; ZHANG, Y.; YAN, Y.; MA, J.; LI, D.; YU, K. Effects of heat treatment on microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and cytotoxicity of ZM21

magnesium alloy as biomaterials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, n. 1, p. 33-43, 2018.

JO, J. H.; KANG, B. G.; SHIN, K. S.; KIM, H. E.; HAHN, B. D.; PARK, D. S.; KOH, Y. H. Hydroxyapatite coating on magnesium with MgF_2 interlayer for enhanced corrosion resistance and biocompatibility. *Journal of Materials Science*, v. 22, p. 2437-2447, 2011.

KARAVAI, O. V.; BASTOS, A. C.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TARYBA, M. G.; LAMAKA, S. V.; FERREIRA, M. G. S. Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 5401-5406, 2010.

KAYA, M.P.; KAINER, A. K. *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. -: Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing, 2013.

KHALIFEH, A. Stress corrosion cracking damages. *Failure analysis*, p. 1-18, 2019. In HUANG, Z.; HEMEDA S. [Eds] DOI: 10.5772/intechopen.80826. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/failure-analysis/stress-corrosion-cracking-damages>. Acesso em: jan. 2021.

KIM, H.; KIM, J.; LEE, S.; BYEON, J. Evaluation of pitting corrosion mechanism of AZ31 magnesium alloy by monitoring acoustic emission. *Materials Transactions*, v. 58, n. 1, p. 123-126, 2017.

KIRKLAND, N.; BIRBILIS, N.; STAIGER, M. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 3, p. 925-936, 2012.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, p. 2907-2915, 2006.

KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. *Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory: a practical approach*. Florida: CRC Press, 2009.

KUMAR, A.; KUMAR, S.; MUKHOPADHYAY, N. Introduction to magnesium alloy processing technology and development of low-cost stir casting process for magnesium alloy and its composites. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 6, n. 3, p. 245-254, 2018.

KUWAHARA, H.; AL-ABDULLAT, Y.; MAZAKI, N.; TSUTSUMI, S.; AIZAWA, T. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersion in Hanks solution. *Materials Transactions*, v. 42, p. 1317-1321, 2001.

LAMAKA, S. V.; KARAVAIA, O. V.; BASTOSA, A. C.; ZHELUDKEVISH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Monitoring local spatial distribution of Mg^{2+} , pH and ionic currents. *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 259-262, 2008.

LANDOLT, D.; MISCHLER, D. L. *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Cambridge, Reino Unido, Woodhead, 2011.

LI, X; LIU, X; WU, S; YEUNG, K.W.K, ZHENG, Y; CHU, P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: from bulk to surface. *Acta Biomaterialia*, v.45, p. 2-30, 2016.

LI, Y; WANG, L; CHEN, S; YU, D; SUN, W; XIN, S. Biodegradable magnesium alloy stents as a treatment for vein graft restenosis. *Yonsei Medical Journal*, v. 60, n. 5, p. 429-439, 2019.

LIMA, N. P. *Validação do método de análise por ativação com nêutrons para a determinação de urânio em amostras ambientais*. 2018. 127p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

LIN, B.; ZHONG, M.; ZHENG, C.; CAO, L.; WANG, D.; WANG, L.; LIANG, J.; CAO, B. Preparation and characterization of dopamine-induced biomimetic hydroxyapatite coatings on the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 281, p. 82-88, 2015.

LOPES, M. F. V. S. *Biocompatibilidade de dispositivos médicos*. 2017, 54p. Dissertação (Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade de Lisboa, Lisboa. Disponível em: https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/36067/1/MICF_Marcia_Lopes.pdf. Acesso em 16 jun. 2020.

LUNDER, O.; LEIN, J. E.; HESJEVIK, S. M.; AUNE, T. K.; NISANCIOGLU, K. Corrosion morphologies on magnesium alloy AZ91. *Werkstoffe und Korrosion*, v. 45, p. 331-340, 1994.

MAIDANA, N. L. *Medida de secções de choque para reações de captura de nêutrons no ^{57}Co , ^{137}Cs e ^{241}Am considerando a formação de estados isoméricos*. 2000. 188 p. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Centro do Reator de Pesquisa, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MANIVASAGAM, G; DHINASEKARAN, D; RAJAMANICKAM, A. Biomedical implants: corrosion and its prevention - a review, *Recent Patents on Corrosion Science*, v. 2, n. 1, p. 40-54, 2010.

MARKETS AND MARKETS. *Biomaterials market by type of materials (metallic, ceramic, polymers, natural) and by application (cardiovascular, orthopedic, dental, plastic, surgery, wound healing, neurological disorders, tissue engineering, ophthalmology)*. Global forecast to 2024. s.d. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterials-393.html>. Acesso em fev. 2020.

MAYO CLINIC. *Coronary angioplasty and stents*. 2019. Disponível em: <https://www.mayoclinic.org/tests-procedures/coronary-angioplasty/about/pac-20384761>. Acesso em: 31 mai. 2020.

MERINO, M.C.; PARDO, A.; ARRABAL, R.; MERINO, S.; CASAJÚS, P.; MOHEDANO, M. Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in salt fog. *Corrosion Science*, v. 52, p. 1696, 2010.

MITCHELL, J.; CROW, N.; NIETO, A. Effect of surface roughness on pitting corrosion of AZ31 Mg alloy, *Metals*, v. 10, p. 1-12, 2020.

MOCHIZUKI, A.; YAHATA, C.; TAKAI, H. Cytocompatibility of magnesium and AZ31 alloy with three types of cell lines using a direct in vitro method. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 27, p. 145, 2016.

MOON, J. H.; NI, B. F.; THERESIA, R. M.; SALIM, N. A. Abd.; ARPORN, B.; VU, C. D.. Analysis of consumed fish species by neutron activation analysis in six Asian countries. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 303, n. 2, p. 1447-1452, 2014.

MORA, N.D. *Apostila de materiais elétricos*. Foz do Iguaçu: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010. Cap. 9 Deterioração de Materiais, p. 19.

MORCILLO, E. M.; VELEVA, L. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in diferente physiological media: effect of surface layer stability on electrochemical behaviour. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 8, p. 7-12, 2020.

MORCILLO, E. M.; VELEVA, L.; WIPF, D. O. Initial electrochemical activity of magnesium alloy AZ31 surface exposed to simulated body fluid by scanning electrochemical microscopy. *Biomedical: Journal of Scientific and Technical Research*, v. 13, p. 9851-9856, 2019.

MOREIRA, E. G. *Aplicação da análise por ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos*. 2002. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

NACE INTERNATIONAL. *Galvanic corrosion*. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/galvanic-corrosion>. s.d a. Acesso em: mai. 2020.

NACE INTERNATIONAL. *Pitting corrosion*. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/pitting-corrosion>. s.d b. Acesso em: mai. 2020.

NACE INTERNATIONAL. *Stress corrosion cracking (SCC)*. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-3/stress-corrosion-cracking>. s.d c. Acesso em: mai. 2020.

NACE INTERNATIONAL. *Corrosion fatigue*. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-3/corrosion-fatigue>. s.d d. Acesso em: mai. 2020.

NAMAS. NATIONAL MEASUREMENTS ACCREDITATION SERVICE. NIS 3003. 8ª Edição. 1995.

NHLBI. NATIONAL HEART, LUNG AND BLOOD INSTITUTE. *Atherosclerosis*. s.d. Disponível em: <https://www.nhlbi.nih.gov/health-topics/espanol/atherosclerosis>. Acesso em: 31 mai. 2020.

NIBIB. NATIONAL INSTITUTE OF BIOMEDICAL IMAGING AND BIOENGINEERING. *Biomaterials fact sheet*. Bethesda, 2019. Disponível em: <<https://www.nibib.nih.gov/sites/default/files/Biomat%20Fact%20Sheet.pdf>>. Acesso em 17 fev. 2020.

NICHOLSON, J. W. *The chemistry of medical and dental materials*. 2nd Edition Cambridge, United Kingdom, 2002. Chapter: Biological interactions with materials. p. 242.

NIH, National Institute of Health. Magnesium: Fact sheet for health professionals. 2020. Disponível em: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>. Acesso em 17 mai. 2020.

NIST. National Institute of Standards and Technology. *Certificate of analysis. Standard reference material 1400 bone ash*. p.1-3. 1992.

NIST. National Institute of Standards and Technology. *Certificate of analysis. Standard reference material 58a ferrosilicon*. p 1-4. 2009.

NIST. National Institute of Standards and Technology. *Certificate of analysis. Standard reference material 363 chromium vanadium modified*. p 1-3. 2012.

NIST. National Institute of Standards and Technology. *Instrumental neutron activation analysis (INAA)*. 2019. Disponível em: <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/instrumental-neutron-activation-analysis-inaa>. Acesso em: 29 mai. 2020.

NOYORI, A; SAIKI, M; ZAHN, G S. Aluminum determination by instrumental neutron activation analysis in tree barks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 314, n. 2, p. 935-940, 2017.

OLIVEIRA, K. S. *Seção de choque e taxa de reação*, 2011. Disponível em: <<http://astro.if.ufrgs.br/evol/node39.htm>>. Acesso em: 05 jun. 2020.

OMIDI, M.; FATEHINYA, A.; FARAHANI, M.; AKBARI, Z.; SHAHMORADI, S.; YAZDIAN, F.; TAHRIRI, M.; MOHARAMZADEH, K.; TAYEBI, L.; VASHAEE, D. Characterization of biomaterials. *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, v.1 p. 97-115, 2017.

PACIFIC BIOLABS. *Biocompatibility test methods*. s.d. Disponível em: <https://pacificbiolabs.com/biocompatibility-test-methods>. Acesso em: 31 mai. 2020.

PAN, F.; YANG, M.; CHEN, X. A review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 32, n. 12, p. 1211-1221, 2016.

PARDO, A.; MERINO, M.C; COY, A.E; ARRABAL, R; VIEJO, F.; MATYKINA, E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminum alloys in 3.5% wt. NaCl. *Corrosion Science*, v. 50, p.823-834, 2007.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; FELIÚ JR, S. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta*, v. 53, p.7890, 2008.

PARK, J.; LAKES, R S. *Biomaterials. An introduction*, 3rd edition, New York, Spring Science, 2007.

PEREIRA, J. N. *Criação de uma biblioteca universal de seções de choque a partir do banco de dados nucleares da Agência Internacional de Energia Atômica*. 2013. 59 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Nuclear, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

PERRAULT, G. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 51, n. 1, p. 107-119, 1974.

PETTY, R. L.; DAVIDSON, A. W.; KLEINBERG, J. The anodic oxidation of magnesium metal: evidence for the existence of unipositive magnesium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 76, p. 363-366, 1954.

PIERINI, G.; FINI, M.; GIAVARESI, G.; DALLARI, S.; BRUNO, M. Brayda; ROCCA, M.; ALDINI, N. Nicoli; GIARDINO, R. Atomic absorption spectrophotometry (AAS) for the evaluation of metallosis in prostheses and artificial organs: a new approach. *The International Journal of Artificial Organs*, v. 22, n. 7, p. 522-527, 1999.

PIRES, A R.; BIERHALZ, A C K.; MORAES, A M. Biomaterials: types, applications, and market. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PITHON, M. M.; SANTOS, R. L.; RUELLAS, A. C. O.; FIDALGO, T. K. S.; ROMANOS, M. T. V.; MENDES, G. S. Citotoxicidade in vitro de elásticos ortodônticos: comparação entre duas metodologias. *Revista Saúde*, v.4, p. 19-26, 2008.

POGORIELOV, M.; HUSAK, E.; SOLODIVNIK, A.; ZHDANOV, S. Magnesium-based biodegradable alloys: degradation, application, and alloying elements. *Interventional Medicine and Applied Science*, v. 9, n. 1, p. 27-38, 2017.

RADHA, R.; SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 5, n. 3, p. 286-312, 2017.

RAMAN, R. K. S.; HARANDI, S. E. Resistance of magnesium alloys to corrosion fatigue for biodegradable implant applications: current status and challenges. *Materials*, v. 10, n. 11, p. 1316-1327, 2017.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, 2nd edition. Cambridge, Massachusetts, EUA. Elsevier Academic Press, 2004.

ROGERO, S.O; LUGÃO. A. B; IKEDA, T.I; CRUZ, A. S. Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials Research*, v.6, n.3, p. 317-320, 2003.

SAIKI, M.; ROGERO, S. O.; COSTA, I.; CORREA, O. V.; HIGA, O. Z. Neutron activation analysis of corrosion products from gold coated ear piercing studs. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 55, n. 5-6, p. 753-756, 1999.

SAIKI, M.; ROGERO, S. O.; COSTA, I.; CORREA, O. V.; HIGA, O. Z. Characterization of ear piercing studs and their corrosion products by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, n. 1, p. 133-136, 2001.

SANDIM, H. *Introdução à engenharia de materiais*. s.d. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/984972/LOM3018/IEM-Aula3.pdf>. Acesso em: 14 mai. 2020.

SASSO, G. R. S.; SIMÕES, R. S.; FLORENCIO-SILVA, R. Estímulo mecânico e formação óssea – Como o exercício físico estimula a formação do osso? *Atualidades Médicas*, v. 1, p. 20-24, 2018.

SAW, B.A. *Corrosion resistance of magnesium alloy*. In: Cramer D S, Covino B S, eds. ASM Handbook Volume 13A: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection. UK: ASM International, 2003.

VALDIRENE, O.; SCAPIN, M.A.; SALVADOR, V.L.R.; LIMA, N. B.; MITANI, S.E.; SAMAD, R.E. *Aplicação da Fluorescência de Raios X (WDXRFS) para a determinação da espessura de filmes finos*. Anais do INAC 2002. Disponível em <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/inac/2002/ENAN/E02/E02_289.PDF>.

SCHILLING, T.; BAUER, M.; LALONDE, L.; MAIER, H.; HAVERICH, A.; HASSEL, T. *Magnesium alloys*. IntechOpen, London, United Kingdom, 2017. Cardiovascular applications of magnesium alloys. p. 1-28.

SEZER, N.; EVIS, Z.; KAYHAN, S.; TAHMASEBIFAR, A.; KOÇ, M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 6, n. 1, p. 23-43, 2018.

SHINDE, A. D.; ACHARYA, R.; REDDY, A. V. Analysis of zirconium and nickel based alloys and zirconium oxides by relative and internal monostandard neutron activation analysis methods. *Nuclear Engineering and Technology*, v. 49, n. 3, p. 562-568, 2017.

SINE 2020. Science and innovation with neutrons in Europe in 2020. **Neutron activation analysis (NAA)**. s.d. Disponível em: <https://www.sine2020.eu/industry/methods/neutron-activation-analysis.html>. Acesso em: mai 2020.

SOETE D., GIJBELS R., HOSTE J., *Neutron activation analysis*, London, United Kingdom: Wiley-Interscience, 1972.

SONG, G.; XU, Z. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet. *Eletrochimica Acta*, v. 55, p. 4148-4161, 2010.

SONG, Y.; SHANG, D.; CHEN, R.; ZHANG, F.; HAN, E.H. Biodegradable behaviours of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 1039-1045, 2009.

STAIGER, M P.; PIETAK, A M.; HUADMAI, J.; DIAS, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, v. 27, n. 9, p. 1728-1734, 2006.

TAN, L; WANG, Q; LIN, X; WAN, P; ZHANG, G; ZHANG, Q, YANG, K. Loss of mechanical properties in vivo and bone-implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating. *Acta Biomaterialia*, v. 10, p. 2333-2340, 2007.

THERMO FISHER. *Oxoid product specification – 0,9% saline*, 2012. Disponível em: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/EB0334B.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2020.

THIRUGNANASELVI, S.; KUTTIRANI, S.; EMELDA, A. R. Effect of Schiff base as corrosion inhibitor on AZ31 magnesium alloy in hydrochloric acid solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 24, n. 6, p. 1969-1977, 2014.

THIRUMALA KUMARASAMY, D.; SHANMUGAM, K.; BALASUBRAMANIAN, V. Comparison of the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy under immersion test and potentiodynamic polarization test in NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*, p 36-49, 2014a.

THIRUMALA KUMARASAMY, D.; SHANMUGAM, K.; BALASUBRAMANIAN, V. Influence of chloride ion concentration on immersion corrosion behavior of plasma sprayed alumina coatings on AZ31B magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, v.2, p. 325-334, 2014b.

TIAN, L. F.; DAI, Y. C.; ZOU, D. S.; LEI, T. C.; HUANG, S. K.. X-ray fluorescence determination of Ni, Ti and Nb in memory alloys using solution and thin film samples with an internal standard. *Analytical Methods*, v. 11, n. 28, p. 3619-3622, 2019.

TUNOLD, R.; HOLTAN, H.; BERGE, May-Britt H.; LASSON, A.; HANSEN, R. S. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. *Corrosion Science*, v. 17, p. 353-365, 1977.

TURNBULL, A. Stress corrosion cracking: mechanisms. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 8886-8891, 2001.

TURNER, S. E. Fast neutron activation analysis. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 9, p. 1457-1459, 1956.

TWI. GLOBAL. *What is galvanic corrosion and how can it be prevented?* s.d Disponível em: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-is-galvanic-corrosion-and-how-can-it-be-avoided>. s.d. Acesso em: maio 2020.

VASCONCELLOS, M. B. A.; CATHARINO, M. G. M.; PALETTI, G.; SAIKI, M.; BODE, P.; FÁVARO, D. I. T.; BARUZZI, R.; RODRIGUES, D. A. Determination of mercury and selenium in biological samples by neutron activation analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, v. 20, n. 4, p. 527-538, 2002.

VITTUDE. *Cloreto de magnésio: sua deficiência no organismo pode causar depressão*. Disponível em: <https://www.vittude.com/blog/cloreto-de-magnesio/>. Acesso em: dez. 2019.

VIVEIROS, B.V.G. *Resistência à corrosão das ligas de alumínio AA2050-T84 e AA7050-T7451 soldadas por fricção e mistura*. 2020. 124p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

WALKER, J.; SHADANBAZ, S.; WOODFIELD, T. B. F.; STAIGER, M. P.; DIAS, G. J. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 102, p. 1316–1331, 2014.

WANG, L.; ZHANG, B. P.; SHINOHARA, T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design*, v. 31, n. 2, p. 857-863, 2010.

WANG, Y.; WEI, M.; GAO, J.; HU, J.; ZHANG, Y. Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid, *Materials Letters*, v. 62, p. 2181-2184, 2008.

WEN, Z.; WU, C.; DAI, C.; YANG, F. Corrosion behavior of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 488, p. 392-399, 2009.

WIERZBICKA-MIERNIK, A.; GUSPIEL, J.; ZABDYR, L. Corrosion behavior of lead-free SAC-type solder alloys in liquid media. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v.15, p. 206-213, 2015.

WILDHAGEN, D.; KRIVAN, V. Multielement characterization of high-purity titanium for microelectronics by neutron activation analysis. *Analytical Chemistry*, v. 67, n. 17, p. 2842-2848, 1995.

WILLIAMS, G.; GRACE, R. Chloride-induced filiform corrosion of organic coated magnesium. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1894-1903, 2011.

WILLIAMS, G.; DAFYDD, H.L.; GRACE, R. The localized corrosion of Mg alloy AZ31 in chloride containing electrolyte studied by a scanning vibrating electrode technique. *Electrochimica Acta*, v.109, p.489-501, 2013.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, H. N. Localized corrosion of magnesium in chloride containing electrolyte studied by a scanning vibrating electrode technique. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, p. 340-349, 2008.

WITKOWSKA, E.; SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. Some applications of neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 265, n. 1, p. 141-150, 2005.

WITTE, F.; KAESE, V.; HAERKAMP, H.; SWITZER, E.; MEYER-LINDENBERG, A.; WIRTH, C.J.; WINDHAGEN, H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, v. 26, n. 17, p. 3557-3563, 2005.

WONG, H. M.; YEUNG, K. W. K.; LAM, K. O.; TAM, V.; CHU, P. K.; LUK, K. D. K., CHEUNG, K. M. C. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants. *Biomaterials*, v. 31, p. 2084-2096, 2010.

XIN, Y; LIU, C; ZHANG, X; TANG, G; TIAN, X; CHU, P.K. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, v.22, p. 2004-2011, 2007.

XUE, D.; YUN, Y.; TAN, Z.; DONG, Z.; SCHULZ, M.J. In vivo and in vitro degradation behaviour of magnesium alloys as biomaterials. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 28, p.261-267, 2011.

XUE, D.; YUN, Y.; TAN, Z.; DONG, Z.; SHULZ, M. J. In vivo and in vivo degradation behavior of magnesium alloys as biomaterials. *Journal of Materials Science Technology*, v. 28, n. 3, p. 261-267, 2012.

ZAIDI, J. H.; WAHEED, S.; AHMED, S. Determination of trace impurities in nickel-based alloy using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 242, n. 2, p. 259-263, 1999.

ZEISEL, J.; W. E.; MACDONALD, I.A.; STEVEN, H. *Present knowledge in nutrition*. 10. ed. 1328 p. Nova Jersey, EUA. John Wiley and Sons, 2012.

ZENG, R.; YIN, Z.; CHEN, X.; XU, D. Corrosion types of magnesium alloys. *Magnesium Alloys - Selected Issue*, Cap 3, p. 29-52, 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-selected-issue/corrosion-types-of-magnesium-alloy>. Acesso em 15 jun 2020.

ZHANG, J.; LIU, F.; LI, W.; DUAN, J.; HOU, B. Effect of sulfate reducing bacteria on the corrosion of Zn-Al-Cd sacrificial anodes in sea mud. *Journal of Metals*, v. 46, p. 1250-1257, 2010.

ZHEN, Z; XI, T; ZHENG, Y. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 23, n. 8, p. 2283-2293, 2013.

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

ZHENG, Y. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. Boca Raton. EUA, CRC Press. Cap 2, Biodegradation mechanism and influencing factors of Mg and its alloys. p. 37-67, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Frações mássicas individuais de elementos Fe e Si no material SRM 58a Ferro Silicon e de Mg no SRM 1400 Bone Ash.

Material de referência	Elemento	Resultados individuais $C \pm u_c$	Valor do certificado
SRM 58a Ferrosilicon	Fe, %	$26,35 \pm 0,72$; $25,42 \pm 0,43$; $25,16 \pm 0,81$	$25,239 \pm 0,046$
	Si, %	$72,86 \pm 2,67$; $75,96 \pm 3,06$; $71,37 \pm 3,98$; $74,28 \pm 4,48$	$73,13 \pm 0,11$
SRM 1400 Bone Ash	Mg, % (E_γ medido = 843,76 keV)	$0,693 \pm 0,041$; $0,636 \pm 0,026$; $0,614 \pm 0,012$	$0,684 \pm 0,013$
	Mg, % (E_γ medido = 1014,43 keV)	$0,613 \pm 0,103$; $0,603 \pm 0,070$; $0,594 \pm 0,035$	

$C \pm u_c$: fração mássica com a incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela A.2 – Frações mássicas individuais de elementos obtidas na NAA do SRM 363 Chromium-Vanadium Steel (Modified).

Elemento	Este trabalho		Valor do Certificado
	N	C $\pm$ uc	
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	6	103,1 $\pm$ 0,5; 88,4 $\pm$ 0,6; 89,4 $\pm$ 0,3; 100,5 $\pm$ 2,7; 90,9 $\pm$ 0,5; 89,8 $\pm$ 0,5.	100 $\pm$ 10
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	416,8 $\pm$ 6,2; 481,1 $\pm$ 136,2; 361,4 $\pm$ 124,6; 345,3 $\pm$ 85,9; 370,6 $\pm$ 20,1	480 $\pm$ 10
Cr, %	6	1,320 $\pm$ 0,005; 1,254 $\pm$ 0,001; 1,272 $\pm$ 0,006; 1,186 $\pm$ 0,096; 1,194 $\pm$ 0,005; 1,184 $\pm$ 0,007	1,31 $\pm$ 0,01
Cu, %	4	0,089 $\pm$ 0,002; 0,081 $\pm$ 0,005; 0,092 $\pm$ 0,006; 0,100 $\pm$ 0,005	0,10 $\pm$ 0,01
Fe, %	3	90,76 $\pm$ 1,22; 90,21 $\pm$ 2,14; 95,36 $\pm$ 3,31	(94,40)*
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	255,2 $\pm$ 31,7; 320,7 $\pm$ 47,8; 213,2 $\pm$ 36,0; 306,6 $\pm$ 74,4	280 $\pm$ 10
Mn, %	3	1,231 $\pm$ 0,023; 1,513 $\pm$ 0,020; 1,311 $\pm$ 0,023	1,50 $\pm$ 0,01
Ni, %	6	0,26 $\pm$ 0,02; 0,26 $\pm$ 0,01; 0,24 $\pm$ 0,01; 0,26 $\pm$ 0,02; 0,28 $\pm$ 0,02; 0,30 $\pm$ 0,03	0,30 $\pm$ 0,01
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	15,8 $\pm$ 0,8; 17,0 $\pm$ 3,0; 15,3 $\pm$ 1,2; 15,8 $\pm$ 0,9	20 $\pm$ 10
Ta, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	484,5 $\pm$ 4,9; 480,1 $\pm$ 5,4; 451,7 $\pm$ 3,2; 529,1 $\pm$ 7,0	(530)*
V, %	3	0,293 $\pm$ 0,008; 0,310 $\pm$ 0,003; 0,317 $\pm$ 0,003	0,31 $\pm$ 0,01
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	400,2 $\pm$ 1,2; 396,9 $\pm$ 1,4; 466,0 $\pm$ 0,9	460 $\pm$ 10

N: número de determinações; C $\pm$ uc: fração mássica com valor da incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão; *: número entre parênteses indica valor informativo.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela A.3 – Frações mássicas individuais de elementos obtidas na NAA da amostra de magnésio comercialmente puro.

Elemento	N	C $\pm$ uc
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	$0,190 \pm 0,001$; $0,170 \pm 0,001$; $0,205 \pm 0,001$; $0,275 \pm 0,001$; $0,272 \pm 0,004$
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	$34,5 \pm 1,2$; $38,3 \pm 2,1$; $34,1 \pm 1,9$
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	$16,06 \pm 0,06$; $20,10 \pm 0,42$; $15,85 \pm 0,107$; $12,20 \pm 0,06$
Cr, mg g^{-1}	3	$5,01 \pm 0,02$; $4,25 \pm 0,01$; $5,88 \pm 0,02$
Fe, mg g^{-1}	4	$3,93 \pm 0,12$; $2,38 \pm 0,12$; $2,66 \pm 0,04$; $3,40 \pm 0,02$
In, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	$114,9 \pm 0,82$; $96,9 \pm 1,35$; $92,1 \pm 0,54$
La, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	$0,395 \pm 0,001$; $0,545 \pm 0,012$; $0,449 \pm 0,001$; $0,382 \pm 0,072$
Mg, %	4	$101,52 \pm 6,26$; $96,74 \pm 8,59$; $101,63 \pm 3,20$; $96,83 \pm 8,59$
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	5	$787,8 \pm 2,94$; $705,1 \pm 2,63$; $694,7 \pm 1,57$; $603,9 \pm 2,30$; $538,8 \pm 0,72$
Mo, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	$26,70 \pm 3,75$; $42,11 \pm 6,22$; $18,01 \pm 6,41$
Na, mg g^{-1}	4	$0,545 \pm 0,04$; $0,488 \pm 0,03$; $0,500 \pm 0,04$; $0,460 \pm 0,07$
Sb, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	$0,871 \pm 0,008$; $0,428 \pm 0,007$; $0,656 \pm 0,010$; $0,750 \pm 0,008$
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	$8,14 \pm 1,18$; $8,81 \pm 1,37$; $9,42 \pm 2,12$
W, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	$41,07 \pm 0,16$; $48,94 \pm 0,17$; $32,15 \pm 0,17$
Zn, mg g^{-1}	3	$0,106 \pm 0,002$; $0,091 \pm 0,003$; $0,115 \pm 0,001$

N: número de determinações; C $\pm$ uc: fração mássica com valor da incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela A.4 – Frações mássicas individuais obtidas na NAA da amostra de liga de magnésio AZ31.

Elemento	Este trabalho		Valor da especificação
	N	C $\pm$ uc	
Al, %	5	2,89 $\pm$ 0,04; 3,11 $\pm$ 0,02; 3,04 $\pm$ 0,09; 2,90 $\pm$ 0,03; 3,35 $\pm$ 0,03	2,5 – 3,5
As, $\mu\text{g g}^{-1}$	4	1,750 $\pm$ 0,009; 2,367 $\pm$ 0,003; 2,676 $\pm$ 0,003; 2,26 $\pm$ 0,004	- (*)
La, ng g^{-1}	2	327,7 $\pm$ 0,20; 304,7 $\pm$ 0,31	-
Mg, %	3	93,65 $\pm$ 4,59; 94,56 $\pm$ 4,25; 101,43 $\pm$ 5,43	Restante
Mn, %	3	0,31 $\pm$ 0,01; 0,33 $\pm$ 0,01; 0,32 $\pm$ 0,01	0,2 – 1,0
Na, $\mu\text{g g}^{-1}$	3	419,3 $\pm$ 35,4; 373,9 $\pm$ 81,1; 439,7 $\pm$ 34,4	-
Sb, ng g^{-1}	3	337,5 $\pm$ 0,23; 259,7 $\pm$ 0,13; 228,7 $\pm$ 0,17	-
Zn, %	5	1,034 $\pm$ 0,005; 1,051 $\pm$ 0,002; 0,995 $\pm$ 0,020; 0,948 $\pm$ 0,008; 1,011 $\pm$ 0,013	0,6 – 1,3

N: número de determinações; C $\pm$ uc: fração mássica com valor da incerteza calculada considerando erros nas contagens da amostra e padrão; *: indica valor não informado na especificação da liga.

Fonte: autor da dissertação.

APÊNDICE B

Tabela B.1: Medição de pH em função do tempo de imersão da amostra de magnésio comercialmente puro em soluções corpóreas simuladas.

Tempo	NaCl 0,90 %			PBS			SBF		
	1ª det	2ª det	média	1ª det	2ª det	média	1ª det	2ª det	média
branco*	6,50	6,74	6,62	7,50	7,50	7,50	7,42	7,42	7,42
1 h	8,03	7,33	7,68	7,50	7,50	7,50	7,76	7,75	7,76
2 h	8,66	7,77	8,22	7,55	7,49	7,52	7,76	7,76	7,76
3 h	8,89	7,90	8,395	7,56	7,50	7,53	7,80	7,78	7,79
4 h	8,91	8,22	8,565	7,56	7,50	7,53	7,80	7,78	7,79
5 h	9,20	8,98	9,09	7,60	7,52	7,56	7,84	7,80	7,82
1 d	11,27	11,20	11,24	7,67	7,58	7,63	8,04	7,98	8,01
5 d	11,09	11,05	11,07	8,16	7,72	7,94	8,30	8,15	8,23
7 d	11,07	11,11	11,09	8,76	8,05	8,41	8,86	8,24	8,55
14 d	11,25	11,29	11,27	10,75	9,98	10,37	10,56	8,68	9,62
21 d	11,27	11,28	11,28	11,38	10,93	11,16	10,54	9,18	9,86

*branco: medida de pH da solução corpórea simulada antes da imersão da amostra.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela B.2: Medição de pH em função do tempo de imersão da amostra de liga AZ31 em soluções corpóreas simuladas.

Tempo	NaCl 0,90 %			PBS			SBF		
	1ª det	2ª det	média	1ª det	2ª det	média	1ª det	2ª det	média
branco*	6,81	6,73	6,77	7,46	7,46	7,46	7,42	7,42	7,42
1 h	7,90	8,06	7,98	7,51	7,49	7,50	7,67	7,73	7,70
2 h	9,72	10,14	9,93	7,64	7,58	7,61	7,68	7,74	7,71
3 h	9,70	10,06	9,88	7,66	7,60	7,63	7,70	7,74	7,72
4 h	9,81	10,11	9,96	7,70	7,60	7,65	7,71	7,79	7,75
5 h	9,98	10,26	10,12	7,77	7,73	7,75	7,72	7,82	7,77
1 d	10,65	11,03	10,84	7,76	7,74	7,75	7,81	7,97	7,89
5 d	10,77	11,05	10,91	7,84	7,80	7,82	7,91	8,13	8,02
7 d	10,98	11,34	11,16	8,20	7,82	8,01	8,40	8,52	8,46
14 d	11,05	11,21	11,13	9,24	8,60	8,92	8,65	8,77	8,71
21 d	11,03	11,18	11,12	9,40	9,88	9,64	9,20	9,50	9,35

*branco: medida de pH da solução corpórea simulada realizada antes da imersão da amostra.

Fonte: autor da dissertação.

APÊNDICE C

Tabela C.1: Resultados de perda de massa por área exposta do material (mg cm^{-2}) para amostras de magnésio comercialmente puro e da liga AZ31 em função do tempo de imersão em SBF.

Tempo	Mg-CP $M \pm DP$ (n=2)	Liga AZ31 $M \pm DP$ (n=2)
1 h	$0,78 \pm 0,33$	$0,62 \pm 0,31$
5 h	$2,63 \pm 1,29$	$1,54 \pm 0,47$
1 d	$5,83 \pm 3,68$	$3,02 \pm 1,59$
5 d	$7,49 \pm 0,74$	$5,96 \pm 0,78$
10 d	$9,64 \pm 0,63$	$6,55 \pm 0,35$
20 d	$22,17 \pm 5,81$	$9,50 \pm 0,65$

Fonte: autor da dissertação.

Tabela C.2: Resultados das massas (em mg) de produtos de corrosão eliminadas pelo *desmutting* das amostras de magnésio comercialmente puro e da liga AZ31 em função do tempo de imersão em SBF.

Tempo	Mg-CP $M \pm DP$ (n=2)	Liga AZ31 $M \pm DP$ (n=2)
1 h	$0,97 \pm 0,39$	$1,23 \pm 0,55$
5 h	$2,99 \pm 0,60$	$2,30 \pm 0,42$
1 d	$9,16 \pm 5,24$	$4,60 \pm 1,71$
5 d	$12,18 \pm 0,85$	$9,20 \pm 1,42$
10 d	$17,61 \pm 6,13$	$6,94 \pm 0,76$
20 d	$22,84 \pm 10,32$	$9,83 \pm 1,56$

Fonte: autor da dissertação.

Tabela C.3: Velocidade ou taxa de corrosão (mm/ano) das amostras de magnésio comercialmente puro e da liga AZ31 em função do tempo de imersão em SBF.

Tempo	Mg-CP	Liga AZ31
1 h	$38,65 \pm 16,58$	$30,64 \pm 15,36$
5 h	$26,17 \pm 4,54$	$15,04 \pm 4,54$
1 d	$12,07 \pm 7,60$	$6,15 \pm 3,21$
5 d	$3,10 \pm 0,31$	$2,44 \pm 0,34$
10 d	$1,99 \pm 0,13$	$1,34 \pm 0,07$
20 d	$2,01 \pm 1,09$	$0,97 \pm 0,07$

Fonte: autor da dissertação.

APÊNDICE D

Tabela D.1: Concentrações de Fe e Zn em $\mu\text{g mL}^{-1}$ dos produtos de corrosão dissolvidos na solução de SBF para amostras de magnésio comercialmente puro em função do tempo de imersão.

Elemento	Tempo	Branco	Amostra	Diferença
Fe	1 h	2,80	2,84	0,04
	5 h	1,43	1,93	0,50
	1 d	2,48	3,15	0,67
	5 d	1,52	2,10	0,58
	10 d	0,73	0,74	0,01
	20 d	1,77	1,80	0,03
Zn	1 h	0,11	0,13	0,02
	5 h	0,10	1,93	1,85
	1 d	0,13	0,34	0,21
	5 d	0,04	2,19	2,15
	10 d	0,06	0,10	0,02
	20 d	0,04	0,10	0,03

Fonte: autor da dissertação.

Tabela D.2: Concentrações de Co e Zn em ng mL^{-1} nos produtos de corrosão dissolvidos na solução de SBF para amostras de liga AZ31 em função do tempo de imersão.

Elemento	Tempo	Branco	Amostra	Diferença
Co	1 h	8,81	8,81	0
	5 h	7,02	9,83	2,81
	1 d	8,10	12,46	4,40
	5 d	4,75	8,14	3,39
	10 d	4,03	4,42	2,25
	20 d	5,50	6,43	0,93
Zn	1 h	0,12	0,10	-0,02
	5 h	0,10	0,07	-0,03
	1 d	0,10	0,17	0,08
	5 d	0,06	1,19	1,13
	10 d	0,17	0,18	0,02
	20 d	0,06	2,07	2,02

Fonte: autor da dissertação.

APÊNDICE E

Tabela E.1: Concentrações de magnésio em $\mu\text{g mL}^{-1}$ no branco do SBF e nos produtos de corrosão superficiais das amostras de magnésio comercialmente puro em função de tempos de imersão em SBF.

Tempo	Branco	Amostra	Diferença
1 h	75,42 $\pm$ 19,9; -	128,12 $\pm$ 23,31; 61,20 $\pm$ 25,01	52,70; 61,20
5 h	-	89,66; 71,14; 73,33; 88,97	89,66; 71,14; 73,33; 88,97
1 d	96,60 $\pm$ 26,64; 115,69 $\pm$ 25,67; 90,81 $\pm$ 1,44	162,47 $\pm$ 26,04; 220,49 $\pm$ 23,53; 237,52 $\pm$ 24,46	65,87; 104,80; 146,71
5 d	99,30 $\pm$ 22,42; 112,86 $\pm$ 24,11; 145,92 $\pm$ 24,46	427,52 $\pm$ 21,02; 444,35 $\pm$ 22,65; 460,81 $\pm$ 21,70	328,22; 314,89; 331,49
10 d	-	730,86 $\pm$ 33,61; 615,42 $\pm$ 29,57; 650,75 $\pm$ 26,72; 670,13 $\pm$ 26,52	730,86; 615,42; 650,75; 670,13
20 d	70,75 $\pm$ 18,09; 95,64 $\pm$ 17,36; 96,71 $\pm$ 18,44	564,08 $\pm$ 30,24; 478,09 $\pm$ 25,45; 513,21 $\pm$ 26,21	493,33; 382,45; 416,50

-: elemento não detectado.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela E.2: Concentrações de manganês em $\mu\text{g mL}^{-1}$ nos produtos de corrosão superficiais das amostras de magnésio comercialmente puro em função do tempo de imersão em SBF.

Tempo	Branco	Amostra	Diferença
1 h	-	-	-
5 h	-	$0,20 \pm 0,06$; 0,31 $\pm 0,05$; 0,18 $\pm$ 0,04	0,20; 0,31; 0,18
1 d	-	$0,20 \pm 0,05$; 0,26 $\pm 0,05$; 0,20 $\pm$ 0,04	0,20; 0,26; 0,20
5 d	-	$0,68 \pm 0,07$; 0,81 $\pm 0,05$; 0,69 $\pm$ 0,07	0,68; 0,81; 0,69
10 d	-	$0,97 \pm 0,05$; 1,04 $\pm 0,07$; 1,05 $\pm$ 0,06; 0,90 $\pm 0,06$	0,97; 1,04; 1,05; 0,90
20 d	-	$0,57 \pm 0,04$; 0,57 $\pm 0,08$; 0,58 $\pm$ 0,05	0,57; 0,57; 0,58

-: elemento não detectado.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela E.3: Concentrações de magnésio em $\mu\text{g mL}^{-1}$ nos produtos de corrosão superficiais das amostras de liga de magnésio AZ31 em função do tempo de imersão.

Tempo	Branco	Amostra	Diferença
1 h	95,94 $\pm$ 21,89; 93,01 $\pm$ 21,34	102,13 $\pm$ 20,49; 117,75 $\pm$ 26,76	6,19 $\pm$ 20,49; 24,74 $\pm$ 21,34
5 h	134,87 $\pm$ 19,77; 116,96 $\pm$ 20,86; 118,76 $\pm$ 20,94	139,89 $\pm$ 13,34; 151,34 $\pm$ 12,71; 151,90 $\pm$ 13,26	41,22; 34,38; 33,11
1 d	106,90 $\pm$ 21,33; 153,40 $\pm$ 35,94	164,75 $\pm$ 27,03; 201,30 $\pm$ 33,11	57,86; 47,90
5 d	-; -; 224,68 $\pm$ 27,2; 112,09 $\pm$ 22,42	-; -; 388,62 $\pm$ 20,88; 419,74 $\pm$ 22,90	216,13; 401,64; 163,94; 307,65
10 d	-	289,56 $\pm$ 20,50; 172,94 $\pm$ 18,01; 200,69 $\pm$ 14,83; 214,78 $\pm$ 16,22	289,56; 172,94; 200,69; 214,78
20 d	99,17 $\pm$ 16,38; 65,66 $\pm$ 15,89; 82,39 $\pm$ 19,02	242,75 $\pm$ 19,52; 316,93 $\pm$ 21,40; 310,31 $\pm$ 21,91	143,58; 251,27; 227,92

-: elemento não detectado.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela E.4: Concentrações de manganês em $\mu\text{g mL}^{-1}$ nos produtos de corrosão superficiais das amostras de liga de magnésio AZ31 em função de tempos de imersão em SBF.

Tempo	Branco	Amostra	Diferença
1 h	-	$0,22 \pm 0,04$; $0,29 \pm 0,05$	0,22; 0,29
5 h	-	$0,35 \pm 0,04$; $0,34 \pm 0,06$; $0,32 \pm 0,05$	0,35; 0,34; 0,32
1 d	-	$0,50 \pm 0,07$; $0,42 \pm 0,06$	0,50; 0,42
5 d	-	$2,16 \pm 0,34$; $2,52 \pm 0,12$; $2,48 \pm 0,11$; $2,49 \pm 0,11$	2,16; 2,52; 2,48; 2,49
10 d	-	$2,16 \pm 0,25$; $1,27 \pm 0,09$; $1,43 \pm 0,09$; $1,48 \pm 0,08$	2,16; 1,27; 1,43; 1,48
20 d	-	$3,06 \pm 0,12$; $2,59 \pm 0,11$; $3,20 \pm 0,12$	3,06; 2,59; 3,20

-: elemento não detectado.

Fonte: autor da dissertação.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.