

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**APLICAÇÃO DO MÉTODO BIOMIMÉTICO PARA O RECOBRIMENTO DA LIGA
AZ91 COM APATITAS PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Bruno Torquato Ramasco

São Carlos

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**APLICAÇÃO DO MÉTODO BIOMIMÉTICO PARA O RECOBRIMENTO DA LIGA
AZ91 COM APATITAS PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Bruno Torquato Ramasco

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dra. Anahi Herrera Aparecida Tomazini

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R165a Ramasco, Bruno Torquato
Aplicação do método biomimético para o
recobrimento da liga AZ91 com apatitas para aumento
da resistência à corrosão / Bruno Torquato Ramasco. --
São Carlos : UFSCar, 2016.
134 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Recobrimento apatita. 2. Liga magnésio. 3.
Implante bioabsorvível. 4. Biomimético. 5.
Resistência à corrosão. I. Título.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2008),
Bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2006), Técnico
em Mecatrônica pela ETEC (1997).

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bruno Torquato Ramasco, realizada em 28/08/2015:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCar

Prof. Dr. Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira
UFSCar

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
UNICAMP

Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo
USP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas que, de alguma forma, contribuíram efetivamente para a realização deste trabalho.

Agradecimento aos amigos Prof. Dr. Piter Gargarella e Omar Murad; ao graduando Mateus Macedo; e às instituições CAPES e PPGCEM que me apoiaram nesse intento.

Agradecimento especial à minha esposa Raquel e meu filho Vincenzo, sem os quais eu não teria condições de concluir este trabalho.

Agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini, à minha co-orientadora Dra. Anahi Herrera Aparecida Thomazini e ao colega Dr. Nilson Oliveira que contribuíram significativamente para este trabalho.

RESUMO

Na medicina ortopédica e traumatológica o uso de implantes para auxílio da reconstituição óssea de membros é muito comum. São formadas por dois grupos: Dispositivos de fixação interna e de fixação externa. Após a consolidação da fratura, esses componentes perdem sua função e por isso devem ser retirados. Muitas vezes, porém, não o são devido ao custo e sofrimento causado ao paciente. Para evitar isso, estão em desenvolvimento ligas biodegradáveis que, após a consolidação óssea, degradam e são absorvidas pelo organismo, não sendo necessária sua retirada. Entre elas se destacam as ligas a base de magnésio que, no entanto, vem apresentando altas taxas de corrosão, que fazem com que a peça perca as propriedades mecânicas antes da consolidação da fratura, além de proporcionarem a produção em excesso de gás hidrogênio que leva à formação de bolsas de gás, as quais causam reações adversas e inibem o crescimento ósseo. Este trabalho tem como objetivo investigar recobrimentos da superfície da liga comercial AZ91, a fim de possibilitar o desenvolvimento de um material com taxa de corrosão mais adequada, que permita a consolidação da fratura antes de sua biodegradação. Utilizou-se neste trabalho o recobrimento com apatitas através do Método Biomimético com o emprego de três soluções SBF modificadas. Foi investigada a influência do pré-tratamento das amostras em NaOH e também do tratamento térmico pós recobrimento, na obtenção e na composição dos recobrimentos, assim como no comportamento eletroquímico das amostras. Os recobrimentos obtidos foram compostos por fases de apatita consideradas substitutas ósseas mais adequadas que a Hidroxiapatita (HA) e mostraram nos ensaios eletroquímicos uma redução efetivada da taxa de corrosão, sendo esse comportamento mais acentuado para os recobrimentos obtidos após o emprego do pré-tratamento em solução de NaOH.

APATITE COATINGS ON MAGNESIUM BASED ALLOY AZ91 USING BIOMIMETIC METHOD FOR IMPROVED CORROSION RESISTANCE

ABSTRACT

In orthopedic medicine and traumatology, the use of implants to help bone reconstitution is very common. They are divided in two groups: Internal and external fixation devices. After bone reconstitution, these components lose their function and therefore must be removed. However, in many cases, due to the cost or patient suffering, the devices are not removed. To avoid this, are under development bioabsorbable alloys that after bone healing degrade and are absorbed by the body, not requiring its removal. Among them, magnesium based alloys are under the spot. Regular magnesium alloys, however, present one main drawback: High corrosion rate, which leads to mechanical properties loss before the bone reconstitution and excessive production of gas hydrogen, leading to the formation of gas pockets, which cause adverse reactions and inhibit bone growth. This study aims to investigate surface coatings on the commercial alloy AZ91 in order to decrease the corrosion rate, making the material suitable for the use as biodegradable implants. Three modified SBF solutions were employed to coat the surfaces with apatites using the biomimetic method. The influences of pre-treatment of the samples in NaOH solution and heat treatment after coating on the electrochemical behavior of produced coatings were investigated. The results showed that the use of biomimetic method using modified SBF solutions was effective to produce apatite phases on the surface of the magnesium commercial alloy AZ91, considered a more suitable bone replacement than HA. The coated samples presented higher corrosion resistance than the uncoated material, as evaluated by electrochemical tests. This behavior was more pronounced for coatings obtained after the use of pre-treatment NaOH solution.

PUBLICAÇÕES

- Telma Blanco Matias, Gabriel Hitoshi Asato, Bruno Torquato Ramasco, Walter José Botta, Claudio Shyinti Kiminami, Claudemiro Bolfarini; Processing and characterization of amorphous magnesium based alloy for application in biomedical implants. ***Journal of Materials Research and Technology***, Volume 3, Issue 3, July–September 2014, Pages 203-209.
- Bruno Ramasco, Anahi H. Aparecida, Nilson T. C. Oliveira, Piter Gargarella, Claudemiro Bolfarini; Apatite Coatings on Magnesium Based Alloy AZ91 Using Biomimetic Method to Improve Corrosion Resistance. ***Biomaterials***.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Biomaterial	5
2.2 Elementos Químicos no Organismo.....	5
2.2.1 Toxicidade.....	6
2.3 Biocorrosão.....	8
2.3.1 Biocorrosão do Magnésio e Suas Ligas	9
2.4 Magnésio.....	14
2.5 Ligas à Base de Magnésio.....	15
2.5.1 Liga Comercial AZ91.....	16
2.6 Fosfatos de Cálcio.....	20
2.7 Métodos de Recobrimento Mais Usados em Ligas de Magnésio..	23
2.7.1 Eletrodeposição.....	23
2.7.2 Método Hidrotérmico.....	24
2.7.3 Método Sol-Gel.....	25

2.7.4	Método Biomimético.....	26
2.8	Investigação e Desenvolvimento.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Planejamento do Experimento.....	31
3.2	Preparação dos Corpos de Prova.....	35
3.3	Pré-Tratamento.....	35
3.4	Recobrimento.....	36
3.5	Tratamento Térmico.....	37
3.6	Microscopia Eletronica de Varredura (MEV).....	38
3.7	Difratometria de Raios-X (DRX).....	38
3.8	Estudos Eletroquímicos.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Caracterização dos Recobrimentos.....	41
4.1.1	Recobrimentos Obtidos Sem Pré-Tratamento em NaOH:.....	41
4.1.2	Recobrimentos Obtidos Com Pré-tratamento em NaOH:.....	47
4.2	Comportamento Eletroquímico.....	54
4.2.1	Potencial de Corrosão (E_{CORR})	54
4.2.2	Densidade de Corrente (I_{CORR}) e Taxa de Corrosão (R_{CORR}).....	68
4.3	Análise Estatística.....	73
4.3.1	Potencial de Corrosão (E_{CORR})	73
4.3.1.1	Análise Para o Par de Soluções SBF 1 e 2:	74
4.3.1.2	Análise Para o Par de Soluções SBF 1 e 6:	82
4.3.1.3	Análise Para o Par de Soluções SBF 2 e 6:	87
4.3.1.4	Análise Considerando o Fator A com 3 Níveis:	95
4.3.2	Densidade de Corrente (I_{CORR}) eTaxa de Corrosão (R_{CORR})	101

4.4	Discussão Final.....	104
5	CONCLUSÕES.....	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APENDICE A	119
1	MAPAS DE PROCESSO E PRODUTO	119
2	DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE)	123
2.1	Introdução	123
2.2	Graus de Liberdade (DOF, do inglês Degrees of Freedom)	124
2.3	Confundimento.....	125
2.4	Resolução.....	125
2.5	Interações.....	126
	ANEXO A	131
	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.3.1.1 – Informações relevantes sobre trabalhos realizados com ligas de magnésio visando melhorar sua resistência à corrosão.....	12
Tabela 2.4.1 - Propriedades mecânicas do magnésio puro (99,9wt%)	14
Tabela 2.5.1.1- Propriedades mecânicas do magnésio.....	18
Tabela 2.5.1.2 (@20°C) - Propriedades físicas do magnésio.....	18
Tabela 2.5.1.3 - Comparação de propriedades da liga de magnésio AZ91 com as do osso humano.....	18
Tabela 2.5.1.4 - Composição da liga (%wt).....	18
Tabela 3.1.1 – Tabela do experimento previamente aos resultados. A, B e C foram fatores de estudo do experimento. y1 à y4 foram respostas indiretas monitoradas e Y1 a resposta final e objetivo do estudo.....	29
Tabela 3.4.1 – Composição das soluções SBF modificadas. Em destaque, as soluções usadas neste estudo.....	31
Tabela 4.2.1.1 – Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas, em mV.....	60
Tabela 4.2.2.1 – Valores encontrados para I_{CORR} e R_{CORR} através da análise de Tafel. Valores médios de 3 medições.....	62
Tabela 4.2.2.2 – Compilado dos principais resultados eletroquímicos das ligas de magnésio. Em destaque, os resultados deste trabalho.....	65
Tabela 4.3.1.1 – Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas nas curvas de polarização potenciodinâmica, em mV.....	66
Tabela 4.3.1.2 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 1 e 2.....	67
Tabela 4.3.1.3 – Dados utilizados na segunda parte da análise, com o valor corrigido em destaque.....	71
Tabela 4.3.1.4 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 1 e 6.....	75
Tabela 4.3.1.5 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 2 e 6.....	80

Tabela 4.3.1.6 – Dados utilizados na segunda parte da análise, com o valor corrigido em destaque.....	84
Tabela 4.3.1.7 - Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas nas curvas de polarização potenciodinâmica, em mV, com a correção da CE.....	91
Tabela 4.3.2.1 – Dados utilizados na análise.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.5.1.1 – Diagrama de equilíbrio Al-Mg. Lado rico em Mg.....	16
Figura 2.5.1.2 – Diagrama de equilíbrio de fases de Mg-Al e Mg-Al-Zn mostrando apenas o lado rico em Mg. As linhas pontilhadas indicam o teor de Al na liga AZ91 e a correspondente temperatura de transformação de fases (HCP+ β \rightarrow HCP); e as linhas cinzas mostram a mudança da linha solvus devido à adição de Zn.....	17
Figura 2.7.1.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento por eletrodeposição.....	21
Figura 2.7.2.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento hidrotérmico.....	22
Figura 2.7.3.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento via sol-gel.....	23
Figura 2.7.4.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento pelo método biomimético.....	26
Figura 3.1.1 – Mapa de processo do método biomimético de recobrimento....	27
Figura 3.1.2 – Mapa de produto de um implante temporário recoberto.....	28
Figura 3.1.3 – Árvore do experimento. A, B e C foram fatores de estudo do experimento. y1 à y4 foram respostas indiretas monitoradas e Y1 a resposta final e objetivo do estudo. A seta na linha do run order indica que a ordem da execução do experimento foi aleatória (ou randomizada).....	28
Figura 3.2.1 – Micrografia da liga AZ91 sem recobrimento.....	30
Figura 3.5.1 – Diagrama de Equilíbrio mostrando a temperatura aproximada de início da transformação de fase (HCP+ β \rightarrow HCP) na liga AZ91 (contendo aproximadamente 9% de Al).....	32
Figura 3.9.1 – Set up do ensaio eletroquímico.....	34
Figura 3.9.2 - Exemplo de análise de Tafel de uma curva de polarização onde as curvas determinadas por dois pesquisadores (A e B) resultam em dois valores de densidade de corrente distintos.....	36
Figura 4.1.1.1 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e, f) na condição sem pré-tratamento em NaOH. (a),	

(c), e (e) Morfologia característica de HAD; (b) e (d) morfologia características de OCP e (f) morfologia característica de apatita carbonatada.....	38
Figura 4.1.1.2 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição sem pré-tratamento em NaOH.....	39
Figura 4.1.1.3 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e, f) na condição sem pré-tratamento em NaOH após tratamento térmico.....	40
Figura 4.1.1.4 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição sem pré-tratamento em NaOH, após tratamento térmico.....	41
Figura 4.1.2.5 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e) na condição com pré-tratamento em NaOH. (a) e (c) Morfologia característica de HAD; (b) e (d) morfologia características de OCP e (c) mistura de HAD e apatita carbonatada.....	43
Figura 4.1.2.6 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH.....	44
Figura 4.1.2.7 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH após tratamento térmico.....	45
Figura 4.1.2.8 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH, após tratamento térmico.....	46
Figura 4.2.1.1 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga base AZ91 com e sem pré-tratamento em NaOH.....	49
Figura 4.2.1.2 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga base AZ91 com e sem pré-tratamento em NaOH.....	49
Figura 4.2.1.3 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras recobertas com as 3 soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	50

Figura 4.2.1.4 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	51
Figura 4.2.1.5 - Curvas de potencial de circuito aberto das amostras recobertas com as 3 soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	52
Figura 4.2.1.6 - Curvas de potencial de circuito aberto das amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	52
Figura 4.2.1.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras sem tratamento térmico e em três condições: a) Sem recobrimento (liga base AZ91); b) com recobrimento e sem pré-tratamento em NaOH; c) com recobrimento e com pré-tratamento em NaOH.....	53
Figura 4.2.1.8 - Curvas potencial de circuito aberto de amostras sem tratamento térmico e em três condições: a) Sem recobrimento (liga base AZ91); b) com recobrimento e sem pré-tratamento em NaOH; c) com recobrimento e com pré-tratamento em NaOH.....	54
Figura 4.2.1.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 1 (b e d) e 6 (a e c) nas condições: a) e b) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; c) e d) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	55
Figura 4.2.1.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 2 (a e d) e 6 (b e c) nas condições: a) e b) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; b) e d) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.....	55
Figura 4.2.1.11 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.....	56
Figura 4.2.1.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 2 nas condições: a) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; b) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; c) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	57

Figura 4.2.1.13 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com as 3 soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.....	58
Figura 4.2.1.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 1 nas condições: a) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; b) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; c) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.....	58
Figura 4.2.1.15 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 6 nas condições: a) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; b) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; c) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; d) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.....	59
Figura 4.2.2.1 – Curva de polarização potenciodinamica após análise de Tafel.....	61
Figura 4.2.2.2 – Gráfico de barras dos valores de densidade de corrente.....	63
Figura 4.2.2.3 – Secção transversal da amostra recoberta com a solução SBF 1 sem pré-tratamento em NaOH, representativa das espessuras dos recobrimentos observadas em todas as amostras.....	64
Figura 4.3.1.1 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo e possível causa especial (CE), marcado na cor laranja.....	68
Figura 4.3.1.2 – Variability Chart dos dados do experimento, mostrando a influência do fator A (solução SBF, setas vermelhas), a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde) e uma possível CE (circulo cor de laranja).....	69
Figura 4.3.1.3 – Normal Probability Plot dos dados do experimento.....	70
Figura 4.3.1.4 – Gráfico de Pareto (Pareto Plot of Estimates) mostrando o efeito decada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).....	70

Figura 4.3.1.5 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.....	72
Figura 4.3.1.6 – Variability Chart dos dados corrigidos do experimento, mostrando a influência do fator A (solução SBF, setas vermelhas) e a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde).....	73
Figura 4.3.1.7 – Normal Probability Plot dos dados corrigidos do experimento.....	74
Figura 4.3.1.8 – Gráfico de Pareto (Pareto Plot of Estimates) mostrando o efeito decada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).....	74
Figura 4.3.1.9 – Resumo ods resultados de significancia estatistica do experimento, considerando apenas os 2 fatores mais significativos do experimento.....	75
Figura 4.3.1.10 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os negativos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.....	76
Figura 4.3.1.11 – Variability Chart dos dados do experimento, mostrando a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde).....	77
Figura 4.3.1.12 – Normal Probability Plot dos dados do experimento. O fator B (pré-tratamento em NaOH) é destacado como sendo significativo.....	78
Figura 4.3.1.13 – Gráfico de Pareto (Pareto Plot of Estimates) mostrando o efeito decada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Principio da Espacidade).....	79
Figura 4.3.1.14 – Resumo dos resultados de significancia estatistica do experimento, considerando apenas os 2 graus de liberdade mais significativos do experimento.....	79
Figura 4.3.1.15 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os negativos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.....	81

Figura 4.3.1.16 – Variability Chart dos dados do experimento, mostrando a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde) e uma possível CE (circulo cor de laranja).....	82
Figura 4.3.1.17 – Normal Probability Plot dos dados do experimento.....	83
Figura 4.3.1.18 – Gráfico de Pareto (Pareto Plot of Estimates) mostrando o efeito decada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).....	83
Figura 4.3.1.19 – Gráfico de células mostrando todos os graus de liberdade do experimento corrigido. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.....	85
Figura 4.3.1.20 – Variability Chart dos dados corrigidos do experimento, mostrando a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde).....	85
Figura 4.3.1.21 – Normal Probability Plot dos dados corrigidos do experimento.....	86
Figura 4.3.1.22 – Gráfico de Pareto (Pareto Plot of Estimates) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).....	87
Figura 4.3.1.23 – Resumo ods resultados de significancia estatistica do experimento, considerando apenas o fator mais significativo do experimento.....	87
Figura 4.3.1.24 – Variability Chart considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis. Em destaque, a influência do fator B (setas verdes) e o valor considerado como causa especial (circulo cor de laranja)....	89
Figura 4.3.1.25 – Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Principio da Espacidade).....	90
Figura 4.3.1.26 – Variability Chart considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis. Em destaque, a influência do fator B (setas verdes).....	92
Figura 4.3.1.27 – Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de	

Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Espacidade).....	93
Figura 4.3.2.1 - Variability Chart considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis.....	95
Figura 4.3.2.2 - Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Densidade de Corrente, I_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Espacidade).....	96
Figura 8.1.1 – Mapa de processo do método biomimético de recobrimento.....	111
Figura 8.1.2 – Mapa de produto de um implante temporário.....	112
Figura 8.1.3 – Detalhe do mapa de produto na parte do recobrimento, mostrando seus y's e x's.....	113
Figura 8.2.5.1 – Ilustração de interação: (a) sem interação e (b) interação de segunda ordem (dois fatores).....	118
Figura 8.3.1 - Esquema da célula utilizada para obtenção da curva de polarização, através do sistema de três eletrodos.....	121
Figura 8.3.2 - Diagrama de polarização e esquema de extrapolação da reta de Tafel.....	122
Figura 8.3.3 - Esquematização de uma completa curva de polarização e definições de suas regiões.....	123

SÍMBOLOS E ABREVIações

% at – Porcentagem atômica

%wt – Porcentagem em peso

(C) – Controlável

(Cc) – Controlável e Crítico

(N) – Noise (ruído)

(SO) – Standard Operation (Operação Padrão)

$1/2^p$ – Fração de um experimento fatorial completo

1M – 1 molar

A – Área Exposta

Aa – Área anodo

Ac – Área do cátodo

ACP – Fosfato de calcio amorfo

ADP – Adenosina difosfato

AISI – American Iron and Steel Institute

Al – Alumínio

AM – Liga metálica contendo (MgAlMn)

AMP – Adenosina monofosfato

ASD – Anodic Spark Deposition

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATP – Adenosina trifosfato

AZ – Liga metálica contendo (MgAlZn)

AZ31 – Liga de Magnésio contendo 3% de Alumínio e 1% de Zinco

AZ91 – Liga de Magnésio contendo 9% de Alumínio e 1% de Zinco

Be – Berílio

C – Carbono

C/E – Causa e Efeito

Ca – Cálcio

Cd – Cadmio

CE – Causa Especial

Ce – Cério

Cl – Cloro

cm² – Centímetro quadrado
CMP – Metafosfato de cálcio
CPP – Pirofosfato de cálcio
CPPD – Pirofosfato de cálcio di-hidratado
Cu – Cobre
DCP – Mono-hidrogênio fosfato de cálcio
DCPD – Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado
DOE – Design of Experiments
DOF – Degrees of Freedom
DRX – Difração de Raios-X
E – Modulo de Young
E_{CORR} – Potencial de corrosão
EDP – Eletrodeposition
E_{oc} – Potencial de circuito aberto
EPD – Eletrophoretic Deposition
E_{tp} – Potencial de Transpassição ou Potencial de Pite
EZ – Liga metálica contendo (MgREZn)
F – Constante de Faraday
Fe – Ferro
FEG – Field Emission Gun
g – Grama
g/cm³ – Gramas por centímetro cúbico
GN/m² – Giganewton por metro quadrado
GPa – Giga Pascal
H – Hidrogênio
h – hora
HA – Hidroxiapatita
HA_D – Hidroxiapatita deficiente em cálcio
H_B – Brinell
HC – Hexagonal compacta
HCP – Fosfato heptacálcico
HCP – Hexagonal Compacta

HT – Tratamento Hidrotérmico
H_V – Vickers
I_{CORR} – Densidade de Corrente
I_{crit} – Corrente Crítica do Pico de Transição Ativo-Passivo
J – Joule
K – Fatores do Experimento
K – Potássio
kg – Kilograma
kJ/kg – Kilojoule por kilograma
kJ/kgK – Kilojoule por kilograma Kelvin
La – Lantânio
LAE – Liga Metálica contendo (MgYREAL)
MAO – Micro-arc Oxidation
MCPM – Fosfato monocálcico mono-hidratado
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MEVVA – Metal Vapor Vacuum Arc
Mg – Magnésio
mg – Miligrama
mL – Mililitro
mm – Milímetros
mmol/L – Milimol por Litro
Mn – Manganês
MN/m² – Meganewton por metro quadrado
mol/L – Mol por Litro
MPa – 10³ Pascal
MS/m – Megasiemens por metro
mV – Milivolt
mV/s – Milivolt por segundo
N – Massa molecular
Na – Sódio
Nd – Niodímio
nm – Nanômetros

O – oxigênio

Obs – Observado (medido)

°C – Graus Celsius

OCP – Fosfato octacalcico

OFAT – One-factor-at-a-time

P – Fósforo

PDP – Polarização Potenciodinamica

PEO – Plasma Electrolytic Oxidation

pH – Potencial Hydrogen

R – Resolução do Experimento

R_{CORR} – Taxa de Corrosão

RE – Metais de Terras Raras

s – Segundos

SBF – Simulated Body Fluid

Si – Silício

Sn –Estanho

TCP – Fosfato tricálcico

TDHP – Di-hidrogênio fosfato heptacálcico

TeCP – Fosfato tetracálcico

Ti – Titânio

V – Volt

W/Km – Watt por Kelvin metro

WE – Liga Metálica contendo (MgYRE)

XRD – X-ray diffraction

Y – Ítrio

z – Número de mols de Elétrons

ZK – Liga metálica contendo (MgZnZr)

Zn – Zinco

Zr – Zirconio

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ – Micro-Amper por centímetro quadrado

$\mu\text{m}/\text{mK}$ – Micrometro por milikelvin

ρ – Densidade

1 INTRODUÇÃO

Na medicina ortopédica e traumatológica o uso de próteses para auxílio da reconstituição óssea de membros é muito comum. São formadas por dois grupos: Dispositivos de fixação interna e de fixação externa. Dispositivos de fixação interna são peças implantadas no paciente por meio de cirurgia e são divididos em cinco categorias principais: fios, pinos e parafusos, placas e hastes intramedulares. São fabricadas em aço inoxidável ou ligas de titânio e sua função é prover suporte mecânico ao osso durante sua restauração, processo que dura de 4 a 12 semanas. Após a consolidação da fratura, esses componentes perdem sua função e por isso devem ser retirados. Muitas vezes, porém, não o são devido ao custo e desconforto ao paciente.

Até alguns anos atrás, pesquisadores vinham concentrando seus esforços na utilização de materiais inertes biologicamente, chamados de primeira geração de biomateriais, como os aços inoxidáveis, ou com superfície bio-ativa, chamados de segunda geração de biomateriais, como as ligas de titânio. Mais recentemente, a utilização de materiais absorvíveis pelo organismo, terceira geração de biomateriais [1], passou a ser investigada [1-7]. Agindo como placas ou hastes para fixação interna, ela seria absorvida pelo organismo após cumprir a sua função, não sendo necessária sua retirada. Assim, o custo com a sua retirada não mais existiria, tampouco o desconforto ao paciente, além de outros problemas relatados na literatura como *stress shielding* e interferência em estudos radiológicos [2]. Porém, não foi reportada na literatura algum caso de sucesso até o presente momento [2,8].

Para que uma liga metálica possa ser usada como implante bioabsorvível o primeiro requisito é que os elementos que compõem a mesma sejam compatíveis com o corpo humano e possam ser absorvidos sem causar efeitos tóxicos. Idealmente seria que os elementos tivessem alguma função benéfica no organismo humano. O segundo requisito para a utilização de um material como implante temporária é que tenha propriedades mecânicas similares às do osso humano. O terceiro requisito é que a resistência à corrosão seja suficiente para suportar as condições impostas pelo corpo

humano por pelo menos 6 meses. Na prática, um tempo de vida entre 90 dias e um ano é necessário para componentes implantados no corpo humano com a função de restaurar fraturas. As ligas convencionais de magnésio, candidatas com maior potencial de sucesso, não raro suportam menos do que isso e em menos de dois meses estão degradadas, perdendo a função de suporte mecânico [1,3,9].

Dessa forma, a baixa resistência à corrosão tem impedido um maior uso das ligas de magnésio como implantes temporários na restauração de fraturas. As ligas amorfas, por mais que melhorem a resistência das ligas à corrosão [10-13] ainda não atingem o valor mínimo desejado. A dificuldade no processamento dessas ligas em diâmetros maiores que 4,0mm dificulta sua aplicação prática.

Assim, o foco dos estudos se tornou a modificação superficial dessas ligas e/ou seu recobrimento. Por isso, a utilização de recobrimento passa a ser a alternativa mais simples e de menor custo. Como o recobrimento deve possuir também as características de biocompatibilidade e resistência à corrosão, as apatitas parecem ser candidatas muito adequadas à essa aplicação [14]. Além de serem biocompatíveis, são bioativas. Os materiais bioativos são capazes de interagir com o tecido vivo sem promover a formação de tecido fibroso intermediário, promovendo a bioadesão. Além disso, apresentam ausência de toxicidade local e sistêmica, ausência de respostas inflamatórias e osteocondutividade [15]. Dependendo de algumas características como composição química, cristalinidade, homogeneidade e porosidade da camada formada, podem resistir no organismo humano até 4 anos [15]. Para a aplicação em questão, esse tempo é demasiado grande. Portanto, se faz necessário encontrar o equilíbrio certo entre esses fatores que nos proporcionariam atender ao período mínimo de 3 meses e não mais do que 1 ano. Mais do que isso, encontrando a relação entre esses fatores será possível estimar o tempo que o recobrimento resistirá a corrosão em meio fisiológico, sendo possível manipular alguns desses fatores para aumentar ou diminuir o tempo de corrosão conforme a conveniência da aplicação exigir.

1.1 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é investigar a influência da modificação de superfície da liga comercial de magnésio AZ91, por meio de seu recobrimento com apatitas utilizando o Método Biomimético, na sua resistência eletroquímica, a fim de possibilitar o desenvolvimento de um material com potencial de corrosão mais nobre e resistência à corrosão mais adequada para o emprego deste como implante bioabsorvível para fixação óssea. Pretende-se, então, com esse estudo definir parâmetros de processamento para o controle da obtenção de recobrimentos que aumentam o potencial de corrosão e a resistência eletroquímica da liga estudada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomaterial

Um biomaterial pode ser definido como sendo um material usado no tratamento de pacientes e que, em algum momento, interage com o tecido por longos períodos de tempo, exercendo uma determinada função no organismo, de modo que a interação é um fator importante do tratamento. Essa definição exclui todos os materiais que entram em contato com o tecido por curtos períodos de tempo e inclui os materiais cuja interface com o tecido dura mais de algumas horas. Assim, o tempo de contato com o tecido do paciente, distingue um biomaterial de outro material usado pelos cirurgiões de maneira transiente, como um bisturi, por exemplo [16].

2.2 Elementos Químicos no Organismo

São classificados de duas maneiras: Essenciais e Não essenciais. Elementos essenciais estão presentes em todo tecido saudável de todas as coisas vivas, em concentrações praticamente constantes de uma espécie para outra. Suas deficiências induzem anomalias físicas e estruturais que são acompanhadas de mudanças bioquímicas específicas, mas reversíveis, uma vez restaurados os níveis normais [16]. Dividem-se em 2 grupos:

- Majoritários: Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Sódio, Magnésio, Fósforo, Enxofre, Potássio, Cálcio e Cloro.
- Minoritários: Flúor, Silício, Vanádio, Cromo, Manganês, Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre, Zinco, Arsênio, Selênio, Molibdênio, Estanho e Iodo.

Não exercem efeito benéfico e são divididos em 2 grupos:

- Tóxicos mesmo em Pequenas Quantidades: Cádmiu, Mercúriu, Chumbo e Berílio.

- Fisiologicamente Indiferentes: Alumínio¹, Boro, Nióbio, Prata, Ouro e Titânio.

2.2.1 Toxicidade

Metais extremamente raros na natureza tendem a ser encontrados em quantidades muito pequenas nos tecidos e que são normalmente (embora não necessariamente) tóxicos, pois o corpo não faz uso deles.

Elementos Minoritários [16]:

- Níquel: Elemento geralmente considerado como sendo não tóxico, mas isso por ser muito pouco absorvido pelo organismo. No entanto, a toxicidade depende da rota de administração (dose letal via oral de sais de níquel: 2g/kg) e a dose letal por outras vias pode ser consideravelmente menor. O Níquel também parece ser cancerígeno e tem histórico de causar hipersensibilidade.
- Molibdênio: O Molibdênio afeta inúmeras enzimas, porém a extensão da toxicidade depende muito da presença de íons de cobre e sulfato.
- Vanádio: Há relatos divergentes sobre sua toxicidade. Aparentemente afeta as enzimas, assim como outros metais tóxicos.
- Cromo: O cromo trivalente tem uma toxicidade muito baixa, enquanto o hexavalente é mais tóxico. Assim como para o níquel, existem casos de hipersensibilidade e câncer.
- Cobalto: Geralmente tem baixa toxicidade e pode-se ingerir grandes doses, antes que os efeitos tóxicos apareçam. Provoca anemia, pois interfere na absorção de ferro, e também pode provocar falência cardíaca.

¹ A absorção do alumínio pelo organismo é tão lenta que sua toxicidade é quase desconhecida. Porém, se entrar direto na corrente sanguínea, tem efeitos tóxicos significantes.

- Cobre: Acumula-se no fígado e não tem efeito tóxico até determinada concentração. Provoca hepatite necrótica e cirrose, seguido por anemia aguda e disfunção do fígado. Também pode se acumular no cérebro e nos rins.

Elementos Não essenciais [16]:

- Cádmiio: É extremamente tóxico não importando a rota de administração, e produz mudanças histológicas. A toxicidade aguda é manifestada pela gastroenterite após a ingestão e edema pulmonar agudo, após inalação. A absorção leva a anemia e lesões pulmonar, renal e gastrointestinal. Acumula-se especialmente nos rins e no fígado e está associado com hipertensão e osteomalacia. Seus efeitos estão fortemente ligados à presença de outros metais, especialmente zinco.
- Mercúrio: Existem três tipos de envenenamento por mercúrio: Exposição ao vapor de mercúrio, mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico. A inalação provoca irritação bronquial aguda, e a maior parte do absorvido vai para os rins. Compostos de mercúrio inorgânico solúveis são prontamente absorvidos e são muito tóxicos, afetando os intestinos e os rins. O maior de todos os males parece ser o causado pelos alquilas derivadas do mercúrio que afetam o sistema nervoso central.
- Chumbo: Os efeitos mais importantes do chumbo são a inibição da síntese de hemoglobina e a redução na vida das células vermelhas do sangue.
- Berílio: Compostos de berílio são tóxicos, causando necroses, tumores e uma resposta imune. Porém apresentam propriedades bactericidas quando em pequenas concentrações.
- Alumínio: O alumínio é tão lentamente absorvido que sua toxicidade é pouco conhecida. Para altos níveis de ingestão, pode interferir na absorção de fosfato, produzindo complexos de alumínio-fosfato no intestino e causando a queda no ATP (adenosina trifosfato) e aumento do ADP (adenosina difosfato) e

AMP (adenosina monofosfato). Se o metal ganhar acesso ao corpo por outra rota, porém, sua toxicidade torna-se clinicamente aparente (Ex: Hemodiálise) [16]. Os sintomas clínicos incluem fraturas nos ossos e encefalopatia. Além disso, estudos recentes têm atribuído ao alumínio neuropatologias como o mal de Alzheimer [1,5].

Ademais, o arsênico, além do cádmio, níquel e cromo, foi implicado como cancerígeno baseado em investigações epidemiológicas. Além disso, berílio, cobalto, ferro, chumbo, titânio e zinco foram reportados como indutores de tumores em animais experimentais. Também foi reportada a toxicidade do bismuto e casos de hipersensibilidade ao cobalto [16].

2.3 Biocorrosão

O meio tecidual é física e quimicamente diferente das condições ambientes. Conseqüentemente, um metal que tenha bom desempenho no meio ambiente (inerte ou passivo) pode sofrer corrosão severa em meio fisiológico. Enquanto a resistência à corrosão determina a aplicação e o sucesso em longo prazo dos implantes metálicos, partes diferentes do corpo humano possuem diferentes valores de pH e concentrações de oxigênio. Um implante que tenha um bom desempenho em uma parte do corpo pode não ser adequado para outra parte [1]. A corrosão também pode ser acelerada devido a íons em solução. Sob condições normais, a maioria dos fluidos corporais possui em torno 0,9% de sais, a maioria soluções de Na^+ e Cl^- , além de amino ácidos e algumas proteínas solúveis. Esses fluidos tem um pH praticamente neutro (7,2–7,4 à 37°C, e 1 atm de pressão). Porém, o pH do fluido corporal pode cair para valores entre 3 e 4 quando uma reação inflamatória está presente [1]. Combinados com a flutuação na força iônica devido à alta pressão sanguínea, ou à depósito de íons, o corpo humano se mostra como sendo um ambiente agressivo para qualquer implante. Assim, quando se estuda corrosão em implantes *in vitro*, existem alguns meios costumeiramente utilizados. Os mais comuns são as soluções fisiológicas (SBF) [10,16-25], como a solução de Hank [9,11,13,26] e a solução de Ringer [27,28].

2.3.1 Biocorrosão do Magnésio e Suas Ligas

Os estudos para o desenvolvimento de implantes biodegradáveis passam pelo conhecimento do comportamento eletroquímico da liga. A superfície dos implantes de magnésio sofrem passivação, formando uma camada de oxido de magnésio quando expostas ao ar, a qual previne reações químicas adicionais. Todavia, o magnésio é severamente atacado em ambientes salinos como o corpo humano. Como polímeros biodegradáveis, o magnésio pode ser inteiramente absorvido pelo organismo [1]. Seu excesso é muito bem processado e excretado pelos rins, fazendo com que seja muito improvável que esse metal esteja presente no organismo em concentrações consideradas excessivas [1]. As ligas de magnésio corroem em ambiente aquoso por diversas reações de oxi-redução. Geralmente a corrosão do magnésio em água vai produzir hidróxido de magnésio e gás hidrogênio. A reação líquida é dada pela equação abaixo:



Tipicamente, o zinco é usado como elemento de liga e ele também possui a habilidade de retirar íons de hidrogênio da solução. Se ele for usado nas ligas de magnésio como elemento de liga, então a seguinte reação também ocorrerá [1]:



Magnésio metálico também pode retirar íons de zinco da solução:



Inúmeros estudos têm sido realizados com as diferentes variações das ligas de magnésio. Sabemos que materiais menos nobres, ou seja, com baixos valores de E_{CORR} , apresentam alta susceptibilidade à corrosão e, uma vez que essa corrosão é iniciada, baixos valores de densidade de corrente (I_{CORR}) significam baixas taxas de corrosão [26]. Portanto, tendo o magnésio puro um potencial padrão de corrosão em torno de -2400 mV [1], ele é altamente reativo, sendo, assim, altamente suscetível à corrosão. Além disso, altos valores de I_{CORR} também são observados para o magnésio puro [29,30], fazendo com que sua taxa de corrosão seja alta. A baixa resistência à corrosão do magnésio, aliada ao baixo potencial de corrosão têm sido os principais

limitantes do seu uso como biomaterial. Sua corrosão em meio fisiológico ocorre muito rapidamente, gerando hidróxido de magnésio, cloreto de magnésio e gás hidrogênio (Equação 2.3.1.1). Este último em particular tem um efeito muito indesejado. Altas taxas de corrosão elevam a produção de gás hidrogênio e levam à formação de bolsas de gás, que causam reações adversas e inibem o crescimento ósseo [2,31].

Para diminuir a taxa de corrosão, algumas estratégias têm sido empregadas. A adição de elementos de liga é uma delas. Assim, as ligas comerciais contendo Al e Zn (série AZ) passaram a ser investigadas [30]. Porém, seu potencial de corrosão ainda era considerado pouco nobre, com valores de E_{CORR} em torno de -1500 mV e densidade de corrente da ordem de 0 a 70 $\mu A/cm^2$ [9,17-20,22,29,32]. Em paralelo, estudos com as ligas de Mg contendo íons de terras raras (famílias WE, EZ e LAE) foram conduzidos, mas sua resistência à corrosão e seu potencial de corrosão não eram melhoradas significativamente [33]. Foram então desenvolvidas novas ligas de Mg. Tanto contendo íons de terras raras, como MgCe, MgLa e MgNd [24], por exemplo, quanto contendo apenas íons presentes no organismo, como MgZnCa, MgZn e MgCa [25], esta última sendo considerada a família de ligas mais promissora até o momento [1]. No entanto, não foram reportados valores de potencial (E_{CORR}) maiores do que -1400mV.

Existe um número grande de elementos de liga usados nas ligas a base de magnésio na tentativa de controlar suas propriedades eletroquímicas e sua viabilidade como implante. Elementos como Mn, Cu, Al, Ca, Zr, Gd, e Zn têm sido explorados [1]. Avanços no desenvolvimento de novas composições e ligas de alta pureza produziram resistência à corrosão melhorada e, assim, um decréscimo na taxa de liberação de hidrogênio [1]. Entretanto, a solubilidade de elementos de liga no magnésio cristalino é limitada e as taxas de corrosão podem ser modificadas apenas dentro de uma faixa limitada. Assim, a evolução de hidrogênio permanecerá sendo um problema durante a degradação de ligas cristalinas de magnésio [1]. Sabemos que a adição de zinco em teores maiores que 28% at. altera o mecanismo de corrosão em meio fisiológico, reduzindo a produção de gás hidrogênio à níveis aceitáveis [10].

Isto, porém, é impossível de acontecer em ligas cristalinas. A adição de Zn na liga de Mg em teores de 28% at. ou mais, supera, e muito, o limite de solubilidade do zinco no magnésio. Isto leva a formação de 2ª fase precipitada no contorno de grão, atuando como pontos de início de corrosão, diminuindo sua resistência à corrosão [31]. Neste aspecto as ligas amorfas possuem uma vantagem incontestável sobre suas correspondentes cristalinas. Com um teor de Zn acima de 28% na liga, uma densa camada amorfa rica em zinco é formada, protegendo a superfície e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de corrosão e a produção de gás hidrogênio [31]. Por possuírem uma estrutura homogênea e uniforme, as ligas amorfas apresentam uma corrosão uniforme, ao passo que as ligas cristalinas sofrem corrosão não uniforme [34], outra limitação das ligas cristalinas de magnésio para aplicações biomédicas. Estudos realizados com as ligas amorfas da família MgZnCa [10,12,13,35] e com a liga $Mg_{75}Cu_{13.33}Y_{6.67}Zn_5$ [11], no entanto, reportaram valores de E_{CORR} entre -850 e -1300 mV, e densidade de corrente da ordem de $10\mu A/cm^2$, sendo o melhor resultado de uma liga de magnésio até o momento.

Outra alternativa para melhorar o comportamento eletroquímico das ligas de magnésio é sua modificação superficial. Processos de MAO (*micro-arc oxidation*) realizados na liga AZ31 visando sua modificação superficial, mostrou resultados promissores [21], porém o mesmo processo realizado na liga AZ91 não mostrou alterações relevantes [18,20]. Trabalhos também foram realizados com a deposição de filmes, com melhora nas propriedades eletroquímicas em comparação com a liga sem deposição [26]. O uso de revestimentos é outra forma de modificar o comportamento eletroquímica de ligas metálicas. Ravazi et al investigou diversos recobrimentos de biocerâmica na liga AZ91 [18-20, 36-41]. Os valores de potencial encontrados não foram muito diferentes das outras soluções usadas até o momento, em torno de -1300 mV, porém a densidade de corrente variou entre valores muito baixos, como $0,0016\mu A/cm^2$ [19] e $0,11\mu A/cm^2$ [18,20]. Shu et al estudou recobrimentos de camada simples e dupla contendo fosfato de níquel e óxido de zircônio [32]. Os resultados foram muito bons, com E_{CORR} da ordem de -200mV e densidade de corrente da ordem de $0,5\mu A/cm^2$. Porém, a presença de níquel, elemento

comprovadamente alergênico [1,16], torna sua aplicação restrita como material bioabsorvível. A Tabela 2.3.1.1 mostra alguns dos principais resultados de trabalhos que tiveram objetivo de aumentar o potencial de corrosão das ligas de magnésio

Porém, até o momento nenhuma liga de magnésio, seja ela amorfa ou cristalina, conseguiu cumprir os requisitos mínimos de resistência à corrosão afim de manter suas propriedades mecânicas pelo tempo necessário à consolidação óssea [1,2,8].

Tabela 2.3.1.1 – Informações relevantes sobre trabalhos realizados com ligas de magnésio visando melhorar sua resistência à corrosão.

Material	Método Recobrimento	Pré Tratamento	Meio Corrosivo	Taxa Varredura (mV/s)	Eletrodo Referência	Tempo OCP (min)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	E_{CORR} (mV) x Eletrodo Referência	Ref.
Mg-Nd	-	-	SBF	-	SCE	10	-	-1800	24
Mg-Ce	-	-	SBF	-	SCE	10	-	-1800	24
Mg-La	-	-	SBF	-	SCE	10	-	-1750	24
AZ31	-	PEO	SBF	1	SCE	30	0,4738	-1640	22
Mg-0,8Ca	-	-	SBF	1	SCE	15	-	-1560	25
AZ31 + CaP (60°C)	Imersão em solução	-	PBS	0,5	SCE	30	5,64	-1560	42
Mg-20Zn	-	-	SBF	1	SCE	15	-	-1550	25
ZK60	-	-	Hank's (310K)	1	SCE	-	119	-1528	26
AZ31	-	-	SBF	1	SCE	30	14,02	-1508	22
Mg Puro (99,9%wt)	-	-	0,15 M NaCl	1	Ag/AgCl	120	300	-1500	29
AZ91D	-	-	Hank's (37°C)	10	Ag/AgCl / 3M KCl	30	41,2	-1490	9
Mg + 120' Anodização	-	-	0,15 M NaCl	1	Ag/AgCl	120	27	-1480	29
AZ91 + diopside	EPD	MAO	SBF	1	SCE	60	0,11	-1480	18/20
AZ91D + HA (180')	EDP	-	Hank's (37°C)	10	Ag/AgCl / 3M KCl	30	0,1	-1460	9
AZ91	-	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	22,14	-1448	17
Mg67Zn28Ca5 Cristalizado	-	-	Artificial Sweat	2	SCE	60	281,8	-1409	12
AZ91 + HA	EDP	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	2,21	-1406	17
AZ31 + HA ₀ (Ca/P = 1,67)	Microondas	-	t-SBF	1	Ag/AgCl	-	24,1	-1372	23
AZ91 + HA	Sol-Gel	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	2,83	-1343	17
Mg67Zn28Ca5 Amorfo	-	-	Artificial Sweat	2	SCE	60	117,2	-1316	12
ZK60 +Fe (1200s)	MEVVA	-	Hank's (310K)	1	SCE	-	1,363	-1295	26
AZ91 + Bridgite	EPD	ASD	SBF	1	SCE	60	0,00158	-1290	19
AZ91D + 180' Anodização	-	-	0,15 M NaCl	1	Ag/AgCl	120	0,0625	-1286	29
AZ31 + HA	HT	PEO + NaOH	SBF	1	SCE	30	0,0021	-1234	22
Mg63Zn30Ca4 Ag3	-	-	Hank's (310K)	1	Ag/AgCl	-	-	-1150	13
Mg ₆₀ Zn ₃₄ Ca ₆ Amorfo	-	-	-	-	-	10	-	-1100	35
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Y ₁₀ Zn ₅ Amorfo	-	-	Hank's (310K)	1	SCE	20	17	-1030	11
Mg ₆₀ Zn ₃₆ Ca ₅ Amorfo	-	-	SBF	-	SHE	300	-	-860	10
AZ31 (250V)	-	MAO	SBF	3	SCE	3	1,67	-750	21
AZ31 + Ni-P/ Ni-P-25ZrO ₂	Electroless Coating	HF	3,5 wt% NaCl	1	Ag/AgCl	10	0,374	-321	32
AZ31 + Ni-P	Electroless Coating	HF	3,5 wt% NaCl	1	Ag/AgCl	10	1,243	-178	32

2.4 Magnésio

A história do magnésio tem início em 1755, quando este foi descoberto em Magnesia. O magnésio não podia ser isolado até que, em 1808, H. Davy extraiu o metal puro com sucesso através da eletrólise do sulfato de magnésio. Antes de 1945, o magnésio era comumente usado na forma de pó ou fita para flashes de luz na indústria militar e pirotécnica. Após a 2ª Guerra Mundial, a indústria do magnésio diminuiu muito, devido aos altos custos de produção frente ao alumínio [43]. Recentemente, as ligas de magnésio passaram novamente a ser utilizadas em muitas áreas industriais, como a automotiva e aeroespacial, já que a necessidade por redução de consumo de combustível e emissão de CO₂ demandava por materiais estruturais mais leves. Agora, aliando as propriedades estruturais, biocompatibilidade e biodegradabilidade, muitos pesquisadores têm investigado as ligas de magnésio como potenciais candidatas a serem empregadas como implantes temporários [2,5-7,44].

O magnésio é o elemento de número 12 na tabela periódica, possuindo, portanto, número atômico igual a 12. Os isotopos 24, 25 e 26 existem naturalmente em uma razão de 7:1:1, resultando, assim, em uma massa atômica de 24,32. Os doze elétrons que ocupam os orbitais eletrônicos estão distribuídos nos estados 1s² 2s² 2p⁶ 3s². O magnésio solidifica a 650°C, em cristais hexagonais compactos (HC), aumentando sua densidade em 4%. Seus parâmetros de rede a temperatura ambiente são: a=0.32092 nm e c=0.52105 nm. A razão c/a é igual a 1.624, que é muito próxima ao valor ideal de empacotamento de 1.633 [43].

As propriedades mecânicas do magnésio puro estão listadas na tabela 2.4.1 [45]. Sua resistência é muito baixa para a maioria das aplicações industriais. Assim, o magnésio é geralmente ligado com outro elemento para melhorar suas propriedades mecânicas, assim como resistência a corrosão. Os elementos de liga mais usados nas ligas de magnésio são o alumínio, berílio, cálcio, silício e zinco. De acordo com von Mises [43] mais de 5 sistemas de escorregamento independentes devem agir para que policristais deformem uniformemente e sem falha no contorno de grão. Como o magnésio tem a

estrutura cristalina HC, seu número de sistemas de escorregamento independentes é menor que 5. Assim, é necessário que sistemas de escorregamento não basais sejam ativados ou que a deformação ocorra por macla [43].

Tabela 2.4.1 [45]: Propriedades mecânicas do magnésio puro (99,9wt%)

Condição	Tensão de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Resistência à Compressão (MPa)	Deformação à Fratura (%)	Dureza (H _B)
Fundição de Areia (13mm de espessura)	90	21	21	2 – 6	30
Extrusão (13mm de espessura)	165 - 205	69 – 105	34 – 55	5 - 8	35
Folha Laminada	180 - 220	115 – 140	105 – 115	2 - 10	45 - 47
Folha Recozida	160 - 195	90 – 105	69 – 83	3 – 15	40 - 41

2.5 Ligas a Base de Magnésio

As ligas de magnésio podem ser divididas de acordo com os elementos de liga presentes na liga e são nomeadas de acordo com as convenções da American Society for Testing and Materials (ASTM). A nomenclatura é um sistema de 3 partes composto por letra-número-letra. Ele consiste em informar os dois elementos de liga principais presentes na composição em ordem decrescente (primeira letra); o teor desses elementos de liga aproximados ao número inteiro mais próximo e na mesma ordem das letras anteriores

(número); e a pureza dessa liga (segunda letra). As vezes uma outra letra seguida de um dígito aparece na sequencia, indicando o tratamento termico a que essa liga foi submetida. Em termos de processamento, as ligas de magnésio podem ser divididas em forjadas e fundidas. As forjadas são inicialmente fundidas e posteriormente trabalhadas a quente ou a frio para atingirem as formas e propriedades desejadas. As fundidas são feitas diretamente em sua forma final, utilizando-se de um dos métodos disponíveis. Este método é usado geralmente para peças de formas complexas. As principais ligas comerciais incluem as séries AZ (MgAlZn), AM (MgAlMn), EZ (MgREZn), ZK (MgZnZr) e WE (MgREZr).

O primeiro uso reportado do Mg para aplicação biomédica data do final do século XIX, em 1878 por Edward C. Huse, que utilizou fios de magnésio para estancar vasos rompidos. As ligas de Mg, por sua vez, foram aplicadas pela primeira vez em 1917, por E.W. Andrews, que utilizou fios e cliques de MgAl, MgCd e MgZn [46]. Essas ligas, porém, vêm sendo crescentemente estudadas para aplicações biomédicas como implantes e stents [2,5-7,44]. Isto é motivado pelas excelentes propriedades dessa liga, como densidade ($\rho=1,74$ a $2,00\text{g/cm}^3$) e módulo elástico ($E=41$ a 45GPa) próximos aos do osso ($\rho=1,8$ a $2,1\text{g/cm}^3$ e $E=3$ a 20GPa) [2,31]. Além disso, as ligas de Mg possuem alta biocompatibilidade, baixo custo e são biodegradáveis. Isto as torna fortes candidatas à utilização como implantes temporários.

2.5.1 Liga Comercial AZ91

Entre as ligas comerciais de magnésio, duas se destacam por suas propriedades e uso difundido e, assim grande disponibilidade comercial. São elas a AZ31, que contém como elementos de liga principais o Alumínio e o Zinco em teores de 3% e 1% em massa, respectivamente; e a liga AZ91, que também possui os mesmos elementos de liga, porém em teores de 9% e 1% respectivamente. Esta, representa mais de 90% do volume total das ligas de magnésio fundidas usadas comercialmente. O alumínio é usado como elemento de liga para melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão das

ligas de magnésio. De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Mg-Al mostrado na Figura 2.5.1.1, o alumínio é solúvel em magnésio até 12wt% a uma temperatura de 430°C, mas apenas 3,2wt% a 200°C. Assim, uma grande quantidade do intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β) precipita, atuando como barreira à deformação. Além disso, os átomos de alumínio em solução sólida também promovem aumento da resistência mecânica da liga. Na liga AZ91, o zinco normalmente ocupa o lugar do alumínio no $Mg_{17}Al_{12}$, formando um intermetálico ternário de composição $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ [47]. Portanto, a liga AZ91 pode ser tratada como sendo uma liga binária MgAl, como mostra a Figura 2.5.1.2 (diagrama de equilíbrio Mg-Al VS Mg-Al-1Zn).

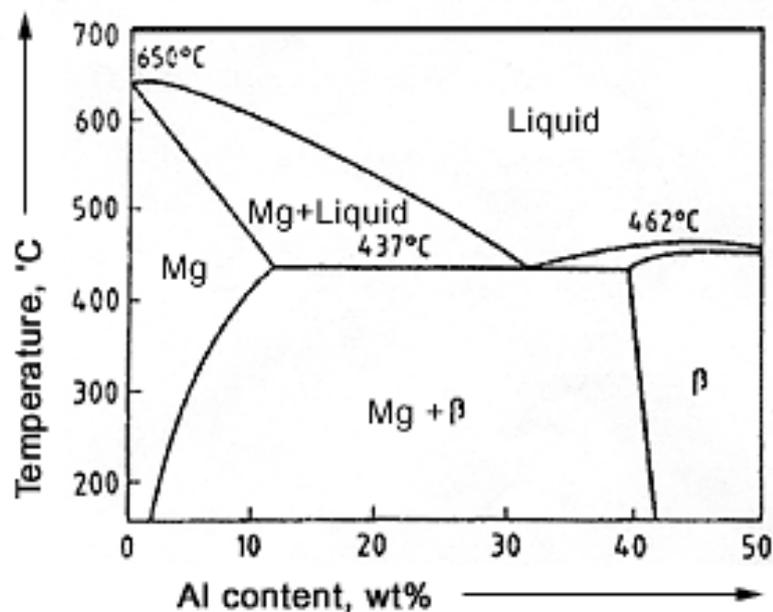


Figura 2.5.1.1 – Diagrama de equilíbrio Al-Mg. Lado rico em Mg.

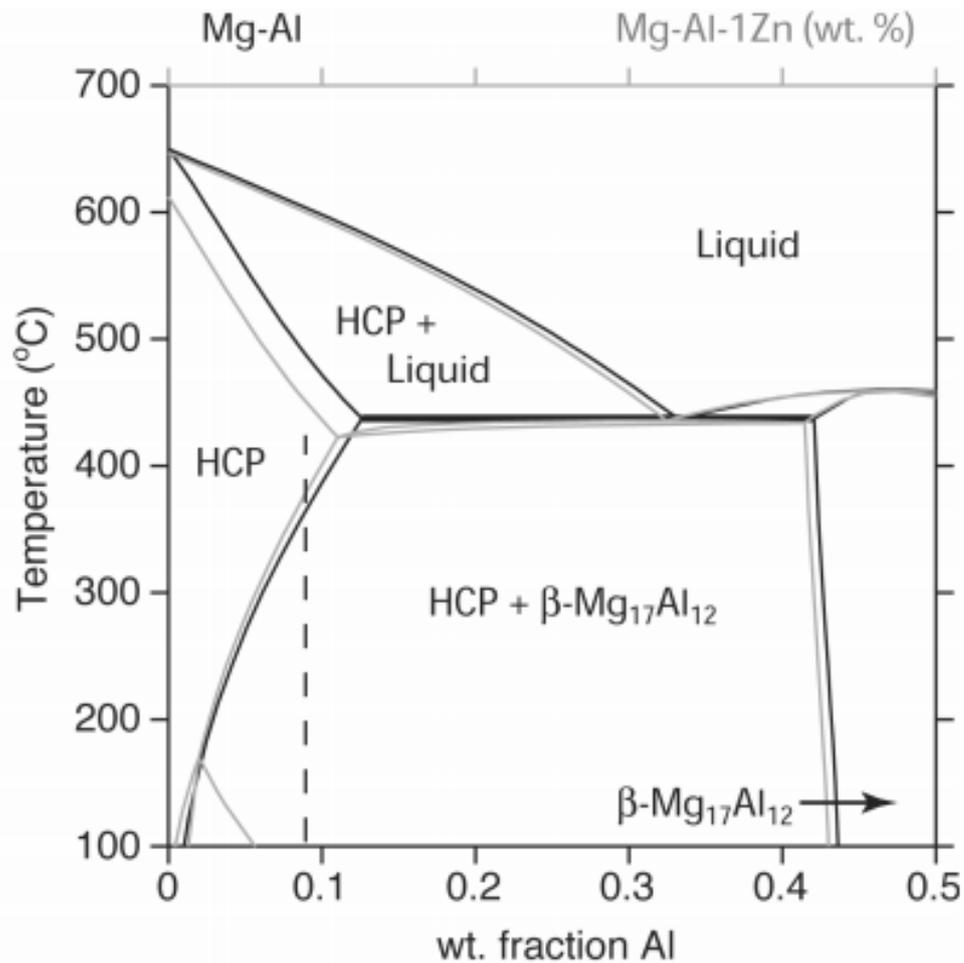


Figura 2.5.1.2 [48] – Corte do diagrama ternário MgAlZn em teor de Zn de 1%. A figura mostra apenas o lado rico em Mg. As linhas pontilhadas indicam o teor de Al na liga AZ91 e a correspondente temperatura de transformação de fases (HCP+ β \rightarrow HCP); e as linhas cinzas mostram a mudança da linha solvus devido à adição de Zn.

A liga comercial AZ91 foi escolhida para este estudo pois é uma das ligas comerciais de magnésio mais usadas [49], pode ser obtida com relativa rapidez e a baixo custo. Além disso, apesar de conter 9% de Al como elemento de liga, estudos anteriores mostram sua aplicação em potencial para implantes bioabsorvíveis [50,51]. A tabela 2.5.1.1 [52] mostra as principais propriedades mecânicas e a tabela 2.5.1.2 [45], as propriedades físicas da liga AZ91. A tabela 2.5.1.3 compara algumas delas com as do osso e a tabela 2.5.1.4 traz a composição base da liga.

Tabela 2.5.1.1 [52]: Propriedades mecânicas da liga AZ91.

Propriedade	Unidade	Valor
Tensão de Ruptura	MPa	240
Tensão de Escoamento (0,2%)	MPa	160
Tensão de Compressão	MPa	160
Deformação à Fratura	%	3 - 7
Módulo Elástico (tração)	GPa	45
Módulo Elástico (cisalhamento)	GPa	17
Dureza	H _B	63
Resistência ao Impacto (Charpy)	J	9

Tabela 2.5.1.2 (@20°C) [45]: Propriedades físicas da liga AZ91.

Propriedade	Unidade	Valor
Densidade	g/cm ³	1,81
Temperatura Liquidus	°C	599
Temperatura de Fusão	°C	420
Coef. de Expansão Térmica Linear	µm/mK	26
Calor Latente de Fusão	kJ/kg	370
Calor Específico	kJ/kgK	1.02
Condutividade Térmica	W/Km	51
Condutividade Elétrica	MS/m	6,6

Tabela 2.5.1.3: Comparação de propriedades da liga de magnésio AZ91 com as do osso humano.

Material	Resistência à Tração (MN/m ²)	Dureza Vickers (H _v)	Módulo de Young (GN/m ²)
Osso Humano	137,3	26,3	30
Liga AZ91	240	71	45

Tabela 2.5.1.4: Composição base das ligas AZ91 (%wt).

Liga	%Mg	%Al	%Zn	%Si	%Mn
AZ91	90,0	8,25 – 9,7	0,35 – 1,0	≤0,1	≥0,13

2.6 Fosfatos de Cálcio

Os fosfatos de cálcio são os compostos inorgânicos presentes em maior quantidade nos nossos ossos e dentes [50]. O fosfato de cálcio mais conhecido e utilizado como biomaterial é a hidroxiapatita (HA), que é a forma cristalina e mais estável deste composto. Porém, a HA não é o único fosfato de cálcio que conhecemos. Os outros fosfatos de cálcio são: O fosfato tetracálcico (TeCP), fosfato de cálcio amorfo (ACP), fosfato tricálcico (TCP), fosfato octacálcico (OCP), mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD), mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP), pirofosfato de cálcio (CPP), pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD), fosfato heptacálcico (HCP), di-hidrogênio fosfato heptacálcico (TDHP), fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM) e metafosfato de cálcio (CMP). Desses apenas a HA, o ACP, o OCP e o TCP são de interesse biológico. A Tabela 2.6.1 mostra a composição química de cada um deles.

Tabela 2.6.1: Fosfatos de cálcio e suas composições químicas.

Fosfato de Cálcio	Composição Química
Fosfato Tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Fosfato Tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Fosfato Octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Mono-hidrogênio Fosfato de Cálcio Di-Hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mono-hidrogênio Fosfato de Cálcio (DCP)	CaHPO_4
Pirofosfato de Cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Pirofosfato de Cálcio Di-Hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fosfato Heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$
Di-Hidrogênio Fosfato Tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$
Fosfato Monocálcico Mono-Hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Metafosfato de Cálcio (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Uma das propriedades mais importantes dos fosfatos de cálcio é a solubilidade em água. De forma geral, quanto maior a razão Ca/P, menor será a solubilidade. Sabe-se que esses compostos são mais solúveis conforme o pH diminui. Dessa forma, em pH fisiológico, a solubilidade dos fosfatos de cálcio e, conseqüentemente, sua degradação in vivo, é dada pela seguinte ordem: MCPM > α -TCP > DCPD > DCP > OCP > β -TCP > HA [15]. Portanto, quanto maior a sua solubilidade em água, menos estável o fosfato é em meio fisiológico.

Como a HA é extremamente estável em meio fisiológico, sua aplicação no recobrimento de implantes bioabsorvíveis não é indicada. Estudos efetuados por longos períodos de tempo têm mostrado que a HA começa a ser

reabsorvida gradualmente após 4 a 5 anos de implantação [15]. Apesar de todas as vantagens exibidas pela HA, seu uso clínico tornou-se limitado devido à sua lenta biodegradação. A partir desse reconhecimento, outros fosfatos de cálcio, que apresentam maior velocidade de reabsorção em comparação a HA, passaram a despertar interesse na utilização como biomateriais, tais como ACP, OCP, HA deficiente em cálcio (HA_D) e β -TCP. A maior solubilidade do ACP e da HA_D em comparação a HA torna-se uma característica importante para a sua utilização como biomaterial, pois confere a esses materiais maior velocidade de degradação no meio biológico. A velocidade de degradação de um material está fortemente relacionada à osteocondutividade e desempenha papel importante na fixação inicial de implantes com o tecido ósseo. Um material solúvel possibilita a troca de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} com o meio biológico, facilitando o crescimento ósseo. Estudos indicam que o OCP é um substituto ósseo mais adequado que a HA em aplicações onde se requer rápida formação óssea, devido à sua maior velocidade de reabsorção que é seguida pela formação de um novo tecido ósseo. A utilização do TCP juntamente com a HA tem sido uma alternativa viável para aumentar a velocidade de reabsorção da HA. Nestes casos, a velocidade de dissolução da mistura HA/TCP é controlada pela quantidade de TCP utilizado. Devido ao seu comportamento bioabsorvível, o TCP nas formas alotrópicas α e β , tem se tornado objeto de interesse na área de biomateriais, sendo utilizado na ortopedia e odontologia como material de preenchimento de cavidades e defeitos ósseos e fixação de tecidos moles ^[21] Assim, é interesse desse estudo, a investigação das outras variações de fosfatos de cálcio, mais solúveis em água e, portanto, menos estáveis em meio fisiológico, os adequando melhor à aplicação em questão.

2.7 Métodos de Recobrimento Mais Usados em Ligas de Magnésio

Existem inumeros métodos de recobrimento para substratos metálicos, porém nem todos são utilizados em ligas de magnésio. Alguns devido ao alto custo envolvido no processamento, outros por limitações tecnológicas, como por exemplo a temperatura usada durante o processo. Para aplicação em biomateriais, no entanto, existem ainda mais algumas limitações que restringem ainda mais a gama de recobrimentos disponíveis, como a toxicidade dos elementos envolvidos no processo [53]. Dentre os métodos usados nas ligas de magnésio para aplicação em materiais bioabsorvíveis, podemos destacar a eletrodeposição, o recobrimento hidrotérmico, via sol-gel e o biomimético.

2.7.1 Eletrodeposição

É o termo usado para a larga faixa de técnicas de deposição envolvendo corrente elétrica. Contempla deposição eletroquímica (ou deposição catódica), deposição eletroforética e algumas outras técnicas. Em geral, eletrodeposição é um processo de formação de recobrimento simples e de baixo custo que pode ser conduzido à temperatura ambiente. Tal técnica pode ser utilizada para formar inclusive recobrimento de fosfato de cálcio em substrato de Mg e suas ligas biodegradáveis [54]. Esta técnica é comumente realizada a partir de soluções aquosas, mas pode também ser realizada com a adição de solventes orgânicos, como o álcool, por exemplo. O processo de eletrodeposição de recobrimento de fosfato de cálcio em ligas de magnésio pode ser conduzido em corrente constante ou pulsada. A Figura 2.7.1.1 ilustra o processo de recobrimento por eletrodeposição.

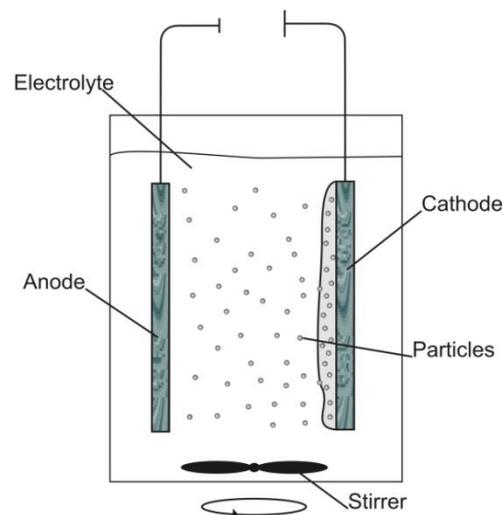


Figura 2.7.1.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento por eletrodeposição.

2.7.2 Método Hidrotérmico

Tratamento hidrotérmico é um processo simples e uma das técnicas de menor custo para recobrir superfícies metálicas. É bem similar à deposição biomimética e a precipitação química por via úmida, porém, como a deposição hidrotérmica é conduzida a temperaturas mais altas (maiores que 90°C) por um período de tempo relativamente alto (maior que 1,5h), os fosfatos de cálcio depositados são geralmente cristalinos. No entanto, é muito difícil formar recobrimentos de fosfato de cálcio puros no Mg e suas ligas, pois soluções aquosas a elevadas temperaturas causam corrosão severa ao Mg, enquanto a liberação de íons Mg^{2+} pode tanto formar uma camada superficial de $Mg(OH)_2$ e/ou substituir os íons Ca^{2+} na estrutura dos recobrimentos [55]. A Figura 2.7.2.1 ilustra o processo de recobrimento hidrotérmico.

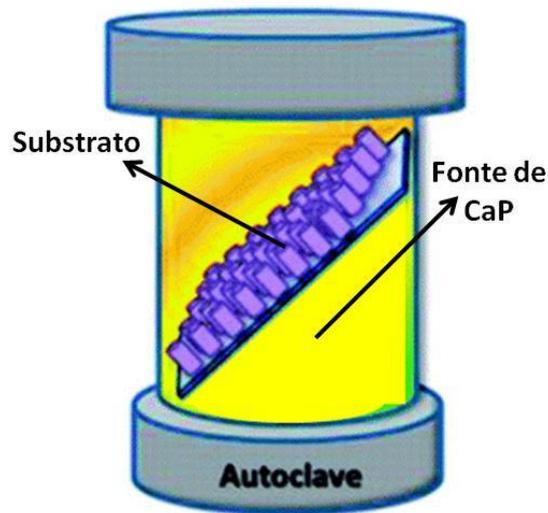


Figura 2.7.2.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento hidrotérmico.

2.7.3 Método Sol-Gel

Esta técnica consiste na imersão de um substrato em um líquido, o qual é uma solução concentrada de fosfato de cálcio com a textura de um gel. Para a preparação da fase sol são utilizados precursores de cálcio e fosfato, além de um ou dois solventes, geralmente etanol (como solvente único) ou água e etanol (quando são usados dois solventes). O precursor de fosfato, tipicamente P_2O_5 ou trietilfosfato, é dissolvido em etanol. O precursor de cálcio, frequentemente nitrato de cálcio, é também dissolvido em água ou etanol e, então, as soluções são misturadas. A mistura resultante é aquecida e recirculada em várias temperaturas até que os solventes tenham evaporado e uma solução mais viscosa seja obtida, atingindo um sol-gel. Os substrato a serem recobertos são então imergidos no sol-gel várias vezes até que o recobrimento de fosfato de cálcio seja formado. Posteriormente, um processo de cura a altas temperaturas é conduzido com o objetivo de aumentar a adesão substrato/recobrimento e atingir estruturas de apatitas no recobrimento. Quando esta técnica é aplicada em Mg e suas ligas, a temperatura de cura não pode exceder a temperatura de fusão do Mg ($650^{\circ}C$) para que não haja danos à integridade da superfície do substrato. Até o momento, a técnica de usar sol-gel seguido de imersão tem sido de baixo

custo e de fácil preparação e montagem, assim como permite o recobrimento em substratos de formas irregulares. Existe um potencial para o uso desse método no Mg e suas ligas, com temperaturas relativamente baixas e períodos curtos de incubação e ainda atingir recobrimentos com camada espessa [55]. A principal vantagem sobre as técnicas de precipitação espontânea é a alta adesão recobrimento/substrato. A Figura 2.7.3.1 ilustra o processo de deposição via sol-gel.

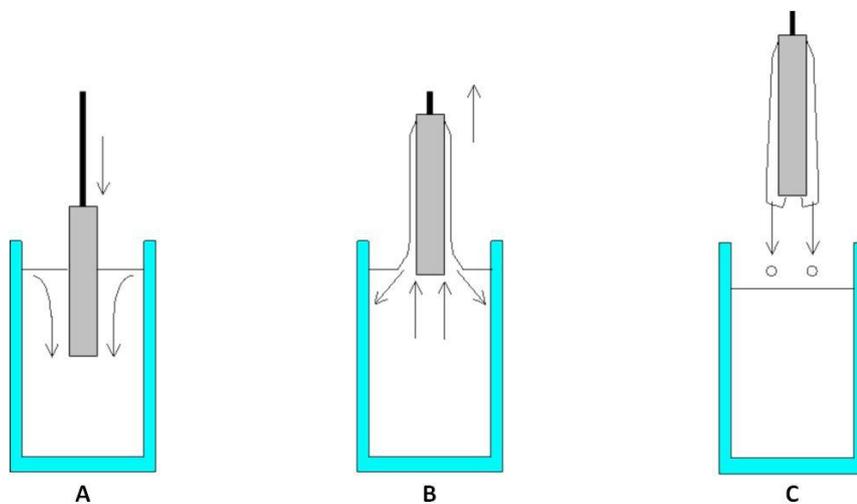


Figura 2.7.3.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento via sol-gel.

2.7.4 Método Biomimético

Do ponto de vista de preparação e montagem do experimento o Método Biomimético, que se baseia na precipitação espontânea de fosfatos de cálcio pela exposição do substrato à soluções supersaturadas, é a forma mais simples de realizar a deposição de recobrimentos de fosfatos de cálcio em Mg e suas ligas biodegradáveis. A fim de reproduzir as condições naturais, tal método utiliza uma solução de composição, pH e temperatura similares ao plasma sanguíneo denominada SBF (do inglês *Simulated Body Fluid*). Esses experimentos são sempre realizados em condições fisiológicas (temperatura e pH da solução) e os fosfatos de cálcio passam pelo processo de precipitação e crescimento na superfície do substrato. Esta técnica de recobrimento é de simples configuração e execução e é também um método de baixo custo para

criar recobrimento em várias amostras simultaneamente. Além disso, permite que amostras de geometrias complexas sejam recobertas. Dependendo da relação Ca/P, temperatura e pH da solução, recobrimentos de DCPD, fosfato octacálcico (OCP) ou hidroxiapatita deficiente em cálcio (HA_D) podem ser precipitados no Mg e suas ligas. Variações na composição iônica da solução inicial podem levar à deposição de fases como DCPD, DCPD + HA_D e HA_D [55].

Comportamento similar é observado para a temperatura: A medida que a temperatura é aumentada, observa-se que as intensidades dos picos de difração de DCPD nos recobrimentos de fosfato de cálcio diminuem, enquanto que a intensidade dos picos referentes à HA_D aumentam gradualmente. Ainda, a precipitação de fosfato tricálcico do tipo β (β -TCP) no Mg e suas ligas também pode acontecer. Como a solução SBF contém vários íons diferentes, fosfatos de cálcio com substituição de íons são sempre obtidos pelo método biomimético [55]. Ademais, a presença de Mg altamente reativo resulta na formação de fosfatos de cálcio enriquecidos de Mg, o que simultaneamente diminui a cinética de cristalização devido aos íons Mg^{2+} serem conhecidos inibidores de nucleação e crescimento de apatitas [15].

Outro parâmetro importante de processamento é o tempo. Varias investigações mostraram que imersões prolongadas em soluções supersaturadas promovem a formação de camadas de recobrimento mais espessas. Isso se o suprimento dos íons de cálcio e de fosfato forem abundantes [55]. Assim, nessas condições, a deposição biomimética requer renovação periódica da solução e a taxa de degradação do Mg pode ser controlada indiretamente através da espessura da camada de recobrimento. O recobrimento biomimético pode, ainda, ser realizado sob campo magnético. Na presença de campo magnético, foi observado aumento do tamanho dos cristalitos do DCPD precipitado, nos planos (020) e (040), permitindo que a cristalinidade do recobrimento fosse manipulada. A principal desvantagem dessa técnica, porém, é a possibilidade de formação de recobrimento de fosfato de cálcio não uniforme e demasiadamente poroso em substratos de Mg. Isso

pode ser causado pela formação do recobrimento ocorrer ao redor de bolhas de hidrogênio geradas na superfície do substrato durante a imersão [55].

Desde a sua primeira formulação, o Método Biomimético sofreu significativas variações visando acelerar o processo de deposição e alterar a cristalinidade da HA [56]. Em 2006, Aparecida realizou uma modificação deste método que representou grande importância para a área de biomateriais [57]. Com o crescente interesse na utilização de outros fosfatos de cálcio com propriedades mais promissoras que a HA, a autora desenvolveu 6 diferentes soluções SBF, as quais foram denominadas de SBF modificadas, possibilitando a obtenção das diferentes fases de apatita de importância biológica e o planejamento da composição do recobrimento de acordo com a solução utilizada. A partir destas modificações, a utilização do método biomimético passou a permitir o controle da composição do recobrimento bioativo. A Figura 2.7.4.1 ilustra o processo de deposição biomimética.

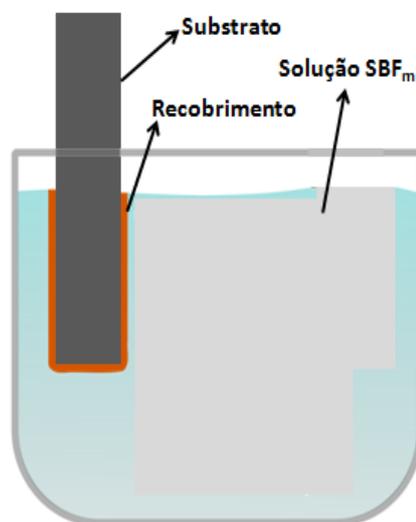


Figura 2.7.4.1 – Desenho esquemático ilustrando o processo de recobrimento pelo método biomimético.

2.8 Investigação e Desenvolvimento

Em um processo de investigação/pesquisa e desenvolvimento, muitos podem ser os fatores que afetam nossa variável de resposta. Além disso, podemos estar interessados em mais de uma variável resposta, tornando ainda

mais complexo o processo de investigação, já que os fatores que afetem uma variável não necessariamente afetam as outras. Por esse motivo e pela necessidade de uma organização eficiente e documentação acurada dos estudos, tomamos uso de algumas ferramentas de auxílio ao raciocínio sequencial, gestão da investigação e análise de dados tornando o processo de investigação mais rápido e preciso, tais como mapas de processo e produto e *design of experiments* (DOE). Informações adicionais sobre essas ferramentas se encontram no Anexo, itens 1 e 2.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento do Experimento

Uma vez mapeados os processo de preparação de recobrimento (Figura 3.1.1) e do produto final (Figura 3.1.2), pudemos observar alguns fatores que poderiam influenciar significativamente nos resultados de resistência à corrosão, assim como no potencial de corrosão. Alguns foram mantidos fixos em valores pré determinados, de acordo com o conhecimento prévio do mesmo processo em outras ligas metálicas [58]. Outros, foram fatores do nosso estudo.

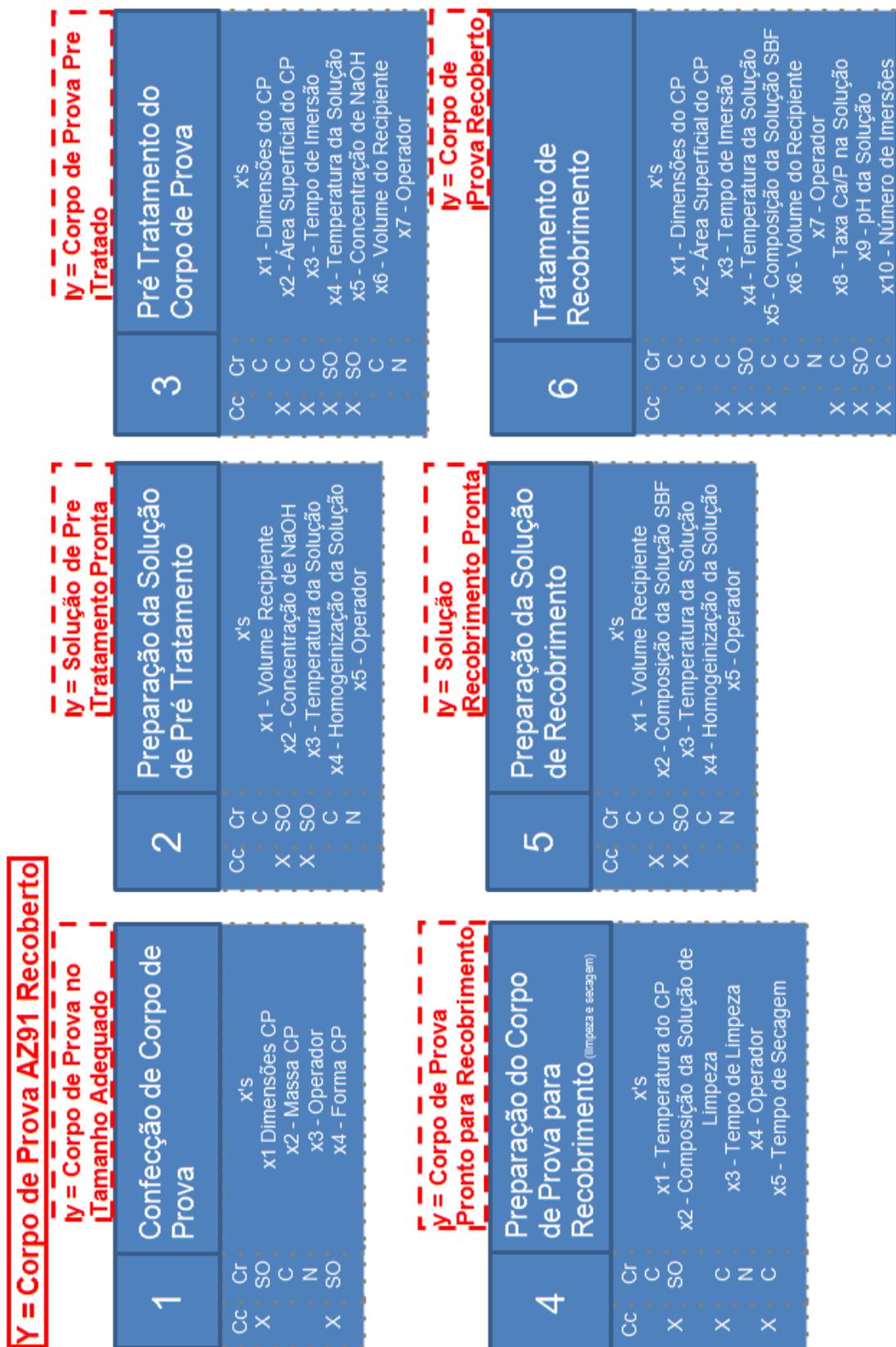


Figura 3.1.1 – Mapa de processo do método biomimético de recobrimento.

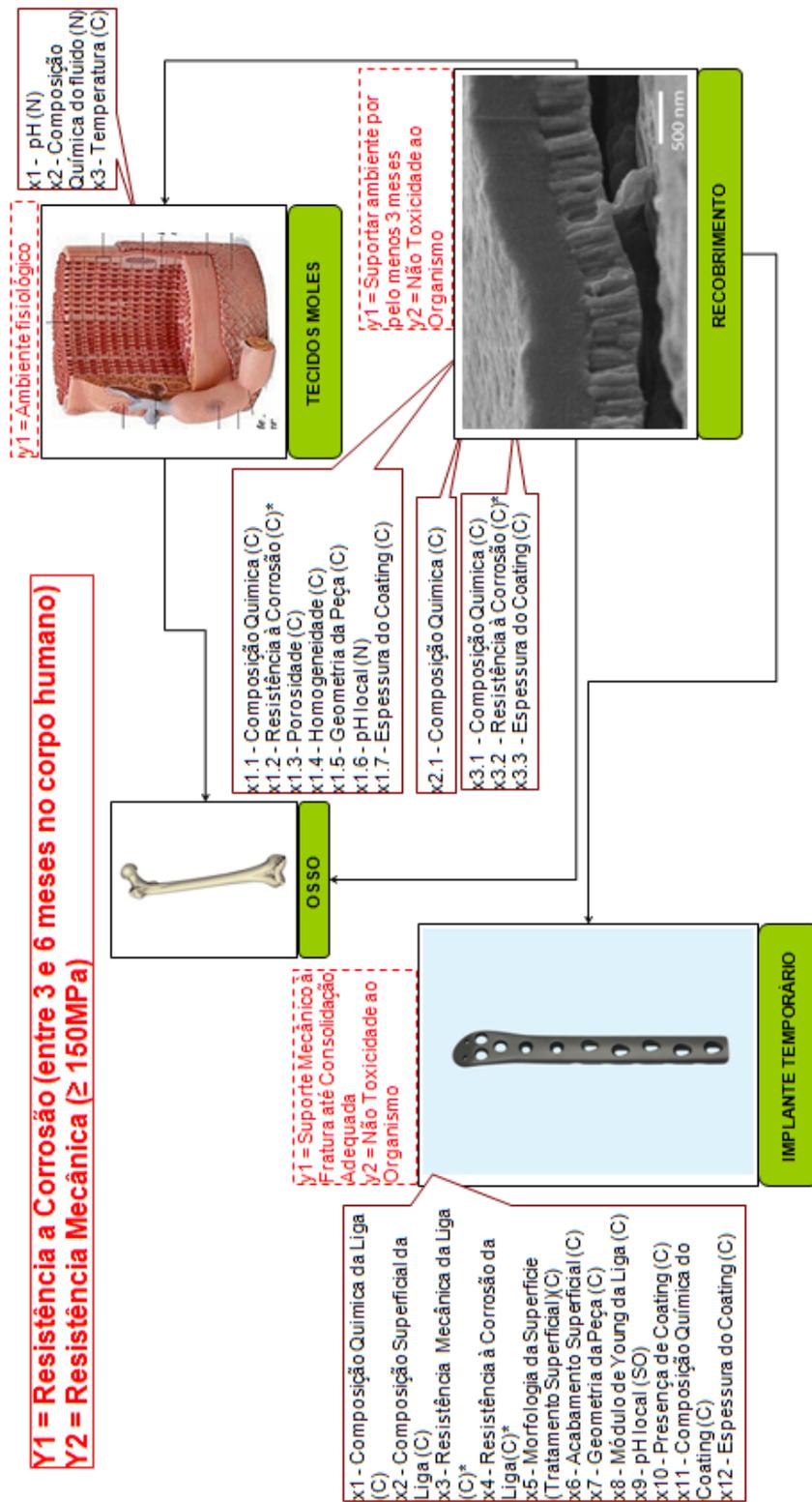


Figura 3.1.2 – Mapa de produto de um implante temporário recoberto.

Assim, a árvore experimental foi construída, como mostra a Figura 3.1.3. A tabela 3.1.1 mostra de forma diferente o mesmo experimento.

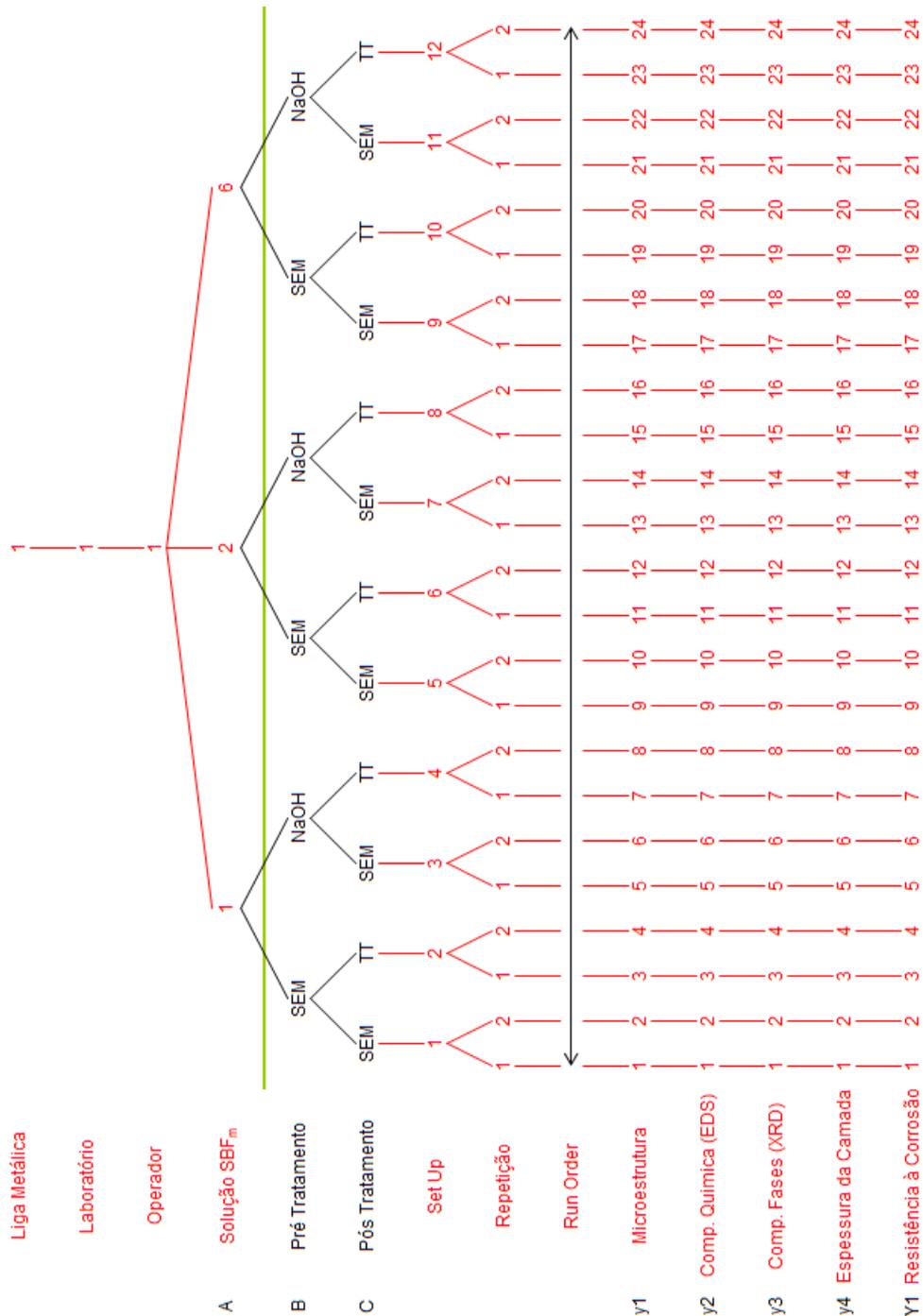


Figura 3.1.3 – Árvore do experimento. A, B e C foram fatores de estudo do experimento. y1 à y4 foram respostas indiretas monitoradas e Y1 a resposta final e objetivo do estudo. A seta na linha do run order indica que a ordem da execução do experimento foi aleatória (ou randomizada).

Tabela 3.1.1 – Tabela do experimento previamente aos resultados. A, B e C foram fatores de estudo do experimento. y1 à y4 foram respostas indiretas monitoradas e Y1 a resposta final e objetivo do estudo.

Tratamento	FATORES			RESPOSTAS				
	A	B	C	Y1	y1	y2	y3	y4
	Solução SBF _m	Pré Tratamento Superficial	Tratamento Térmico a 300°C	Resistência à Corrosão	Microestrutura (MEV)	Composição Química (EDS)	Composição Fases (XRD)	Espessura da Camada (µm)
1	1	SEM	SEM					
2	1	SEM	COM					
3	1	COM	SEM					
4	1	COM	COM					
5	2	SEM	SEM					
6	2	SEM	COM					
7	2	COM	SEM					
8	2	COM	COM					
9	6	SEM	SEM					
10	6	SEM	COM					
11	6	COM	SEM					
12	6	COM	COM					

3.2 Preparação dos Corpos de Prova

Para que fossem realizados os recobrimentos e posteriores análises, foram adquiridos lingotes da liga AZ91 (nome comercial liga Magnésio Alumínio 9010), de composição nominal Mg 90.8%, Al 8.25%, Zn 0.63%, Si 0.035%, Mn 0.22%, Cu 0.003%, Fe 0.014% e Be 0.002%, da empresa Ted Metais. Esses lingotes foram cortados em amostras de aproximadamente 30x20mm e 3mm de espessura. Tais amostras foram lixadas em lixa de grão 240, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem. Após o polimento uma amostra foi atacada por 10s em uma solução contendo 10% de ácido acético e 90% de água destilada. (solução contendo 50 mL de água e 5 mL de ácido acético). O restante das amostras seguiu para a realização do experimento.

3.3 Pré-Tratamento

Metade das amostras preparadas passou por pré-tratamento com NaOH que consistiu em manter as amostras submersas em solução 1M de NaOH à 60°C por 24h. Terminado o pré-tratamento, todas as amostras, inclusive as que não passaram pelo pré-tratamento, foram submetidas a tratamento de recobrimento por uma das três soluções escolhidas para esse trabalho, conforme mostra a árvore experimental da Figura 3.1.3.

3.4 Recobrimento

Neste estudo foram empregadas três das soluções SBF modificadas desenvolvidas por Aparecida [57] com o objetivo de se obter recobrimentos compostos pelas diferentes fases de apatita de importância biológica diferentes da própria hidroxiapatita (HA) totalmente cristalina, que não é de nosso interesse neste estudo. A tabela 3.4.1 apresenta a composição das soluções SBF desenvolvidas por Aparecida e destaca as utilizadas neste estudo.

Tabela 3.4.1 – Composição das soluções SBF modificadas, em mmol/L. Em destaque, as soluções usadas neste estudo.

Solução	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
SBF 0 (Padrão)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	1,0	0,5	4,2
SBF 1 (Modif.)	140,4	-	-	3,1	142,9	1,86	-	-
SBF 2 (Modif.)	140,4	-	1,0	3,1	142,9	1,86	-	-
SBF 3 (Modif.)	140,4	1,0	-	3,1	142,9	1,86	-	-
SBF 4 (Modif.)	140,4	-	-	3,1	142,9	1,86	1,0	-
SBF 5 (Modif.)	140,4	-	-	3,1	142,9	1,86	-	3,0
SBF 6 (Modif.)	140,4	-	-	3,1	142,9	1,86	-	5,0

As amostras da liga AZ91 previamente preparadas (algumas pré-tratadas em NaOH, conforme descrito anteriormente, e outras não) foram imersas em cada solução SBF e mantidas a 37°C pelo período de 5 dias. Efetuou-se a troca da solução a cada 48 horas com o propósito de favorecer as condições de supersaturação da solução. Após o período para a obtenção dos recobrimentos, as amostras foram secas ao ar e uma porção delas foi diretamente para as análises utilizando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raios-X (DRX). Outra porção sofreu tratamento térmico e só depois foi para as análises utilizando as mesmas técnicas.

3.5 Tratamento Térmico

Uma parte das amostras recobertas, algumas que sofreram pré-tratamento com NaOH e outras que não sofreram, passaram pelo tratamento térmico a 300°C por 2h com o objetivo de promover ou completar a transformação da fase ACP em OCP. Esta temperatura foi escolhida baseada na transformação das fases precursoras de HA e também no diagrama de equilíbrio Mg-Al com 1%Zn, como mostra a Figura 3.5.1.

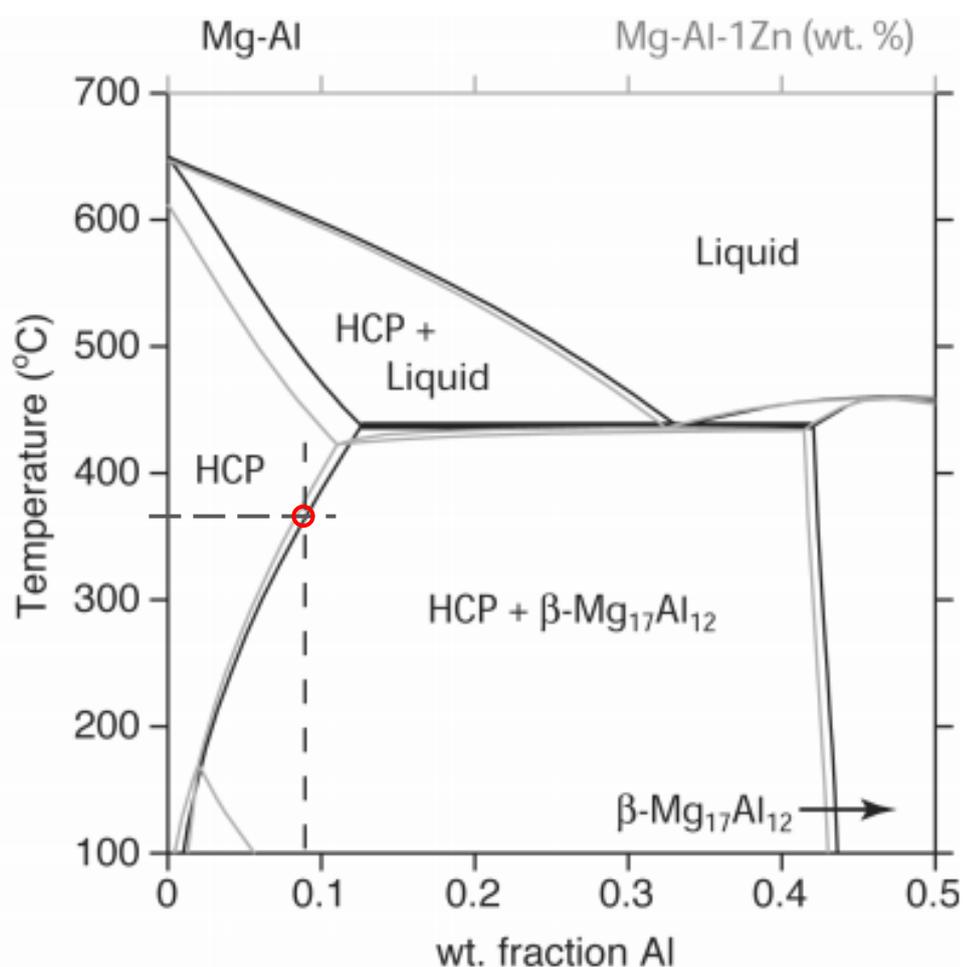


Figura 3.5.1 [48] – Diagrama de Equilíbrio mostrando a temperatura aproximada de início da transformação de fase (HCP+β → HCP) na liga AZ91 (contendo aproximadamente 9% de Al).

Acima de 350°C ocorre uma transformação de fase na liga base (AZ91), podendo alterar o potencial de corrosão e as propriedades de resistência à

corrosão da liga. O equipamento utilizado para realizar o tratamento térmico foi um forno mufla modelo EDGCON 5P, fabricado pela EDG Equipamentos.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todas as amostras, em todas as condições de processamento, passaram por análises de microscopia eletrônica. O equipamento utilizado foi o Philips XL30 FEG. As mesmas amostras que foram observadas no microscópio eletrônico foram posteriormente embutidas e então cortadas ao meio (seção transversal). Foram preparadas metalograficamente, utilizando lixa de grão 240, 320, 400, 600 e 1200, para que fosse possível observar a espessura da camada de recobrimento.

3.7 Difratomia de Raios-X (DRX)

Todas as amostras recobertas, em todas as condições, passaram por análise de difração de raios-x para determinação das fases presentes no recobrimento, assim como as amostras da liga sem recobrimento, como *baseline*. Foi utilizado o equipamento SIEMENS D5005 com varredura angular entre 5 e 90°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($\text{K}\alpha_1$) com passo de 0,05 (2θ), sendo que o tempo de passo foi de 1,0 segundo para cada amostra. A identificação das fases presentes nos recobrimentos foi realizada utilizando o software Crystallographica.

3.8 Estudos Eletroquímicos

Todas as amostras passaram por estudos eletroquímicos, realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), localizado na Universidade Federal de São Carlos. As medidas eletroquímicas foram realizadas com auxílio de um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância acoplado, da marca Autolab, Modelo AUT302N.FRA32M interfaceado com um microcomputador. Ainda, foi utilizada uma célula

eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) constituído de uma chapa de platina com $1,5 \text{ cm}^2$ de área e o eletrodo de referência um eletrodo Ag/AgCl saturado. O eletrodo de trabalho eram as próprias amostras, preparadas conforme descrito anteriormente. Amostras sem recobrimento também sofreram ensaios de corrosão, com o objetivo de comparação versus as amostras recobertas. A área geométrica das superfícies estudadas, que ficava exposta ao eletrólito, era de $1,0 \text{ cm}^2$. O *set up* para a realização das medidas é mostrado na Figura 3.9.1.

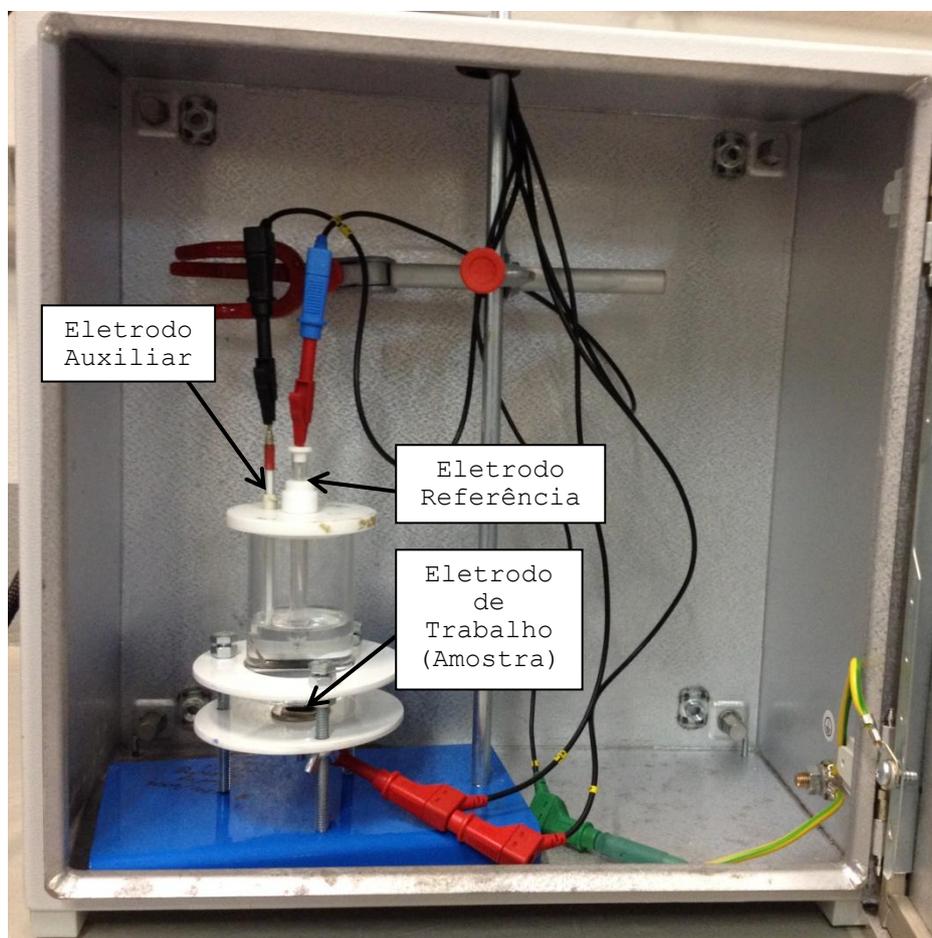


Figura 3.9.1 – Set up do ensaio eletroquímico.

A solução utilizada como eletrólito durante a etapa de caracterização eletroquímica, simulando o meio fisiológico, foi a solução Fisiológica de Ringer, aerada naturalmente e sem agitação, que é uma das soluções mais

comumente encontradas nos trabalhos da área biomédica: NaCl 0,147 mol/L + CaCl₂ 0,00432 mol/L + KCl 0,00404 mol/L [59].

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto e também estudos por polarização potenciodinâmica (PDP, do inglês *potentiodynamic polarization*), pois, além de ser o método mais utilizado para as ligas de magnésio, é capaz de fornecer informações sobre a diferença da cinética e termodinâmica das reações entre as diferentes composições de materiais, informações muito úteis na caracterização eletroquímica do material e no desenvolvimento de composições dos recobrimentos [60]. Mais informações sobre as curvas de polarização podem ser encontradas no Anexo, item 0. O procedimento utilizado para medir o potencial de circuito aberto, E_{oc} , consistiu em fixar a amostra na célula eletroquímica contendo a solução de Ringer e em seguida, os valores de E_{oc} eram monitorados continuamente durante os primeiros 30 minutos de imersão. Os estudos por polarização potenciodinâmica foram realizados após 30 minutos de imersão em solução de Ringer. A varredura de potencial foi feita a 1 mV/s de -0,1 V a 1,5 V em relação ao potencial de circuito aberto (vs Ag/AgCl sat.), pois com taxas maiores não deixam tempo suficiente para o sistema responder às mudanças de potencial e ser capaz de ler de forma acurada a densidade de corrente para cada passo; e taxas menores, permitem que a corrosão altere a superfície do material que está sendo medido [60]. Uma vez obtidas as curvas de polarização, foi calculado através do Método de Extrapolação de Tafel, com a utilização do *software* Nova, os valores do potencial de corrosão (E_{CORR}), da densidade de corrente (I_{CORR}) e da taxa de corrosão (R_{CORR}).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Recobrimentos

4.1.1 Recobrimentos Obtidos Sem Pré-Tratamento em NaOH:

As figuras 4.1.1.1 e 4.1.1.2 apresentam a superfície da liga AZ91 submetida ao recobrimento biomimético utilizando-se as soluções SBF 1, SBF 2 e SBF 6 na condição **sem pré-tratamento em NaOH**. Para efeito de comparação, o espectro de raios-X da liga base AZ91 é apresentado na Figura 4.1.1.3.

Observa-se na Figura 4.1.1.1 que a utilização de todas as soluções SBF sem o emprego de pré-tratamento em NaOH ocasionou a formação de recobrimentos compostos por partículas com diferentes morfologias, evidenciando a presença de mistura de fases de apatita. Os recobrimentos obtidos utilizando-se as soluções SBF 1 e SBF 2 apresentam partículas com morfologias características das fases HA deficiente em cálcio (HA_D), placas orientadas perpendicularmente em forma de flor, e OCP, cristais orientados perpendicularmente em forma de agulhas. Por imersão na solução SBF 6, Figuras 4.1.1.1(e) e (f), obteve-se recobrimentos compostos por partículas com morfologia característica de HA_D e apatita carbonatada. Os espectros de DRX presentes na Figura 4.1.1.2 confirmam a composição dos recobrimentos.

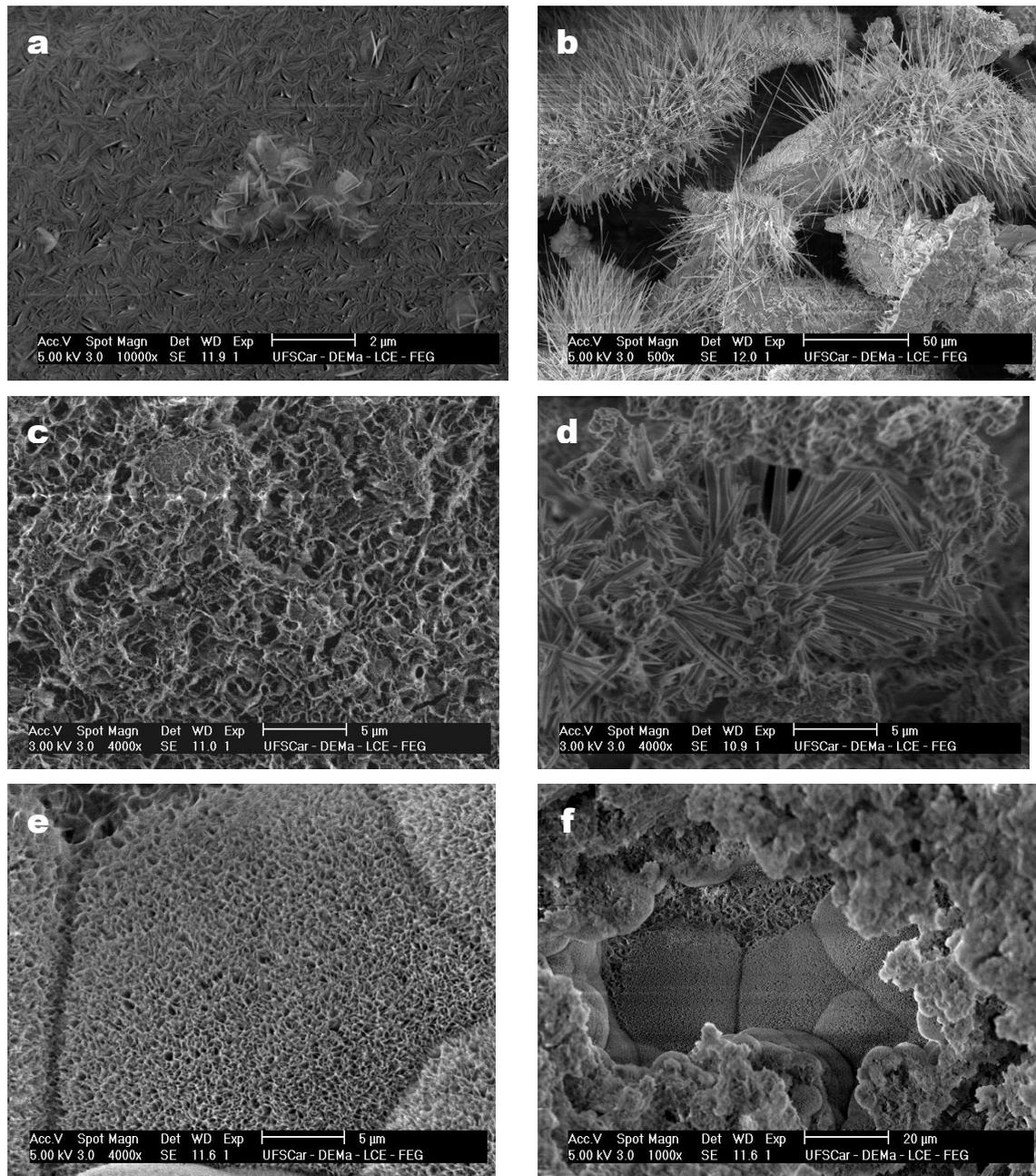
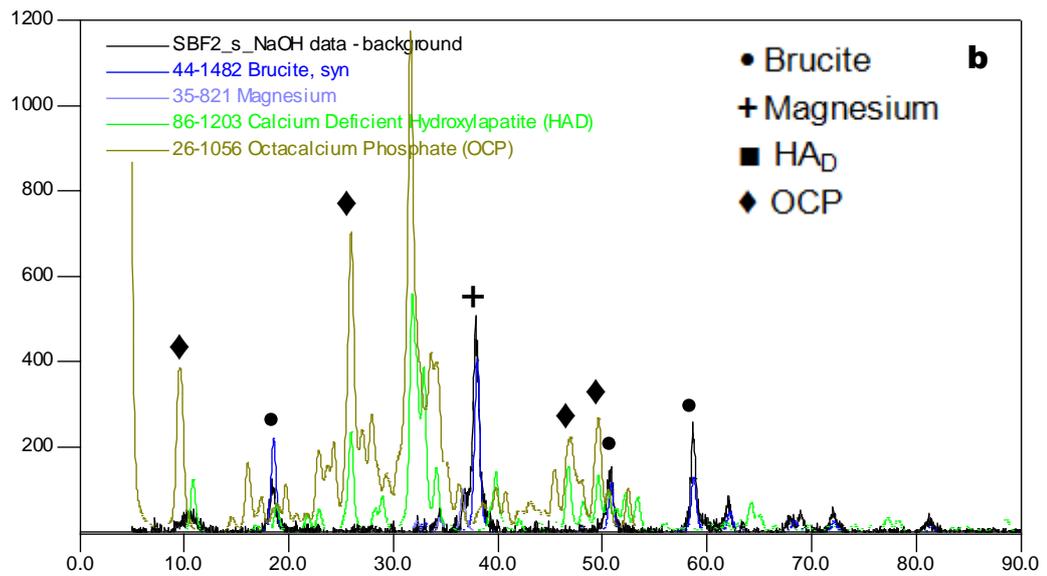
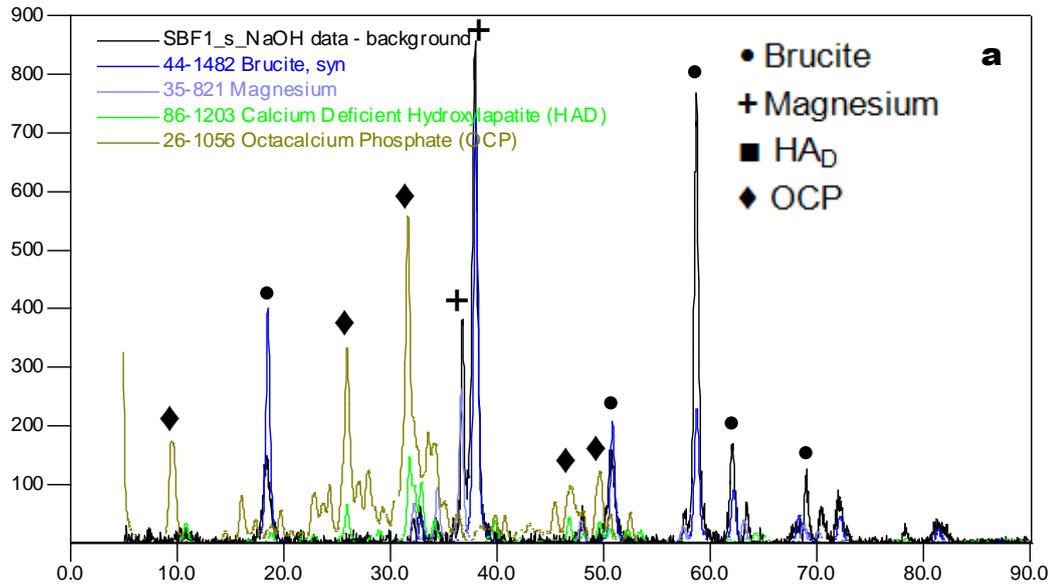


Figura 4.1.1.1 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e, f) na condição sem pré-tratamento em NaOH. (a), (c), e (e) Morfologia característica de HA_D; (b) e (d) morfologia características de OCP e (f) morfologia característica de apatita carbonatada.



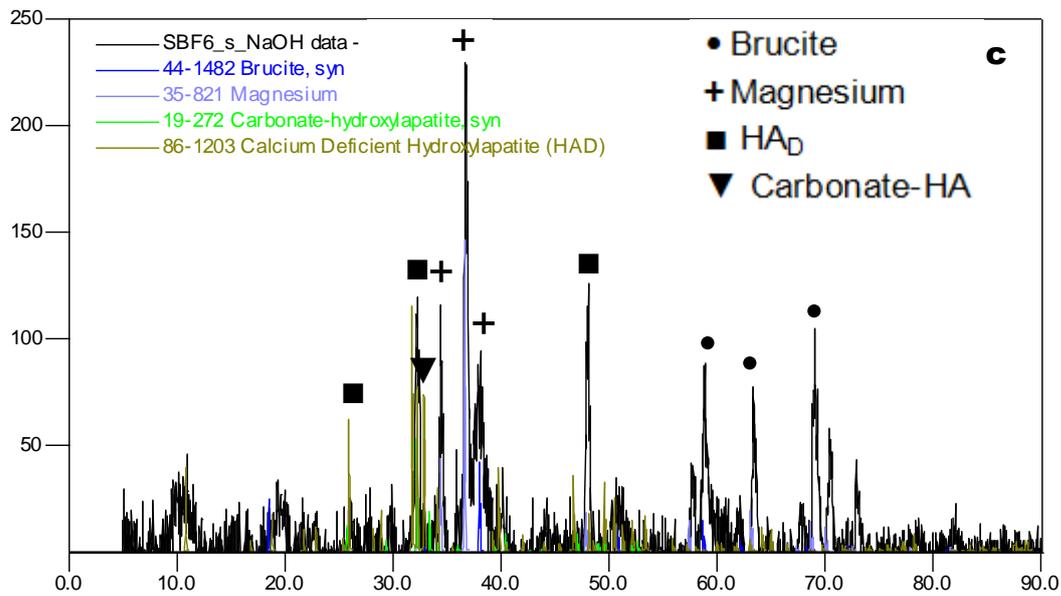


Figura 4.1.1.2 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição sem pré-tratamento em NaOH.

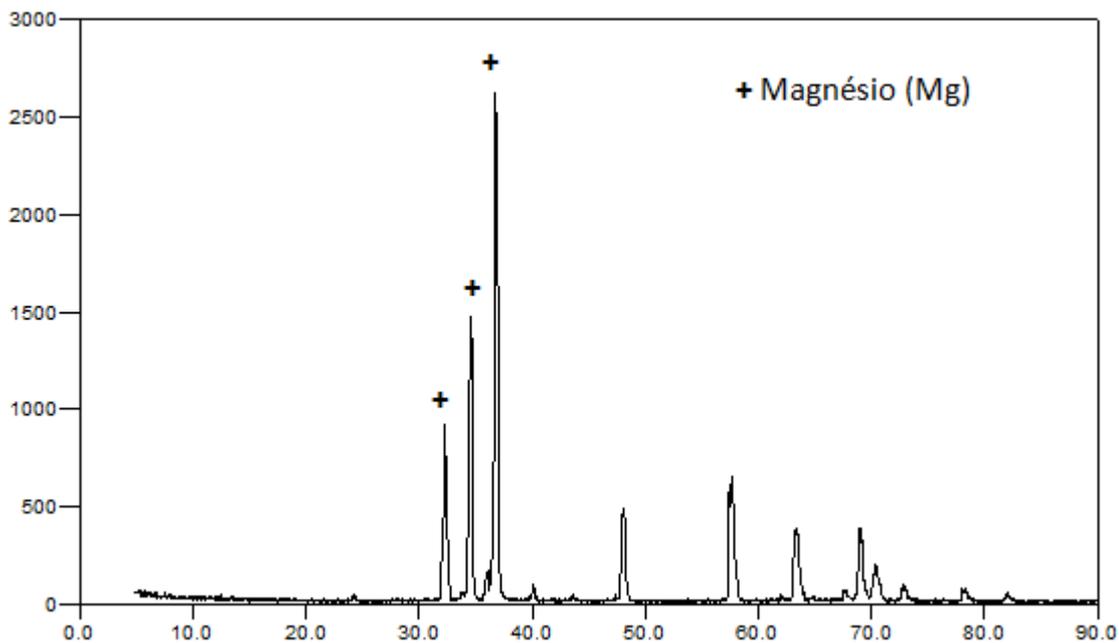


Figura 4.1.1.3 – Espectro de raios-X da liga base AZ91.

Como pode ser evidenciado na Figura 4.1.1.4, o emprego do tratamento térmico não acarretou alterações nos recobrimentos, os quais continuaram a apresentar morfologias características de HA_D e OCP, para os recobrimentos obtidos por imersão em SBF 1 e SBF 2, e de HA_D e apatita carbonatada, para

os recobrimentos obtidos por imersão em SBF 6. Os espectros de DRX presentes na Figura 4.1.1.5 confirmam a composição dos recobrimentos.

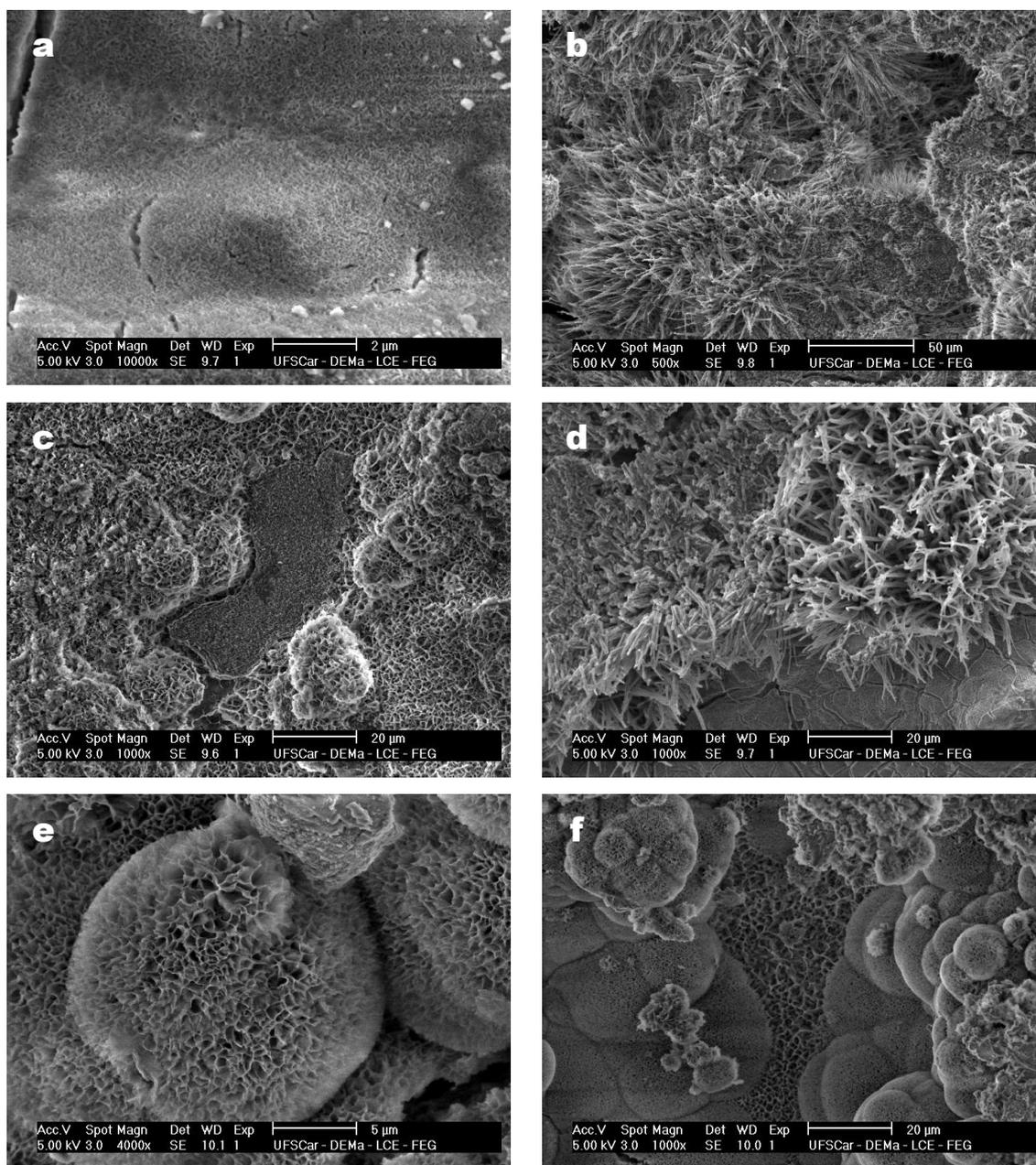
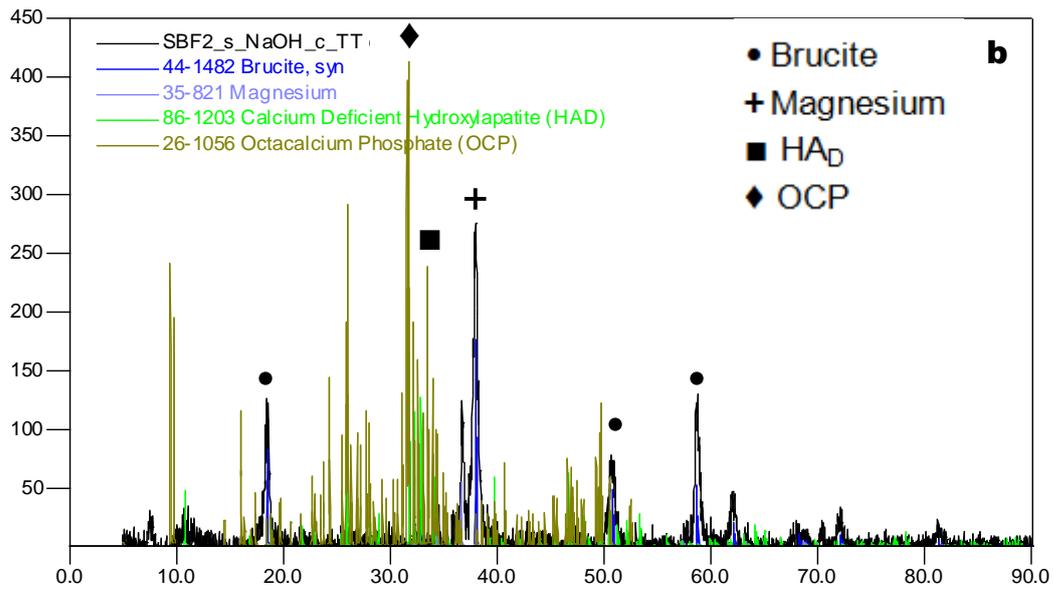
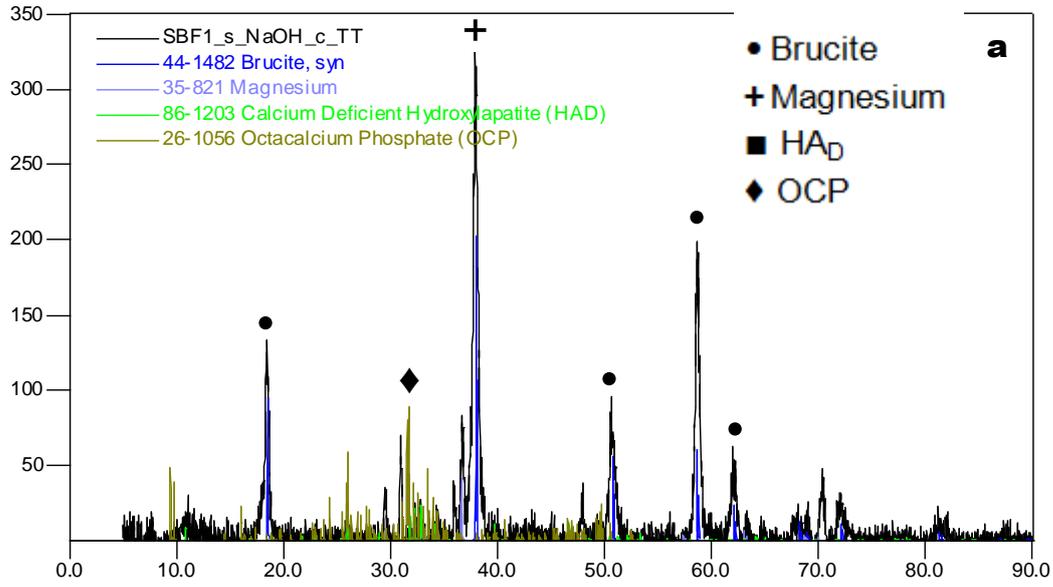


Figura 4.1.1.4 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e, f) na condição sem pré-tratamento em NaOH após tratamento térmico.



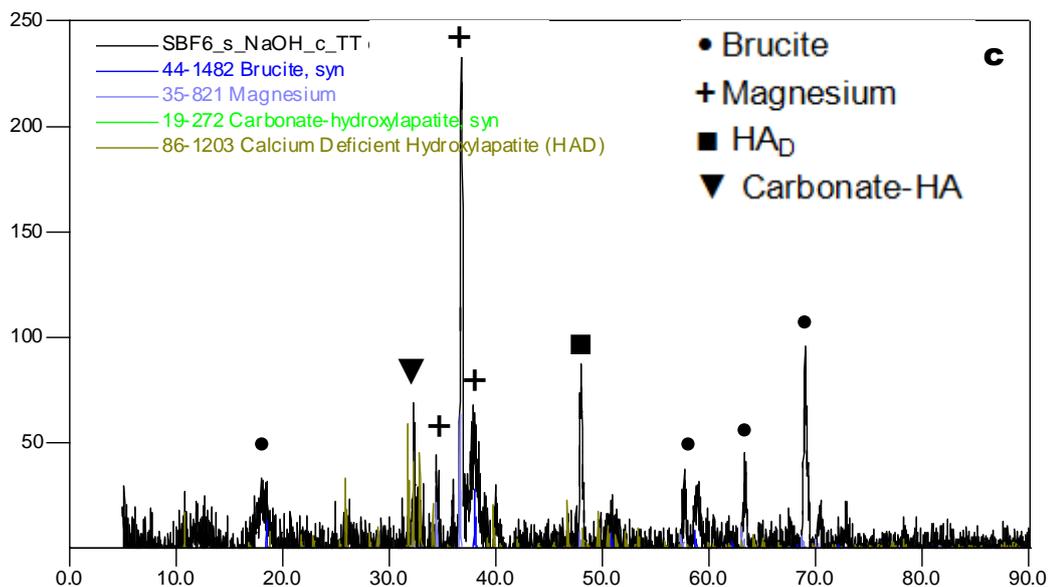


Figura 4.1.1.5 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição sem pré-tratamento em NaOH, após tratamento térmico.

4.1.2 Recobrimentos Obtidos Com Pré-tratamento em NaOH:

As figuras 4.1.2.6 e 4.1.2.7 apresentam a superfície da liga AZ91 submetida ao recobrimento biomimético utilizando-se as soluções SBF 1, SBF 2 e SBF 6 na condição **com pré-tratamento em NaOH**.

Analisando-se a figura 4.1.2.6 observa-se que com o emprego do pré-tratamento em NaOH obteve-se recobrimentos também compostos por partículas com diferentes morfologias, evidenciando a presença de mistura de fases de apatita. Os recobrimentos obtidos utilizando-se as soluções SBF 1 e SBF 2 apresentam partículas com morfologias características das fases HA_D e OCP, enquanto que por imersão na solução SBF 6 obteve-se recobrimentos compostos por partículas com morfologia característica de HA_D e apatita carbonatada. O espectro de DRX, Figura 4.1.2.7, confirma a composição dos recobrimentos. Dessa forma, evidencia-se que o emprego do pré-tratamento em NaOH não apresentou influência na composição dos recobrimentos formados.

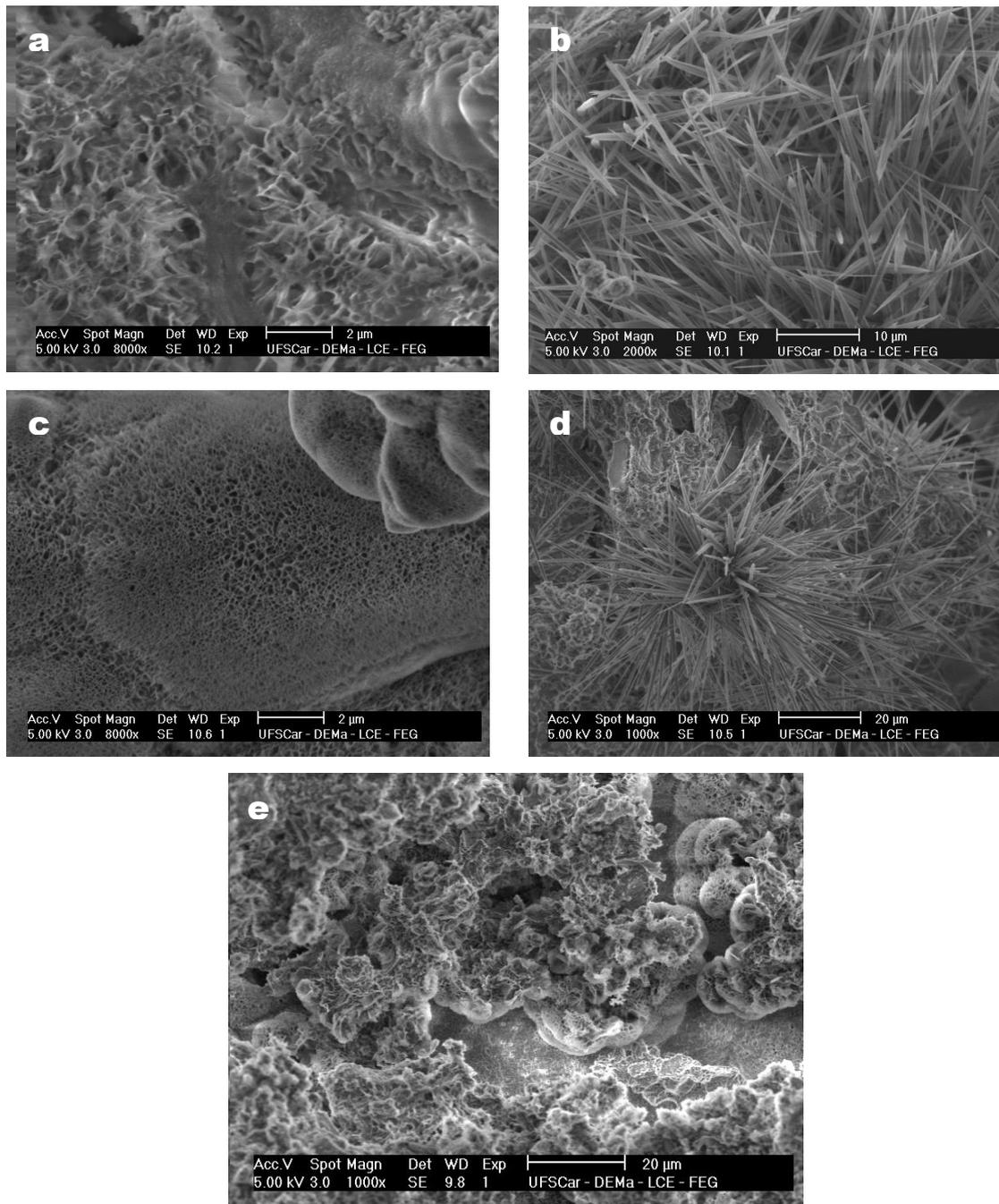
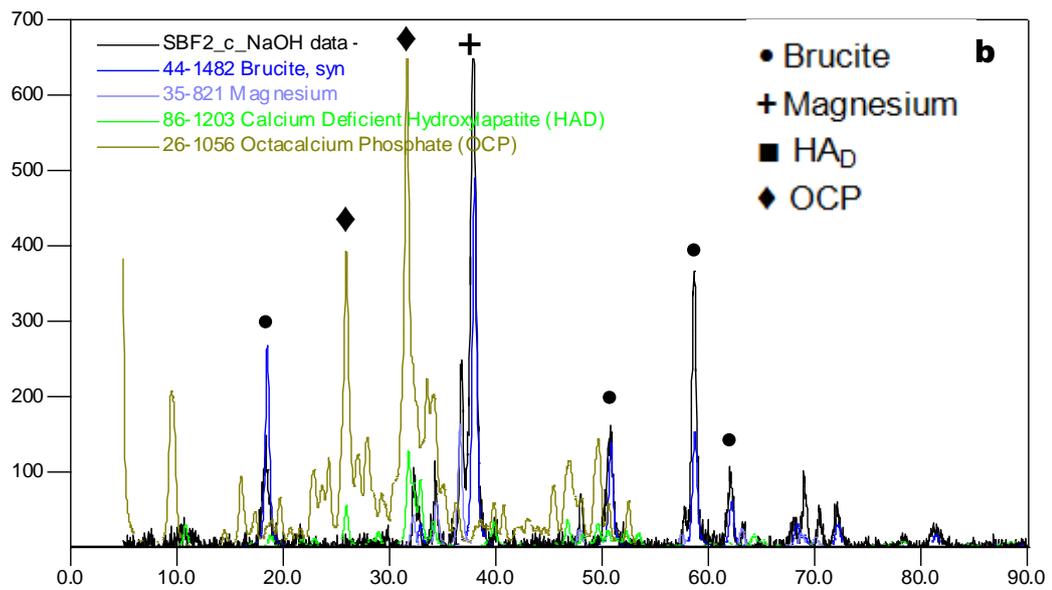
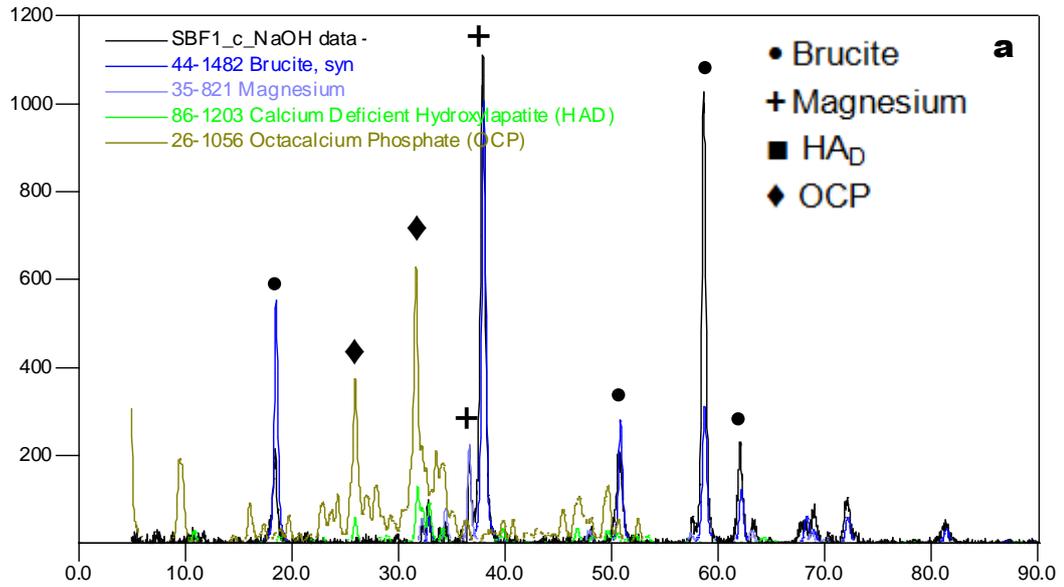


Figura 4.1.2.6 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a, b), SBF 2 (c, d) e SBF 6 (e) na condição com pré-tratamento em NaOH. (a) e (c) Morfologia característica de HA_D ; (b) e (d) morfologia características de OCP e (e) mistura de HA_D e apatita carbonatada.



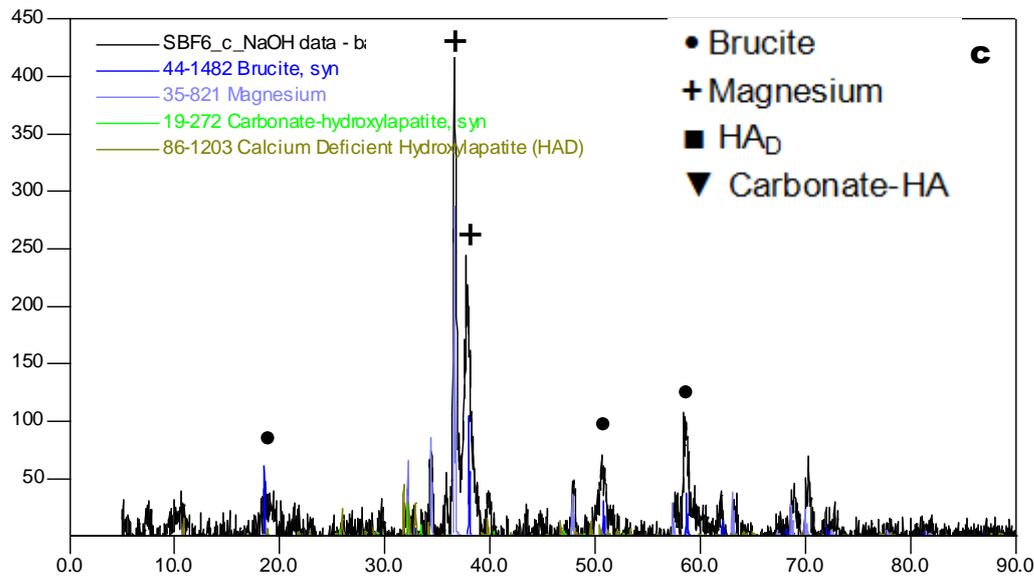


Figura 4.1.2.7 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH.

Para os recobrimentos obtidos com pré-tratamento em NaOH, o emprego de tratamento térmico também não acarretou alterações nos recobrimentos formados, como pode ser evidenciado nas Figuras 4.1.2.8 e 4.1.2.9. Após o tratamento térmico, os recobrimentos formados por imersão em SBF 1 e SBF 2 continuam a ser compostos pela mistura de HA_D e OCP e os formados por imersão em SBF 6 continuam a ser compostos pela mistura de HA_D e apatita carbonatada. Os espectros de DRX, Figura 4.1.2.9, confirmam a composição dos recobrimentos.

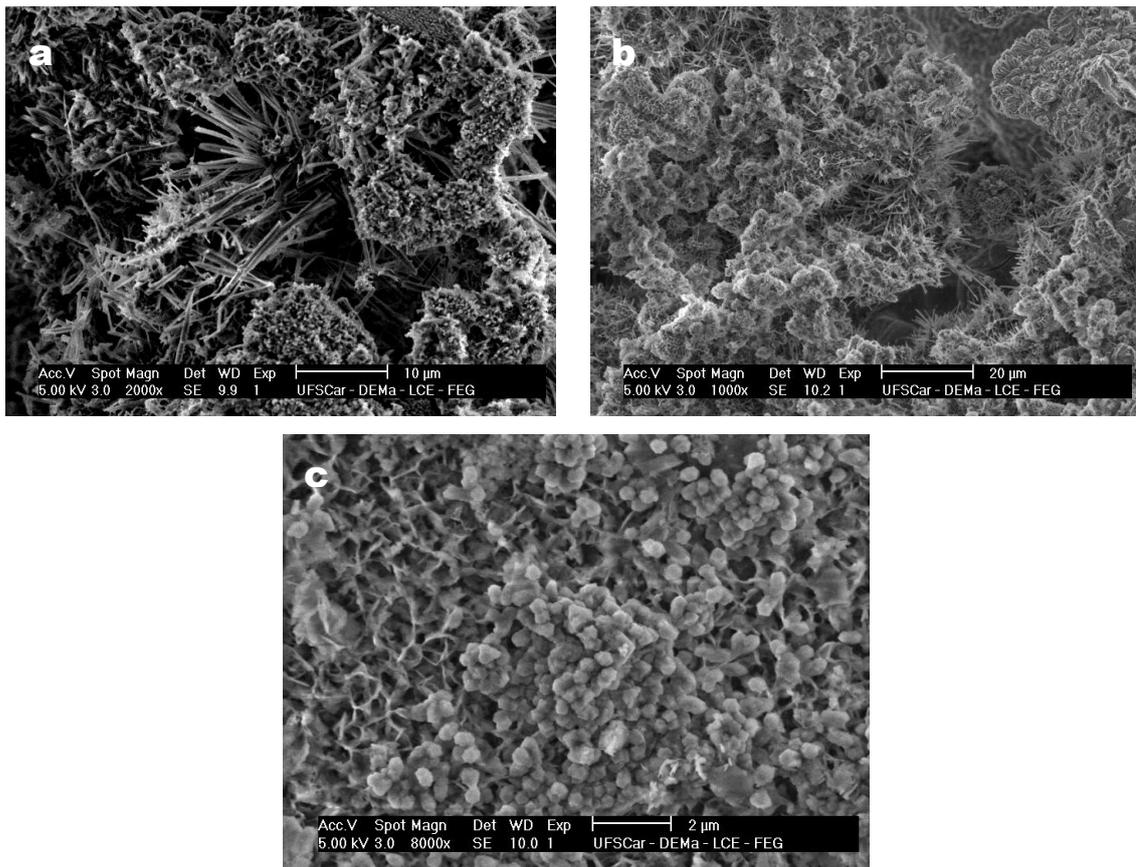
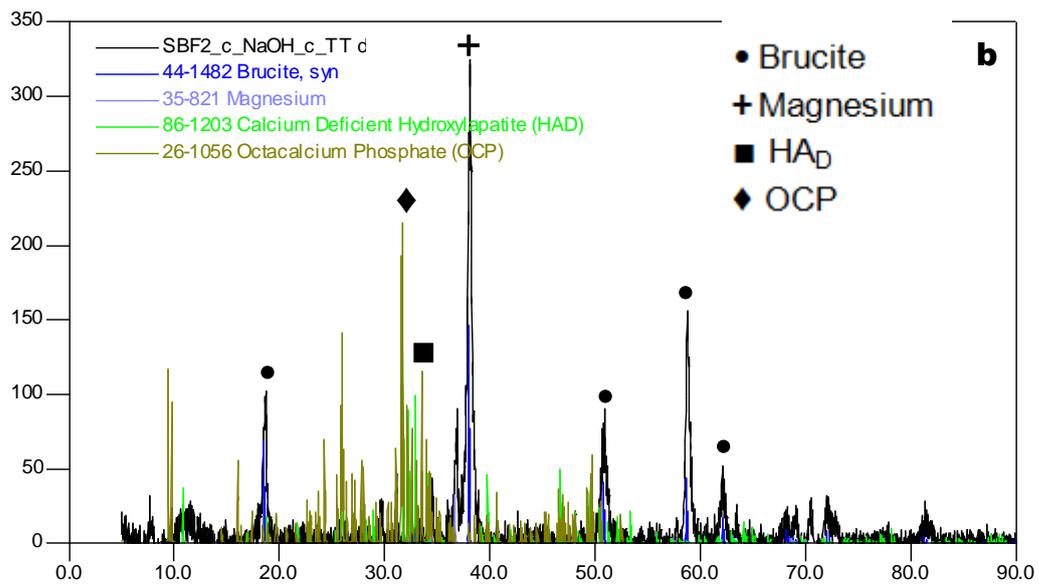
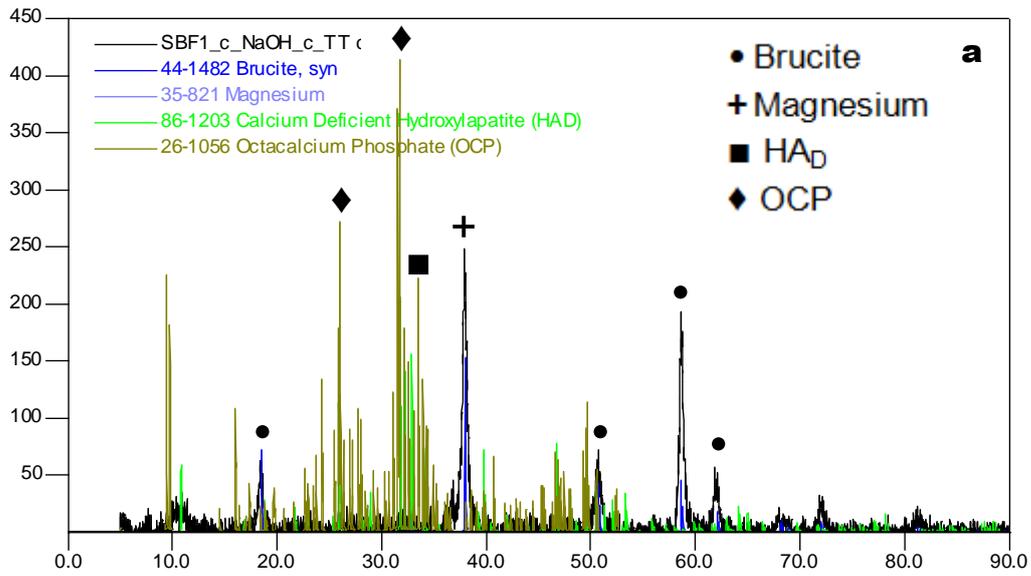


Figura 4.1.2.8 – Micrografia da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH após tratamento térmico.



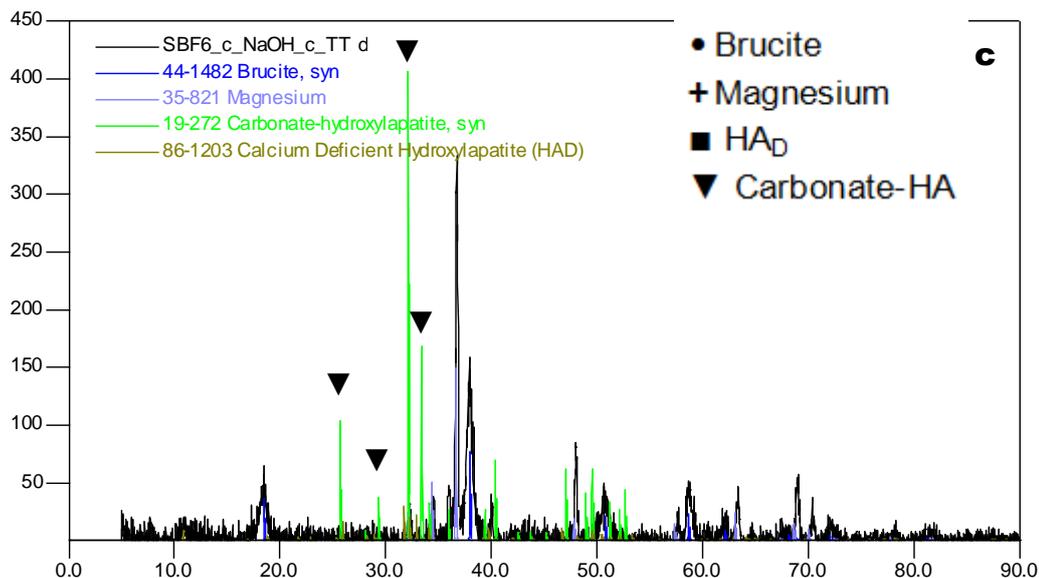


Figura 4.1.2.9 – Espectro de raios-X da superfície da liga AZ91 recoberta com SBF1 (a), SBF 2 (b) e SBF 6 (c) na condição com pré-tratamento em NaOH, após tratamento térmico.

A partir da caracterização das amostras em todas as condições estudadas foi possível observar que para a liga estudada o emprego de pré-tratamento em NaOH não apresentou influência na formação de recobrimento de apatita, bem como também não apresentou influência na composição dos recobrimentos formados, diferentemente do que é observado para o Ti e suas ligas [61].

A utilização de todas as soluções SBF modificadas ocasionou a formação de recobrimentos compostos por mistura de fases de apatitas. Pela utilização das soluções SBF 1 e SBF 2 obtiveram-se recobrimentos compostos pela mistura das fases HA_D e OCP, enquanto que o emprego da solução SBF 6 ocasionou a formação de recobrimentos compostos pela mistura de HA_D e apatita carbonatada. Essas fases de apatita são consideradas de interesse biológico, pois apresentam velocidade de degradação superior à da HA. Estudos indicam que o OCP apresenta as propriedades de proliferação celular e osteocondutividade mais acentuadas que da HA, sendo considerado substituto ósseo mais adequado que a HA em aplicações onde se requer rápida formação óssea [15]. A HA_D e as apatitas carbonatadas apresentam

similaridade química e estrutural com a apatita presente no tecido ósseo, tornando-se de grande interesse para aplicações em implantes ósseos.

A composição dos recobrimentos obtidos está diretamente relacionada com a composição das soluções SBF utilizadas e com o comportamento bioabsorvível da liga estudada. A precipitação de fosfatos de cálcio a partir de soluções supersaturadas ocorre segundo o mecanismo [53]:



Alguns estudos mostram que os íons Mg^{2+} e HCO_3^- influenciam no mecanismo descrito acima, sendo conhecidos como íons interferentes [53,62,63]. O íon Mg^{2+} apresenta dois comportamentos interferentes distintos no mecanismo de formação de fosfatos de cálcio: Favorecendo a formação de OCP ou interferindo na formação de HA_D . Quando presente na solução, este íon diminui o período de indução necessário para a formação do ACP, favorecendo sua formação e, conseqüentemente, sua transformação a OCP. Em temperaturas a partir de 600°C esse íon apresenta-se como inibidor da transformação de OCP a HA_D , devido à formação preferencial de fosfato de cálcio substituído por magnésio, atuando como inibidor da hidrólise do OCP [57]. Dessa forma, o comportamento bioabsorvível da liga ocasionou a liberação de íons Mg^{2+} para a solução, favorecendo a formação de OCP e sua transformação parcial em HA_D . O íon HCO_3^- apresenta o comportamento de íon interferente quando presente na concentração de 5,0mmol/L. A partir desta concentração, este íon pode ser incorporado na estrutura cristalina das apatitas, interferindo no crescimento cristalino do OCP e tornando predominante a formação de apatita carbonatada, o que explica a ausência da fase OCP nos recobrimentos formados por utilização da solução SBF 6 [57].

4.2 Comportamento Eletroquímico

4.2.1 Potencial de Corrosão (E_{CORR})

Para título de comparação, realizamos ensaios eletroquímicos na liga base sem recobrimento, apenas com e sem pré-tratamento em NaOH. As

curvas, tanto de polarização potenciodinâmica quanto a de potencial de circuito aberto, se mostraram muito semelhante entre as duas condições, como mostram as Figuras 4.2.1.1 e 4.2.1.2. A única diferença entre elas é que na curva de potencial de circuito aberto, a amostra da liga AZ91 sem pré-tratamento em NaOH apresentou uma curva característica de passivação inicial, não observada na amostra com o pré-tratamento. Porém, o potencial estabilizado e o final são praticamente os mesmos para as duas condições. As curvas mostram que existe equivalência entre essas duas condições, não sendo apenas o pré-tratamento em NaOH efetivo para tornar o potencial de corrosão da liga AZ91 mais nobre. Isso também foi observado em estudos anteriores [8]. Assim, para compararmos a liga base com as condições recobertas, usaremos apenas uma de suas 2 condições.

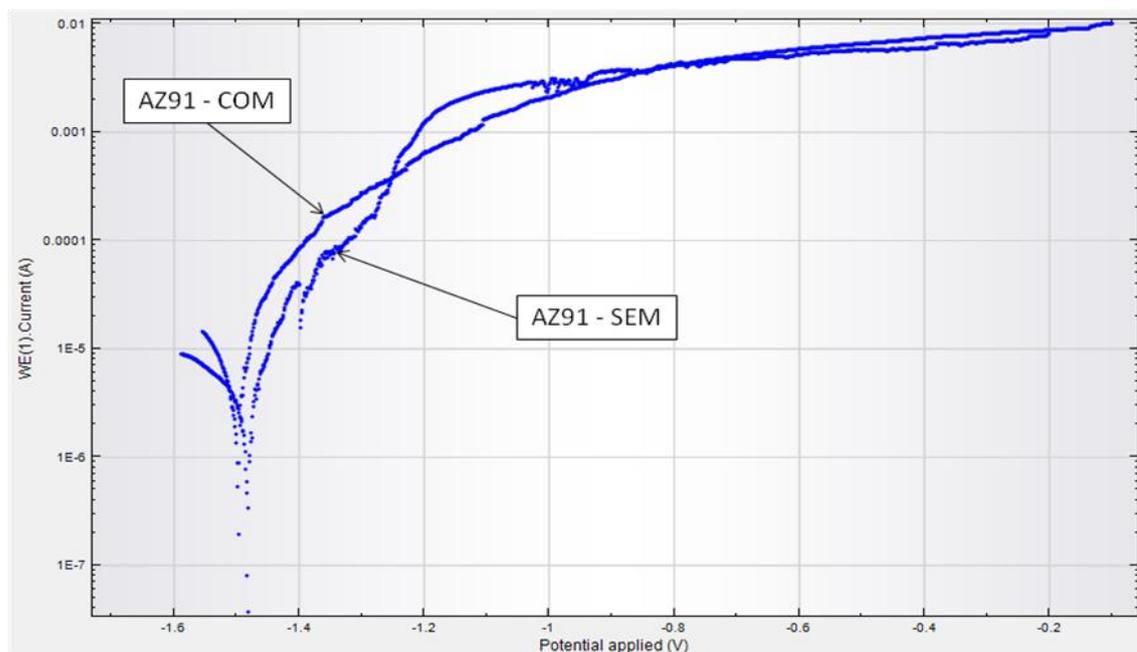


Figura 4.2.1.1 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga base AZ91 com e sem pré-tratamento em NaOH.

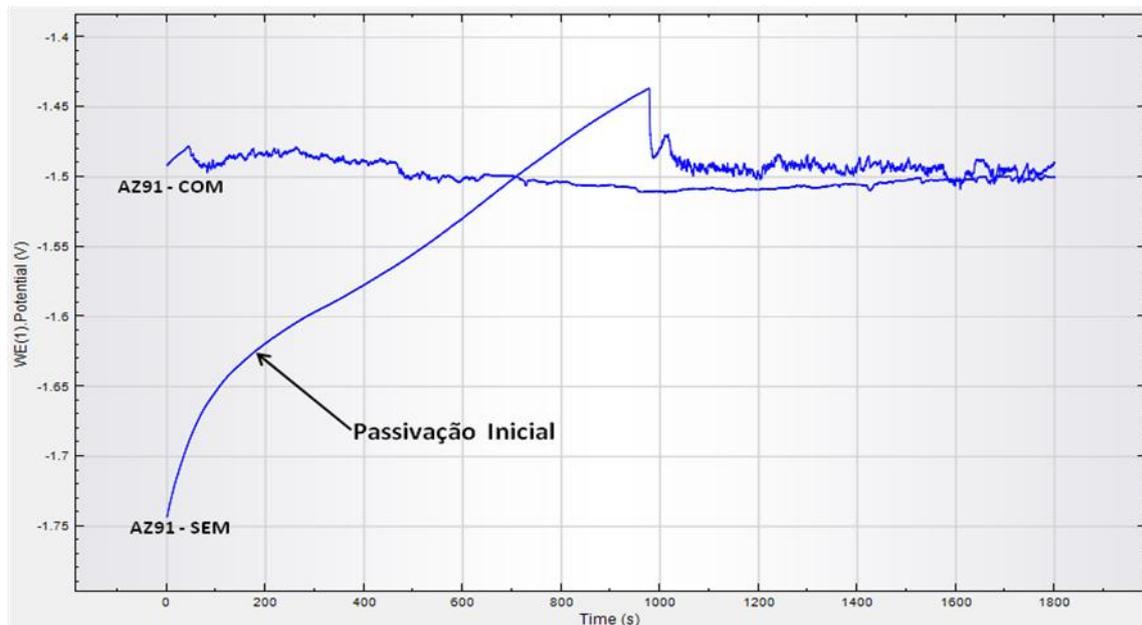


Figura 4.2.1.2 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga base AZ91 com e sem pré-tratamento em NaOH.

Depois de realizados os ensaios eletroquímicos nas amostras recobertas, pudemos verificar comportamentos semelhantes entre si nas amostras recobertas com as três soluções na condição sem tratamento térmico e sem pré-tratamento em NaOH; e também na condição sem tratamento térmico e com pré-tratamento em NaOH, como mostram as curvas das Figura 4.2.1.3 e 4.2.1.4.

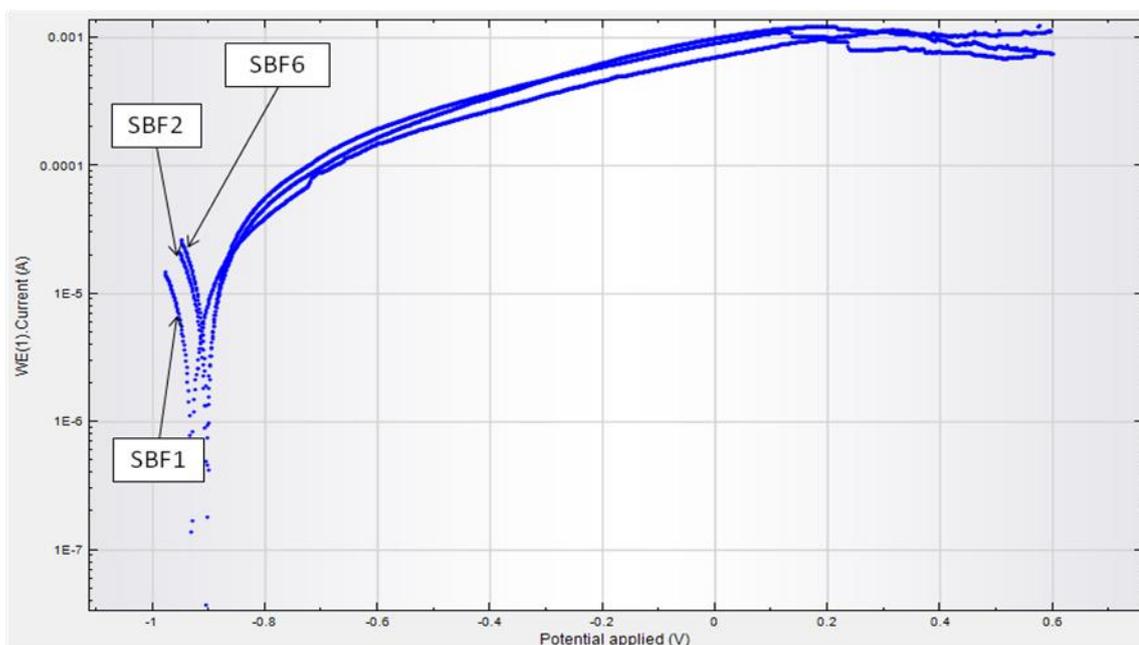


Figura 4.2.1.3 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

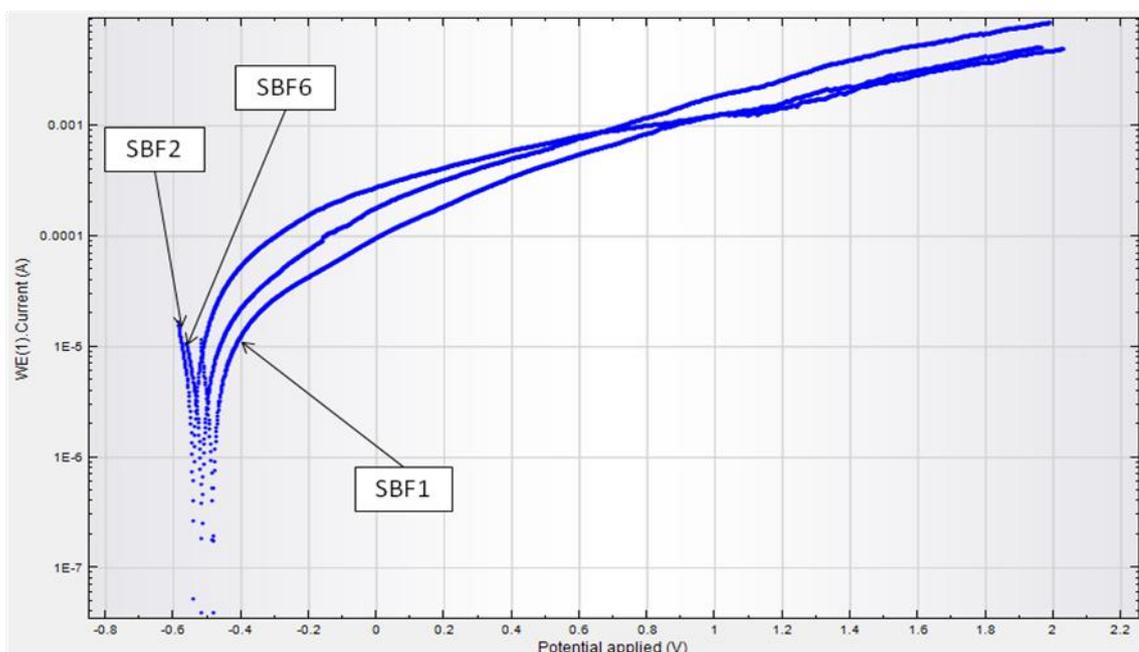


Figura 4.2.1.4 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

O mesmo pode ser observado para as curvas de potencial de circuito aberto (Figuras 4.2.1.5 e 4.2.1.6), onde os potenciais estabilizados e finais estão muito próximos para as três soluções de recobrimento. Estes potenciais, assim como a posição de interpolação no eixo X da curva de polarização potenciodinâmica (Potencial Aplicado) na inversão da corrente (formato de “v”), nos mostra quando a corrosão se inicia (E_{CORR}). Quanto mais positivo esse valor, mais o material suporta o meio antes de iniciar a corrosão. Já o restante da curva (após o “v”), mostra como ela evolui.

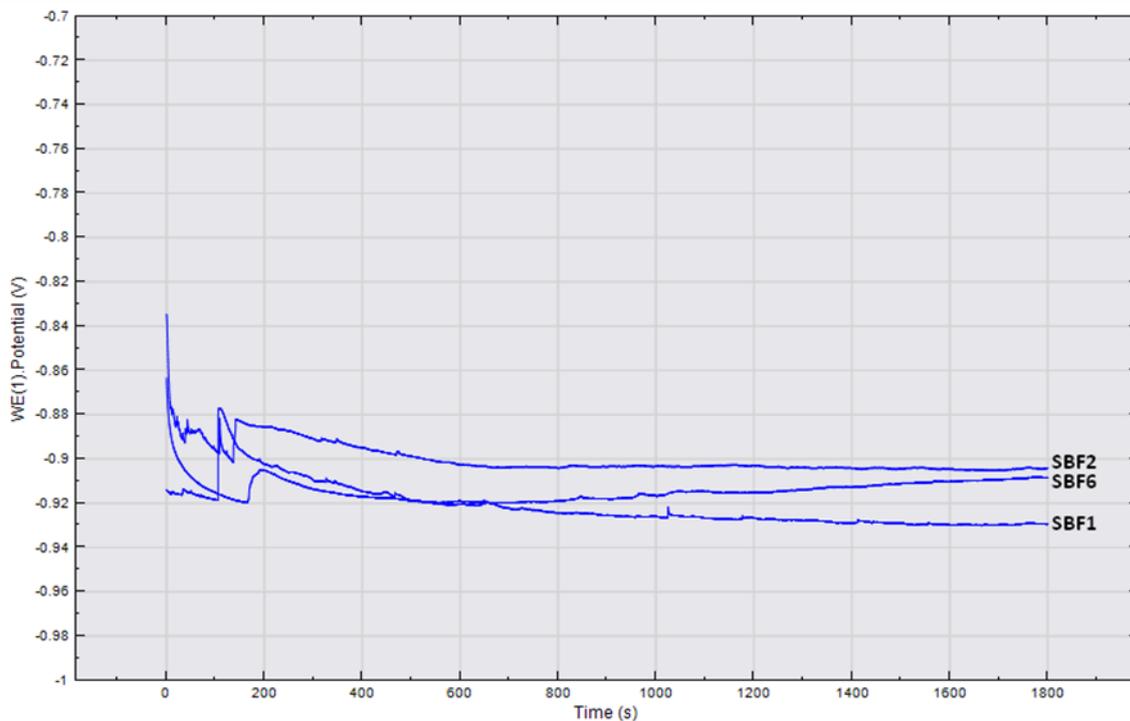


Figura 4.2.1.5 - Curvas de potencial de circuito aberto das amostras recobertas com as 3 soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

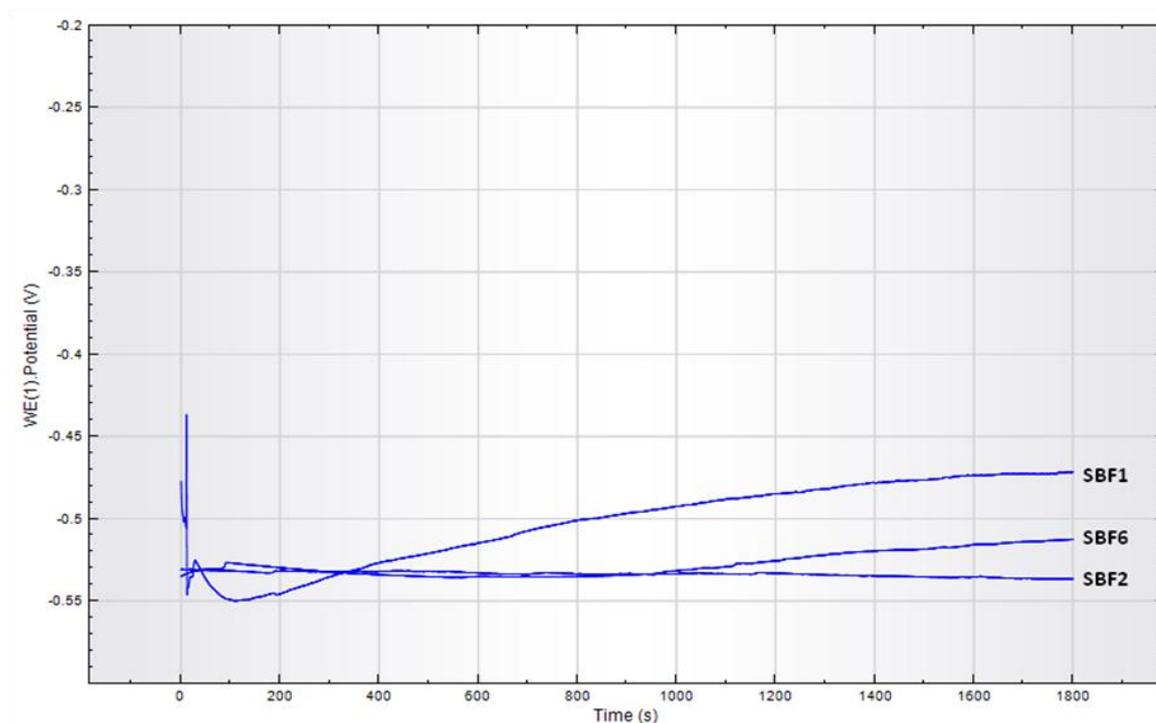


Figura 4.2.1.6 - Curvas de potencial de circuito aberto das amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

Como estão muito próximos uns dos outros, usaremos para comparação entre as condições e com a amostra controle (*baseline*), apenas a curva da amostra recoberta com SBF 1. Assim, quando comparamos as curvas de polarização potenciodinâmica entre a liga sem recobrimento (AZ91) com as condições sem tratamento térmico com e sem pré-tratamento em NaOH, podemos ver uma diferença significativa entre elas. Principalmente no potencial necessário para iniciar a corrosão, E_{CORR} (Figura 4.2.1.7). O mesmo pode ser observado nas curvas de potencial de circuito aberto (Figura 4.2.1.8).

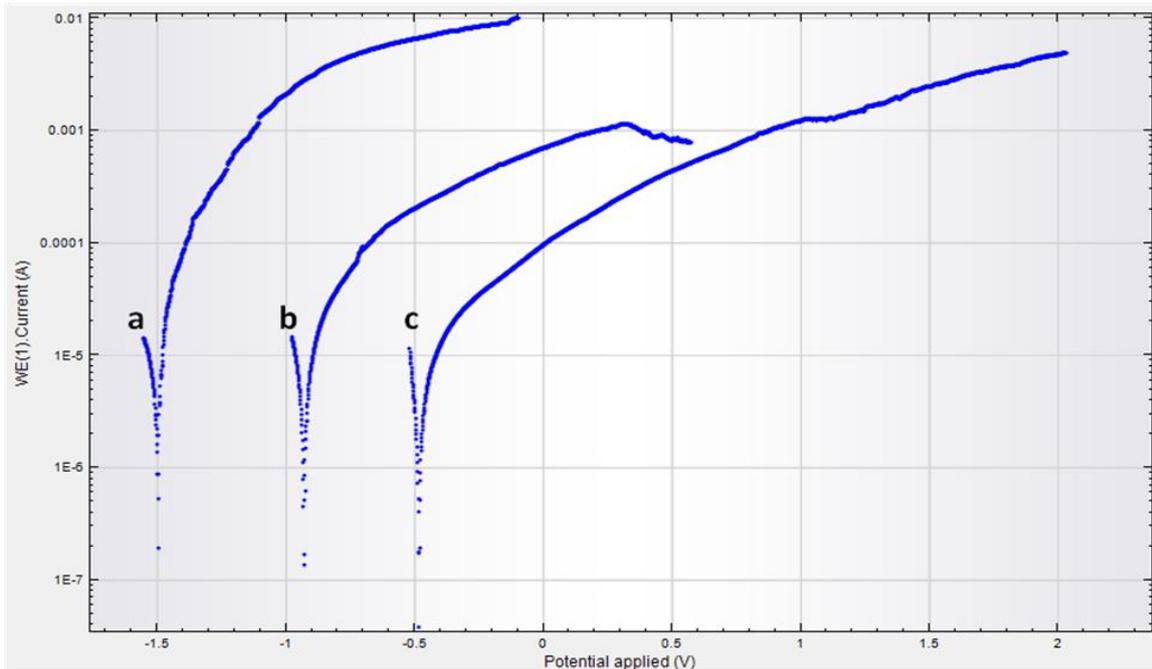


Figura 4.2.1.7 - Curvas de polarização potenciodinâmicas de amostras sem tratamento térmico e em três condições: a) Sem recobrimento (liga base AZ91); b) com recobrimento e sem pré-tratamento em NaOH; c) com recobrimento e com pré-tratamento em NaOH.

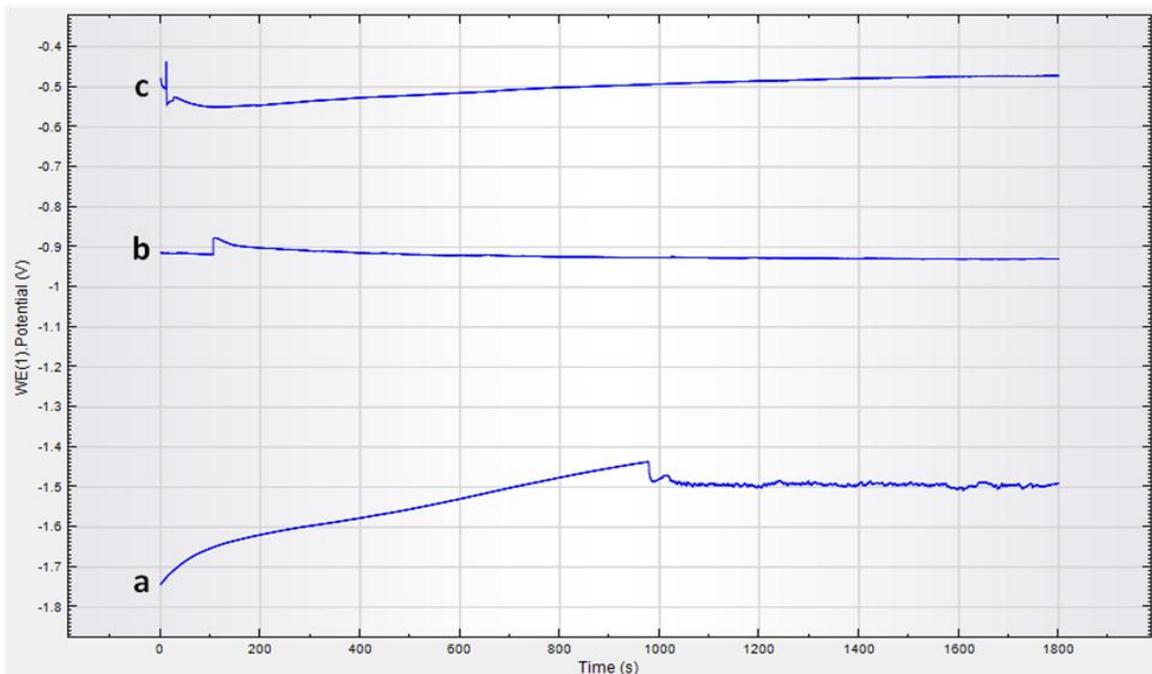


Figura 4.2.1.8 - Curvas de potencial de circuito aberto de amostras sem tratamento térmico e em três condições: a) Sem recobrimento (liga base AZ91); b) com recobrimento e sem pré-tratamento em NaOH; c) com recobrimento e com pré-tratamento em NaOH.

Assim, já nessa etapa do estudo pudemos observar que a execução do pré-tratamento em NaOH promove uma melhoria significativa, tornando o material mais nobre. Isso pode ser atribuído ao aumento da adesão do recobrimento ao substrato pela presença de íons OH^- [61]

Analisando as amostras que sofreram tratamento térmico (à 300°C por 2h) podemos ver alguma inconsistência no comportamento das combinações observadas até então. O pré-tratamento em NaOH que, até o momento, tornou todas as amostras mais nobres, teve comportamento similar com as amostras recobertas com SBF 1 e 6, ou seja, essas amostras apresentaram o mesmo potencial de corrosão das amostras com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico (Figura 4.2.1.9). Assim, o tratamento térmico não teve qualquer influência sobre seu potencial de corrosão. O mesmo aconteceu com as amostras que não passaram pelo pré-tratamento em NaOH, mas desta vez para as soluções SBF 2 e 6, como mostra a Figura 4.2.1.10.

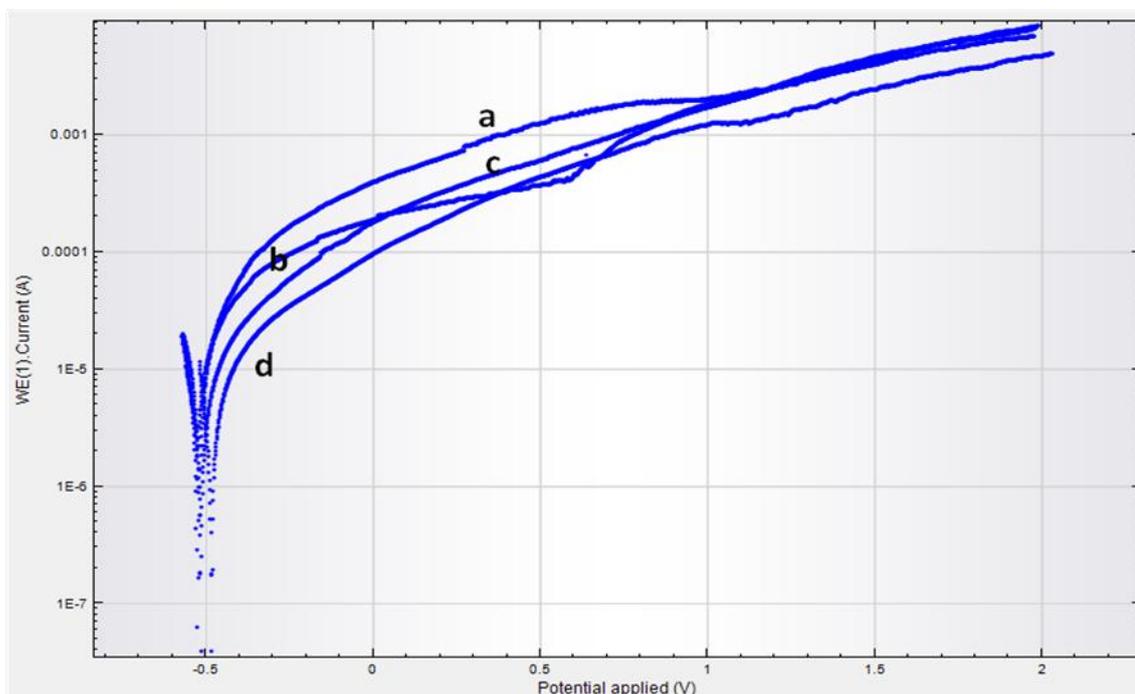


Figura 4.2.1.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 1 (b e d) e 6 (a e c) nas condições: a) e b) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; c) e d) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

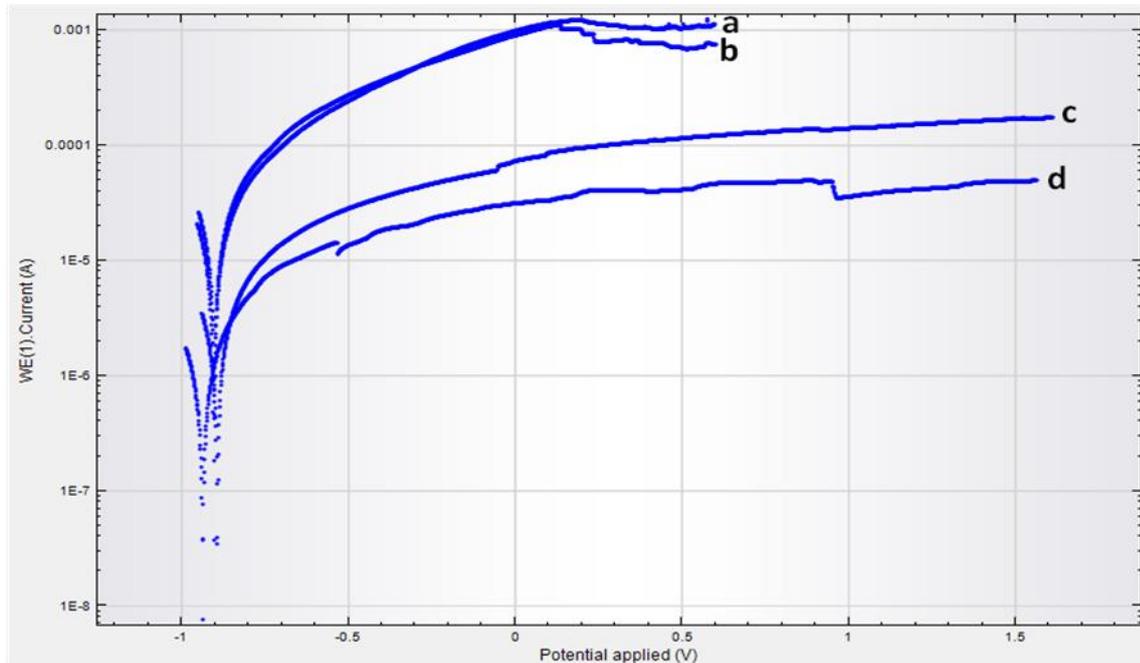


Figura 4.2.1.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 2 (a e d) e 6 (b e c) nas condições: a) e b) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; c) e d) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.

Com a amostra recoberta com SBF 2, o tratamento térmico induziu outro comportamento (Figura 4.2.1.11), tornando o material menos nobre em relação às amostras recobertas com as outras soluções (1 e 6) e nas mesmas condições de tratamento (com pré-tratamento em NaOH). Quando comparamos os resultados para as diferentes condições dentro do mesmo grupo, recobertos com SBF 2, a amostra com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico mostrou menor potencial de corrosão se comparada com as demais condições, como mostra a Figura 4.2.1.12.

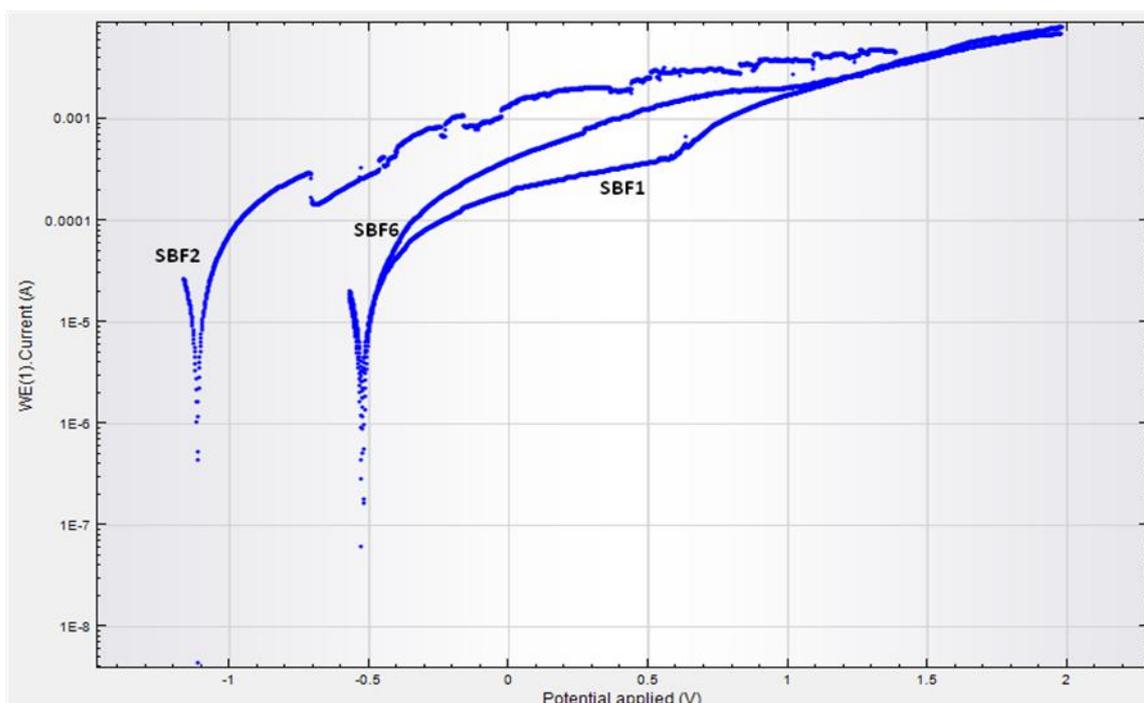


Figura 4.2.1.11 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com as três soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.

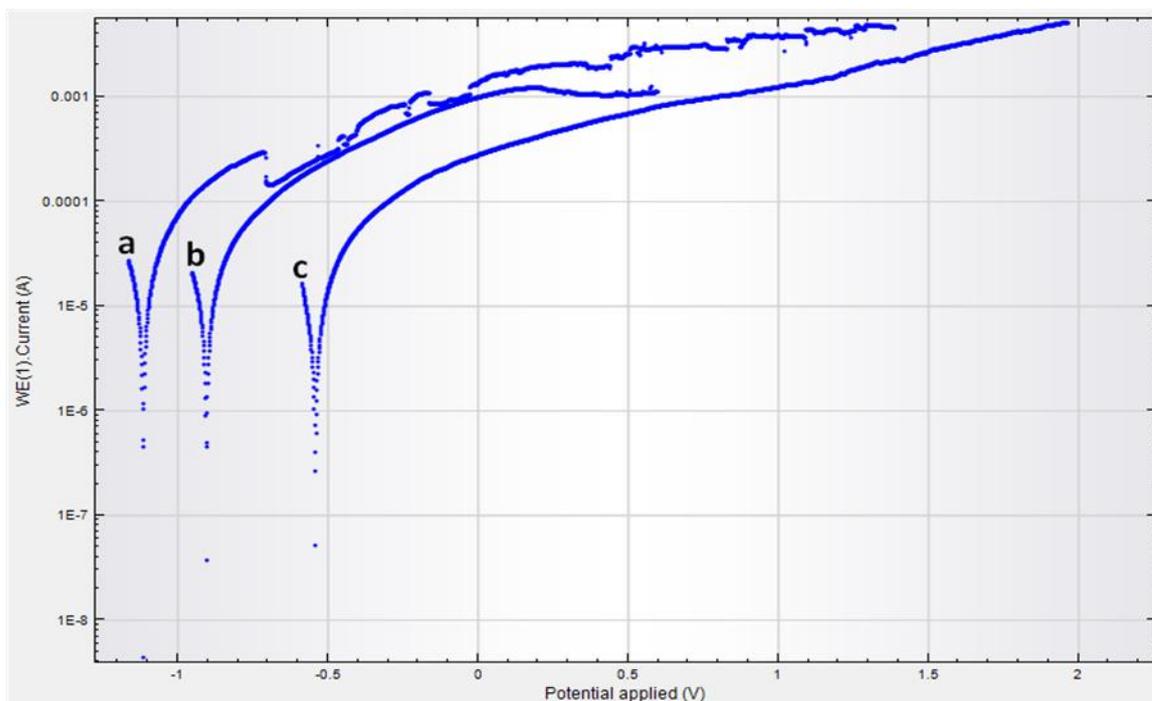


Figura 4.2.1.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 2 nas condições: a) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; b) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; c) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

Nas amostras que não passaram pelo pré-tratamento em NaOH e que foram tratadas termicamente, onde uma das condições também apresentou comportamento diferente das outras, como mostra a Figura 4.2.1.13. Para a amostra recoberta com SBF 1, a ausência do pré-tratamento em NaOH que, para as amostras recobertas se mostrou menos nobre, em relação à presença do pré-tratamento em NaOH, para potencial de corrosão (E_{CORR}), quando combinado com o tratamento térmico apresentou elevada nobreza em relação às amostras sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico, e equivalente às amostras com pré-tratamento em NaOH, sendo elas com tratamento térmico ou sem (Figura 4.2.1.14). Assim, neste caso, o tratamento térmico teve influência positiva sobre seu potencial de corrosão.

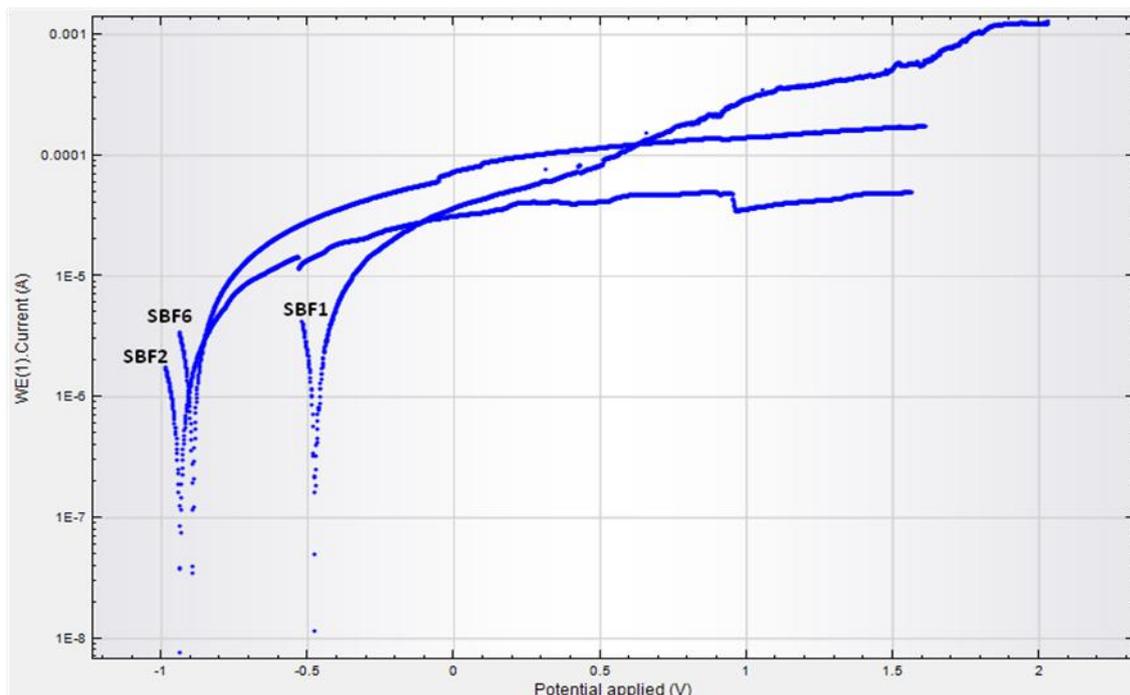


Figura 4.2.1.13 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com as 3 soluções (SBF 1, 2 e 6) na condição sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.

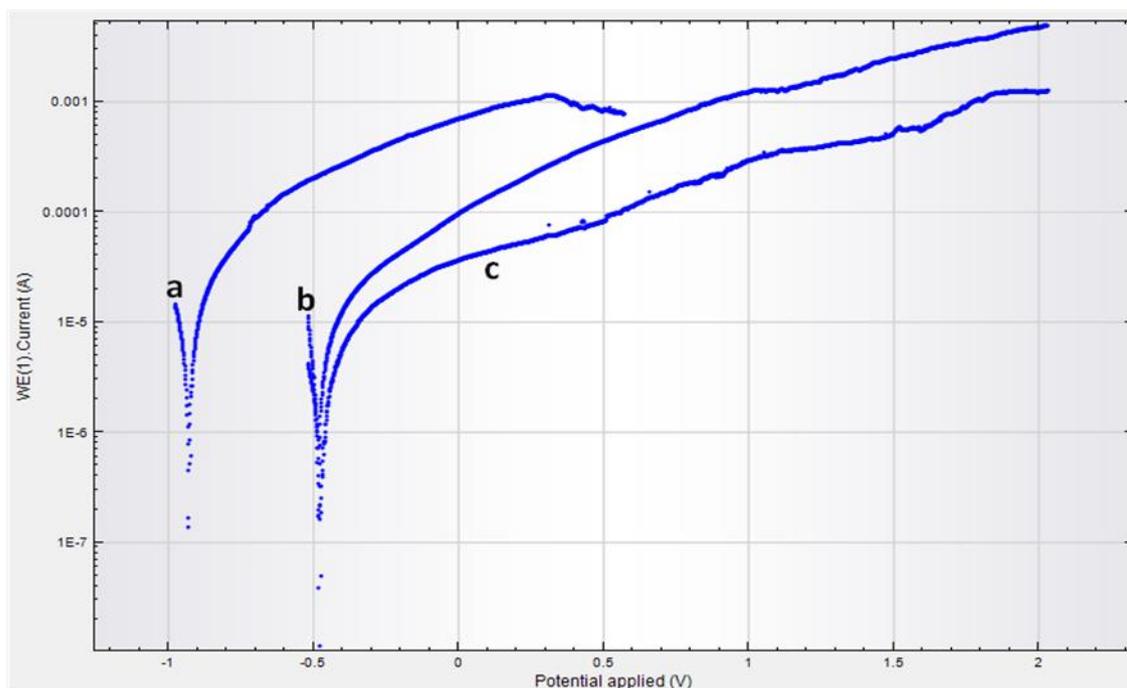


Figura 4.2.1.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 1 nas condições: a) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; b) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; c) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico.

Para as amostras recobertas usando a SBF 6, o tratamento térmico não apresentou diferenças significativas em relação ao estado que as amostras estavam antes do tratamento térmico, como mostra a Figura 4.2.1.15. Apenas o comportamento da amostra sem pré-tratamento em NaOH e que foi tratada termicamente apresenta inclinação menor após o início da corrosão (E_{CORR}), indicando que após iniciada a corrosão, ela evolui de forma mais branda que as outras três.

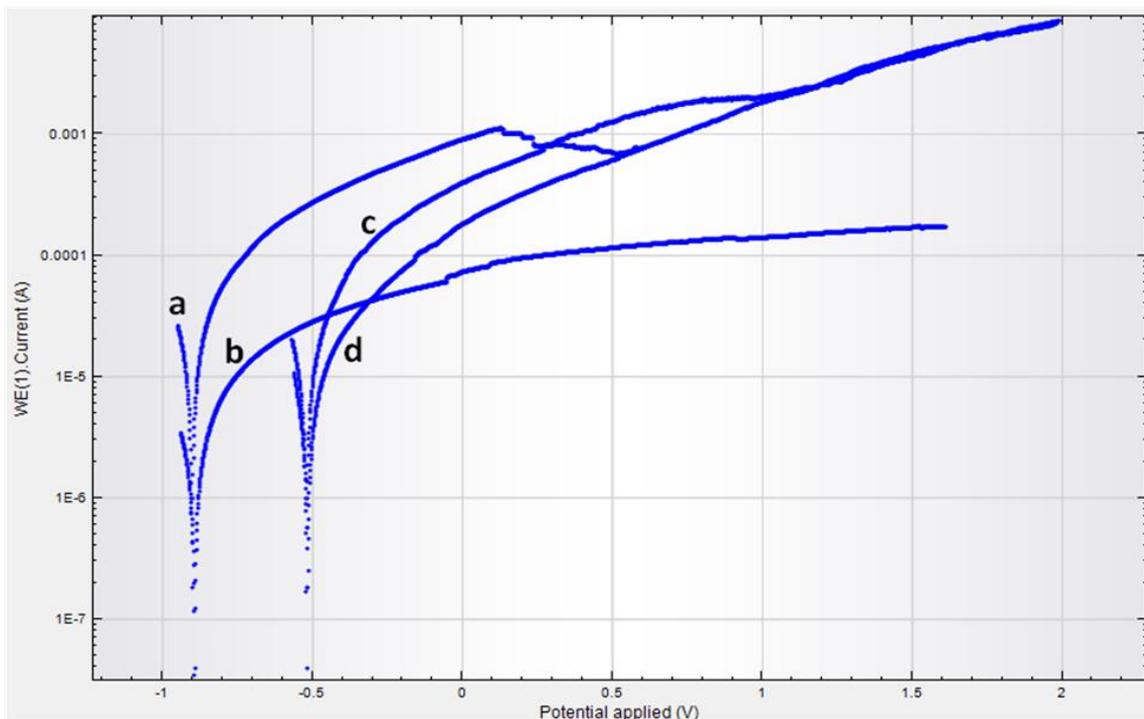


Figura 4.2.1.15 - Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras recobertas com SBF 6 nas condições: a) sem pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico; b) sem pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; c) com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico; d) com pré-tratamento em NaOH e sem tratamento térmico.

Um aspecto importante da polarização potenciodinâmica são os parâmetros usados para realizar a análise pelo Método de Tafel. Pequenas mudanças na curva de Tafel determinada podem resultar em grande variação na I_{CORR} calculada. Essa variação pode comumente ser de uma ordem de magnitude devido à natureza logarítmica da escala de densidade de corrente. Conseqüentemente, a variação nos resultados de análise dos mesmos dados por pesquisadores diferentes pode levar a conclusões diferentes [60]. A Figura 4.2.1.16 ilustra esta possibilidade. É muito bem aceito que as análises não podem ser realizadas dentro de uma faixa de 50mV de E_{CORR} , assumindo que a estrutura básica da análise de Tafel não se aplica próximo do potencial de corrosão. Portanto, ao se apresentar uma análise do tipo Tafel, deve-se acompanhá-la da descrição da faixa de tensão onde esta análise foi feita, assim como do *software* e método usado nas determinações de I_{CORR} e R_{CORR} .

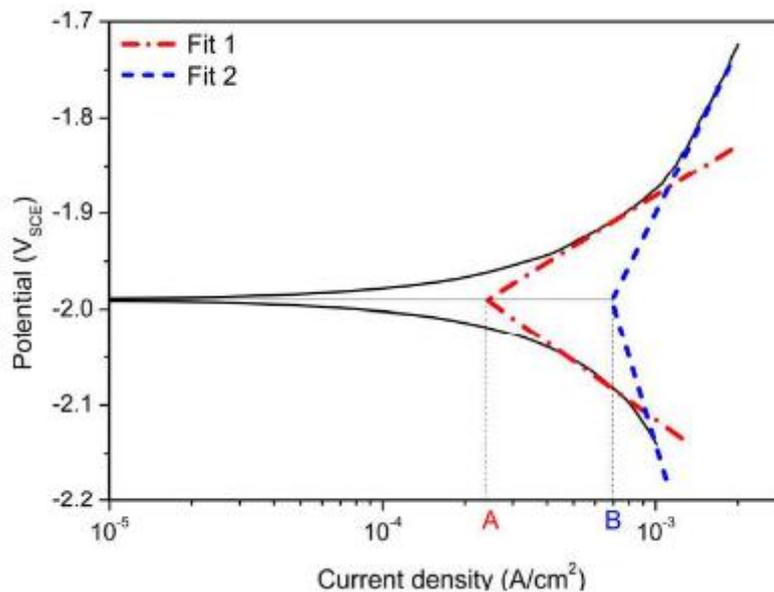


Figura 4.2.1.16 - Exemplo de análise de Tafel de uma curva de polarização onde as curvas determinadas por dois pesquisadores (A e B) resultam em dois valores de densidade de corrente distintos [60].

Baseados nesses dados, podemos concluir que todas as condições de recobrimento melhoram os potenciais de corrosão em relação à liga sem recobrimento, tornando o material mais nobre. Além disso, o pré-tratamento em NaOH tem grande importância para promover o aumento do potencial de corrosão nas amostras recobertas. Ainda, as amostras recobertas com a solução modificada SBF 6 apresentaram maior robustez ao tratamento térmico. Isso quer dizer que o tratamento térmico para as amostras recobertas com SBF 6 não teve qualquer influência nos valores de E_{CORR} . A tabela 4.2.1.1, mostra os valores medidos de E_{CORR} nas curvas apresentadas acima, para título de comparação. Os maiores valores encontrados (-452,43 mV e -483,89 mV) estão mais próximos dos valores encontrados nas ligas de titânio [27].

Tabela 4.2.1.1 – Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas, em mV.

Solução de Recobrimento	Pré-Tratamento em NaOH	Tratamento Térmico	Potencial Corrosão Obs. (mV)
SBF 1	SEM	SEM	-930,760
SBF 1	SEM	COM	-563,150
SBF 1	COM	SEM	-483,890
SBF 1	COM	COM	-528,680
SBF 2	SEM	SEM	-904,610
SBF 2	SEM	COM	-937,070
SBF 2	COM	SEM	-452,430
SBF 2	COM	COM	-1115,400
SBF 6	SEM	SEM	-902,080
SBF 6	SEM	COM	-893,050
SBF 6	COM	SEM	-516,390
SBF 6	COM	COM	-520,570
Liga AZ91	SEM	-	-1480,400
Liga AZ91	COM	-	-1497,200

4.2.2 Densidade de Corrente (I_{CORR}) e Taxa de Corrosão (R_{CORR})

Uma vez obtidas as curvas de polarização potenciodinâmicas, foram feitas as análises de Tafel para obtenção da densidade de corrente e da taxa de corrosão de cada uma das condições testadas. É importante destacar que para este tipo de análise, consideramos que a corrosão ocorre de forma uniforme. Além disso, como mencionado anteriormente, a análise de Tafel foi conduzida com escolha manual de pontos na curva (Figura 4.2.2.1, setas pretas) e faixa de potencial de corrente maior que 50mV, através do *software* Nova. A Figura 4.2.2.1 mostra um exemplo de como essa análise foi feita.

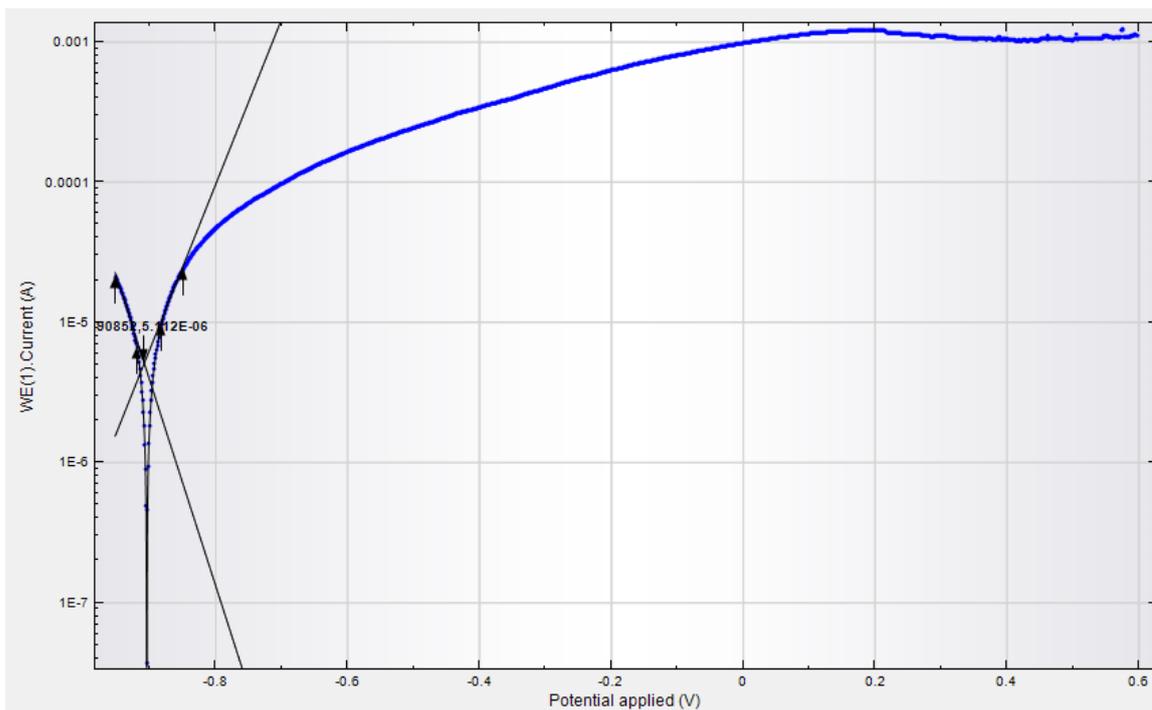


Figura 4.2.2.1 – Curva de polarização potenciodinâmica após análise de Tafel.

A Tabela 4.2.2.1 mostra esses valores. As taxas de corrosão são proporcionais às densidades de corrente. Observando ambos os valores, podemos perceber que quando a amostra não passou por pré-tratamento em NaOH o tratamento térmico afetou esses valores de forma positiva, fazendo com que ambos diminuíssem. Já quando as amostras passaram pela etapa de pré-tratamento, esse efeito foi contrário, fazendo com que os valores aumentassem. Isso pode ser visto de forma gráfica na Figura 4.2.2.2.

Tabela 4.2.2.1 – Valores encontrados para I_{CORR} e R_{CORR} através da análise de Tafel. Valores médios de 3 medições.

Solução de Recobrimento	Pré-Tratamento em NaOH	Tratamento Térmico	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Densidade de Corrente ($\mu A/cm^2$)
SBF 1	SEM	SEM	0,182	15,643
SBF 1	SEM	COM	0,112	9,603
SBF 1	COM	SEM	0,074	6,370
SBF 1	COM	COM	0,320	27,506
SBF 2	SEM	SEM	0,471	40,572
SBF 2	SEM	COM	0,085	7,344
SBF 2	COM	SEM	0,282	24,299
SBF 2	COM	COM	0,633	54,506
SBF 6	SEM	SEM	0,683	58,808
SBF 6	SEM	COM	0,246	21,184
SBF 6	COM	SEM	0,132	11,362
SBF 6	COM	COM	0,328	28,248
Liga AZ91	SEM	-	0,101	8,682
Liga AZ91	COM	-	0,144	12,430

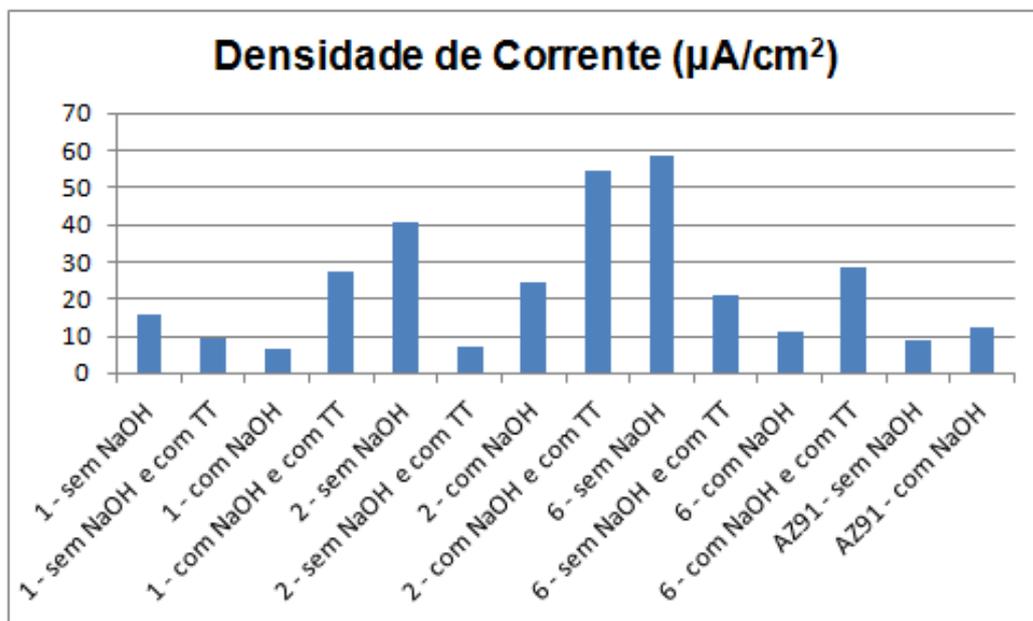


Figura 4.2.2.2 – Gráfico de barras dos valores de densidade de corrente.

Também é possível observar que em apenas dois casos as taxas ficaram mais baixas do que a liga sem recobrimento. Se considerarmos a espessura do recobrimento, (Figura 4.2.2.3) de aproximadamente 350 μm , e a taxa de corrosão no melhor e no pior caso, teríamos 4,73 anos (aproximadamente 4 anos e 9 meses) para que o recobrimento fosse totalmente degradado com a taxa mais baixa e 0,51 anos (aproximadamente 6 meses) para a maior taxa.

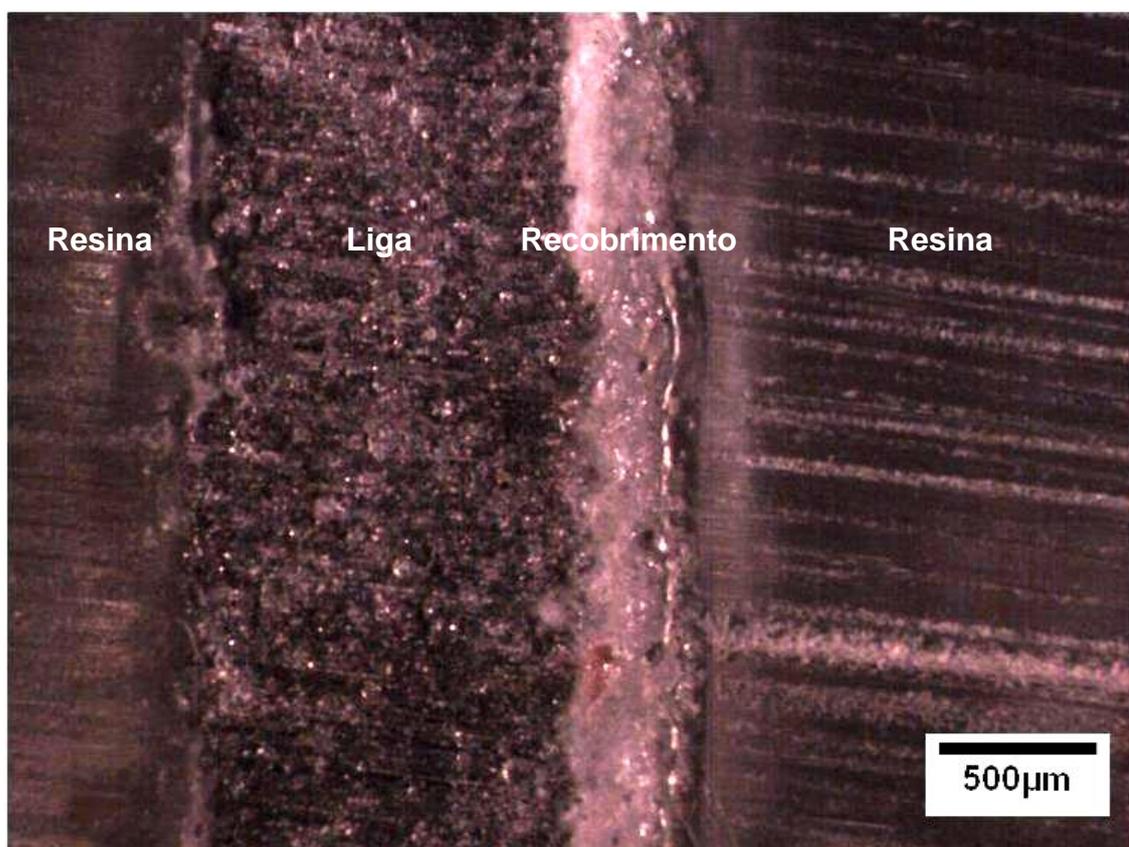


Figura 4.2.2.3 – Secção transversal da amostra recoberta com a solução SBF 1 sem pré-tratamento em NaOH, representativa das espessuras dos recobrimentos observadas em todas as amostras.

Se considerarmos o aumento significativo do potencial de corrosão proporcionado pelo recobrimento, especialmente se o substrato passar pelo processo de pré-tratamento em NaOH, e a variação de taxas de corrosão geradas neste experimento, temos várias opções de combinações entre E_{CORR} e R_{CORR} a fim de resistir certo período ao início de corrosão e, uma vez iniciada, ter a evolução de hidrogênio controlada, já que está reportada na

literatura uma liga amorfa com propriedades eletroquímicas dentro desta faixa estudada e que não apresentou evolução de hidrogênio [10]. A Tabela 4.2.2.2 mostra os melhores resultados obtidos neste trabalho e os melhores resultados encontrados na literatura para as ligas de magnésio.

Tabela 4.2.2.2 – Compilado dos principais resultados eletroquímicos das ligas de magnésio. Em destaque, os resultados deste trabalho.

Material	Método Recobrimento	Pré Tratamento	Meio Corrosivo	Taxa Varredura (mV/s)	Eletrodo Referência	Tempo OCP (min)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	E_{CORR} (mV) x Eletrodo Referência	Ref.
AZ91 + diopside	EPD	MAO	SBF	1	SCE	60	0,11	-1480	18/20
AZ91D + HA (180')	EDP	-	Hank's (37°C)	10	Ag/AgCl / 3M KCl	30	0,1	-1460	9
AZ91	-	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	22,14	-1448	17
AZ91 + HA	EDP	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	2,21	-1406	17
AZ91 + HA	Sol-Gel	-	SBF	-	Ag/AgCl	60	2,83	-1343	17
ZK60 +Fe (1200s)	MEVVA	-	Hank's (310K)	1	SCE	-	1,363	-1295	26
AZ91 + Bridgite	EPD	ASD	SBF	1	SCE	60	0,00158	-1290	19
AZ91D + 180' Anodização	-	-	0.15 M NaCl	1	Ag/AgCl	120	0,0625	-1286	29
AZ31 + HA	HT	PEO + NaOH	SBF	1	SCE	30	0,0021	-1234	22
AZ31 (250V)	-	MAO	SBF	3	SCE	3	1,67	-750	21
AZ31 + Ni-P/ Ni-P-25ZrO ₂	Electroless Coating	HF	3.5 wt.% NaCl	1	Ag/AgCl	10	0,374	-321	32
AZ31 + Ni-P	Electroless Coating	HF	3.5 wt.% NaCl	1	Ag/AgCl	10	1,243	-178	32
AZ91 + HA_D/OCP	Biomimético	NaOH	Ringer's	1	Ag/AgCl	30	6,37	-484	-
AZ91 + HA_D/OCP	Biomimético	-	Ringer's	1	Ag/AgCl	30	7,344	-937	-
AZ91 + HA_D/Carb. HA	Biomimético	NaOH	Ringer's	1	Ag/AgCl	30	11,362	-516	-

4.3 Análise Estatística

4.3.1 Potencial de Corrosão (E_{CORR})

Com base nos dados obtidos dos ensaios eletroquímicos, utilizamos os valores medidos de E_{CORR} para realizar análises estatísticas dos resultados, uma vez que o nosso Y (resposta) de interesse é justamente o potencial de corrosão. Assim, os dados da tabela 4.3.1.1 estão reproduzidos abaixo na linguagem que o *software* Jump entende para um experimento planejado.

Tabela 4.3.1.1 – Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas nas curvas de polarização potenciodinâmica, em mV.

Solução de Recobrimento	Pré-Tratamento em NaOH	Tratamento Térmico	Potencial Corrosão Obs. (mV)
SBF 1	-1	-1	-930,760
SBF 1	-1	1	-563,150
SBF 1	1	-1	-483,890
SBF 1	1	1	-528,680
SBF 2	-1	-1	-904,610
SBF 2	-1	1	-937,070
SBF 2	1	-1	-452,430
SBF 2	1	1	-1115,400
SBF 6	-1	-1	-902,080
SBF 6	-1	1	-893,050
SBF 6	1	-1	-516,390
SBF 6	1	1	-520,570

Para simplificar um pouco a análise, compararemos inicialmente as amostras recobertas duas a duas, tratando o fator solução de recobrimento como sendo de 2 níveis. Assim, temos 3 experimentos totalmente cruzados 2^3 , com 8 rodadas cada um. Assim, temos 7 graus de liberdade para o aprendizado. Como são poucos graus de liberdade, apenas a observação da curva normal (*Normal Plot*) não é suficiente para concluirmos algo. Então, será necessário aprofundar um pouco as análises.

4.3.1.1 Análise Para o Par de Soluções SBF 1 e 2:

Tabela 4.3.1.2 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 1 e 2.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
-1	-1	-1	-930,760
-1	-1	1	-563,150
-1	1	-1	-483,890
-1	1	1	-528,680
1	-1	-1	-904,610
1	-1	1	-937,070
1	1	-1	-452,430
1	1	1	-1115,400

A primeira análise a se fazer é a análise prática dos dados. Adicionando-se à tabela de dados as interações, ou seja, todos os graus de liberdade, construímos um gráfico que possibilita visualmente observar alinhamento de fatores com as respostas, como mostra a o gráfico de células coloridas (*Cell Plot*) da Figura 4.3.1.1. Nela, as respostas são ordenadas de forma crescente e é possível observar que existe certo grau de alinhamento do fator A (solução de recobrimento) com a resposta Potencial de Corrosão (Y). Metade dos valores no nível mais (SBF 2), proporciona respostas piores (ou mais negativas); e metade dos valores no nível menos (SBF 1) proporciona respostas melhores (ou mais positivas). É possível também observar que o fator B (pré-tratamento com NaOH) quando presente (nível +) proporciona as melhores respostas e quando ausente, as piores. Uma exceção a essa observação é o pior valor (marcado em cor laranja) que pode nos dar um indicativo de causa especial. Causa especial (ou CE) é quando algo de anômalo aconteceu e gerou variação além da variação inerente àquele processo ou característica. A presença de CEs pode afetar a qualidade da nossa análise.

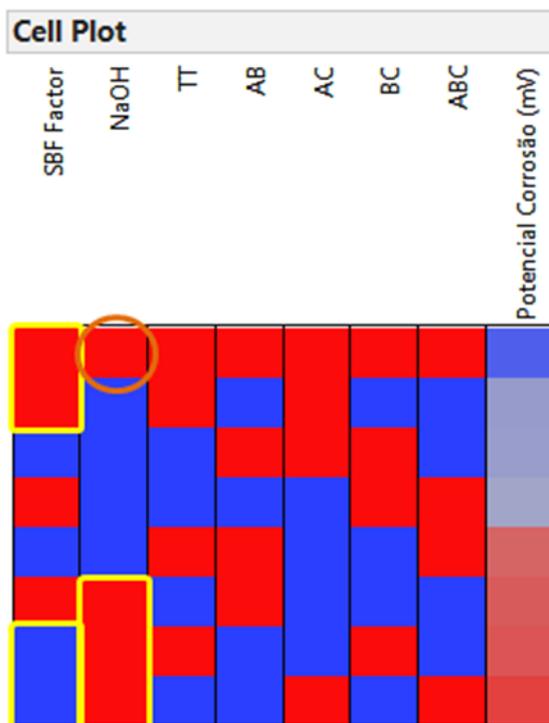


Figura 4.3.1.1 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo e possível causa especial (CE), marcado na cor laranja.

O segundo passo é a análise gráfica. Assim, utilizando o aprendizado obtido na análise prática, montamos um gráfico de variação chamado *Variability Chart* (Figura 4.3.1.2). Nele é possível observar que, dentro de um mesmo nível do fator B (pré-tratamento em NaOH), quando passamos da solução SBF 1 para a 2 (nível menos para o mais), as médias das nossas respostas ficam mais negativas (setas vermelhas). Porém, de modo geral, quando passamos dos tratamentos com o fator B do nível menos para o mais, ou seja, quando passamos a olhar os valores dos tratamentos feitos sem o pré-tratamento em NaOH para os tratamentos feitos com o pré-tratamento, a média dos valores da resposta fica mais positiva (seta verde). Também é possível observar a presença de um ponto muito fora dos valores encontrados nos outros tratamentos (marcado com círculo na cor laranja). Mais uma vez, uma indicação de uma possível CE.

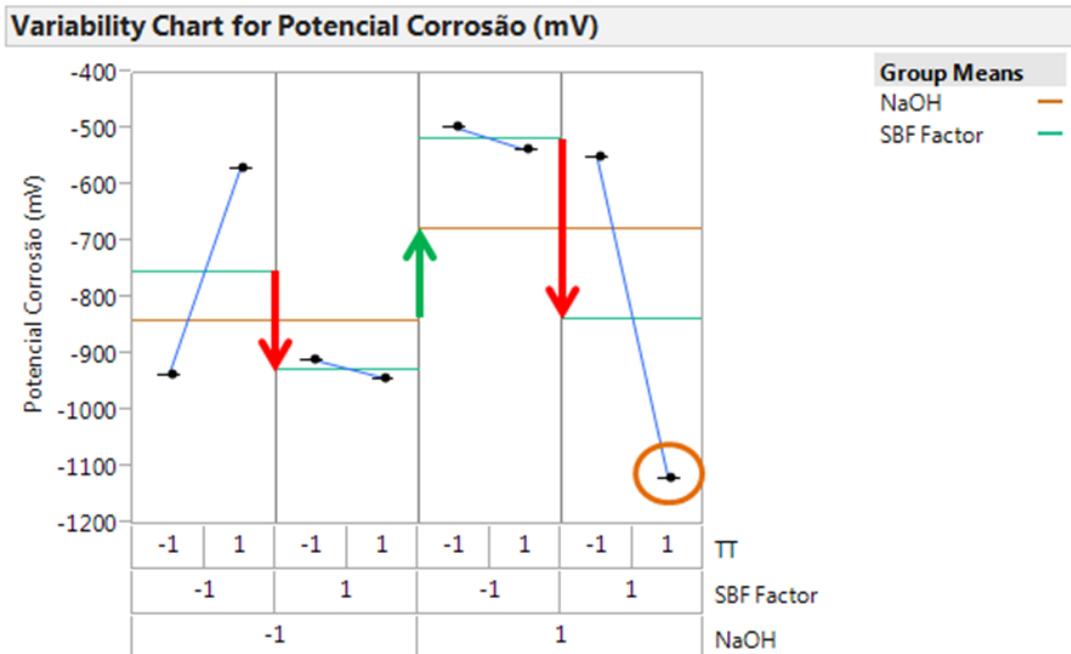


Figura 4.3.1.2 – Variability Chart dos dados do experimento, mostrando a influência do fator A (solução SBF, setas vermelhas), a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde) e uma possível CE (circulo cor de laranja).

O terceiro e último passo é a análise estatística. As principais respostas da primeira parte da análise estatística são a curva normal de probabilidades (*Normal Plot*, Figura 4.3.1.3) e o gráfico de pareto (Figura 4.3.1.4). Como temos muitos poucos pontos de dados (apenas 8), a curva normal de probabilidades pode falhar. Especialmente se a possível CE for verdadeira. Assim, devemos focar nossa análise no gráfico de pareto. Mesmo assim, a o *Normal Plot* divide os pontos em três grupos, indicando a presença de causas especiais, ou de distribuições normais de pontos com valores muito distintos. Então, o *Normal Plot* não destaca nenhum dos fatores como sendo significativo.

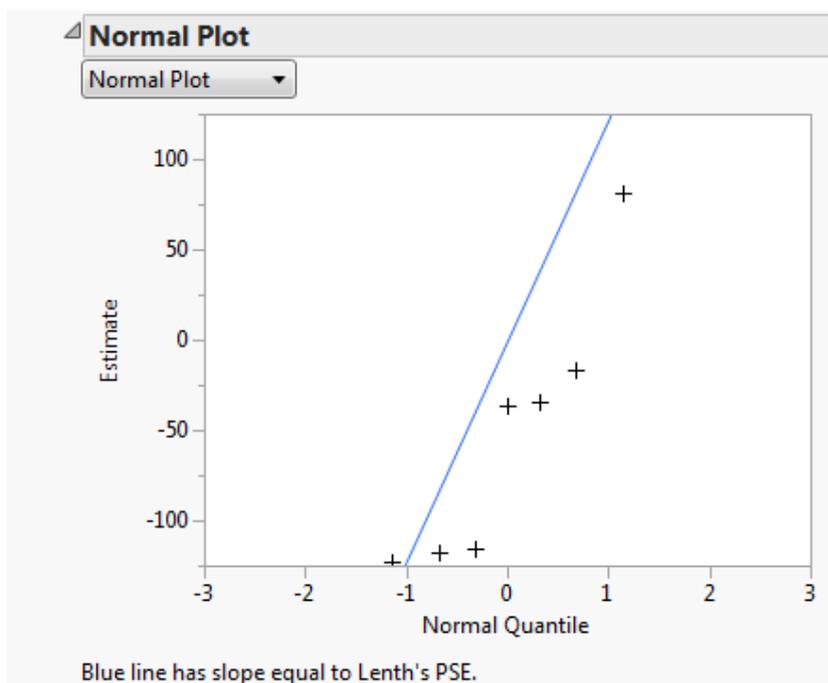


Figura 4.3.1.3 – *Normal Probability Plot* dos dados do experimento.

Observando o gráfico de pareto, vemos que a análise estatística aponta o fator A (solução SBF) como sendo o mais importante, seguido das interações entre BC (pré-tratamento em NaOH e tratamento térmico) e AC (solução SBF e tratamento térmico).

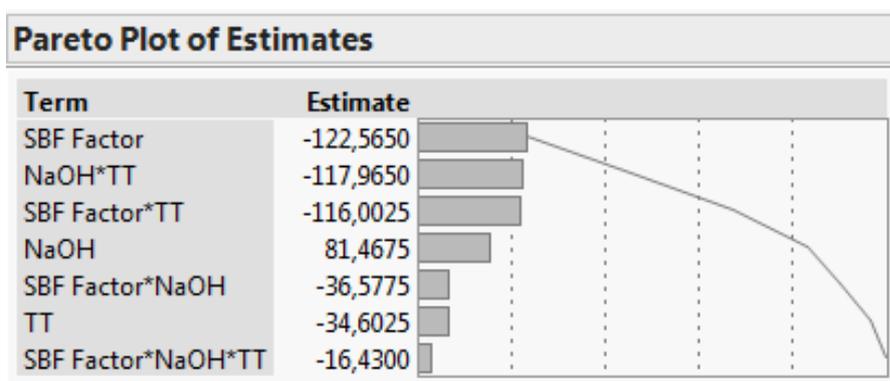


Figura 4.3.1.4 – Gráfico de Pareto (*Pareto Plot of Estimates*) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).

Porém, como existem evidências de uma causa especial, temos duas possibilidades para refinar a análise. A primeira é repetir o tratamento

que, no nosso caso, descaracterizaria a árvore experimental, pois todas as amostras foram recobertas no mesmo banho para diminuir variação. Repetir apenas um dos tratamentos poderia acrescentar mais variação ainda. A segunda opção é atribuir ao valor considerado como CE, um valor dentro da média do experimento. Como, neste caso, temos poucos pontos de resposta no nosso experimento (apenas 8), existe um risco associado a esta decisão. Assim, devemos terminar as análises para as outras combinações para podermos fazer alguma recomendação ou tirarmos alguma conclusão definitiva. O valor em questão foi obtido no tratamento com a solução SBF 2 (fator A no nível mais), com pré-tratamento em NaOH (fator B no nível mais) e que foi tratada termicamente (fator C no nível mais), como pode ser verificado no gráfico da Figura 4.3.1.2. Atribuindo-se ao valor considerado como CE, um valor dentro da média do experimento, a nova tabela de dados é mostrada a seguir (Tabela 4.3.1.3).

Tabela 4.3.1.3 – Dados utilizados na segunda parte da análise, com o valor corrigido em destaque.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
-1	-1	-1	-930,760
-1	-1	1	-563,150
-1	1	-1	-483,890
-1	1	1	-528,680
1	-1	-1	-904,610
1	-1	1	-937,070
1	1	-1	-452,430
1	1	1	-703,014

Feita a correção e repetindo os passos da análise, podemos verificar no gráfico de células (Figura 4.3.1.5) que existe elevado grau de alinhamento entre os resultados obtidos e o fator B (pré-tratamento em NaOH). Quando não foi feito pré-tratamento em NaOH (fator B no nível menos) as respostas são piores (mais negativas); e quando o pré-tratamento foi realizado, as respostas obtidas foram as melhores (valores

mais positivos). O mesmo pode ser observado no *Variability Chart* (Figura 4.3.1.6).

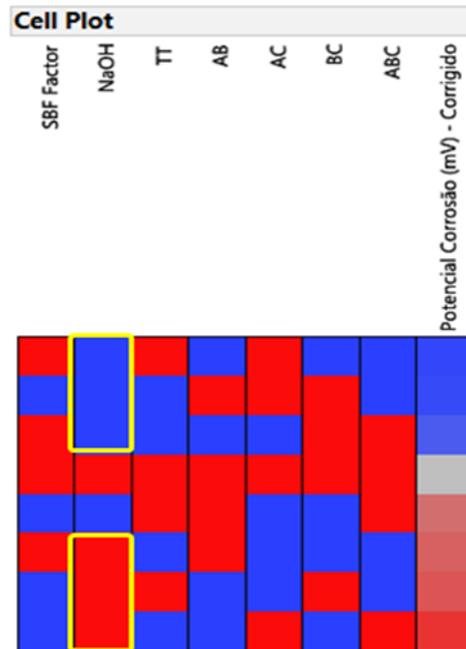


Figura 4.3.1.5 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.

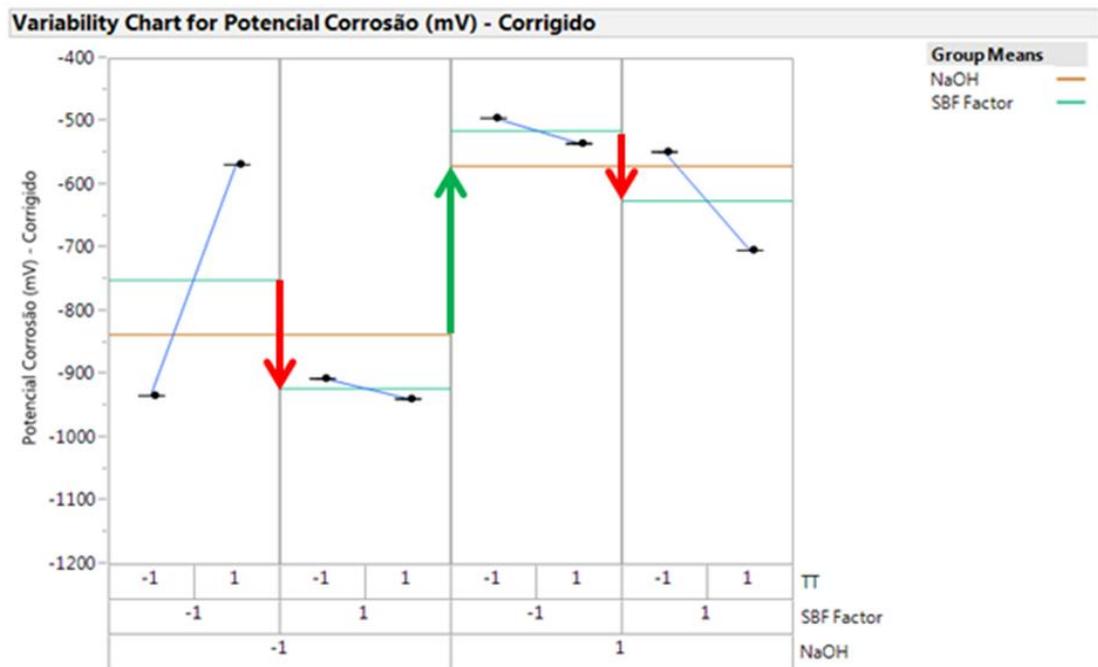
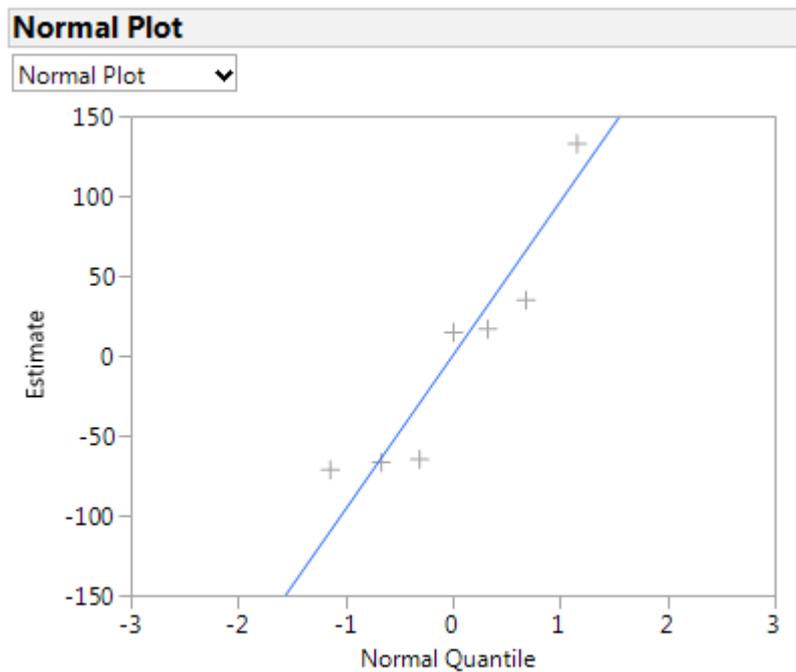


Figura 4.3.1.6 – *Variability Chart* dos dados corrigidos do experimento,

mostrando a influência do fator A (solução SBF, setas vermelhas) e a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde).

Na análise estatística, ao observarmos o *Normal Plot* (Figura 4.3.1.7), vemos que não houve alteração em relação à análise antes da correção da CE. Porém, como mencionado anteriormente, para uma quantidade reduzida de dados, devemos nos concentrar mais na análise do gráfico de pareto, apresentado na Figura 4.3.1.8. Nele podemos observar que o fator B (pré-tratamento em NaOH) é considerado o mais significativo. Isso confirma o que foi observado nas análises prática e gráfica.



Blue line has slope equal to Lenth's PSE.

Figura 4.3.1.7 – *Normal Probability Plot* dos dados corrigidos do experimento.

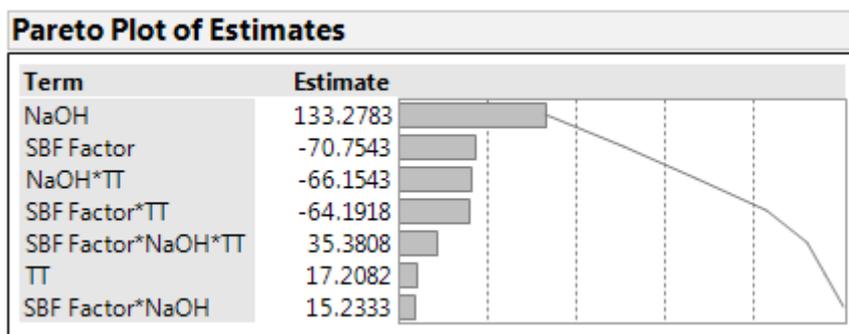


Figura 4.3.1.8 – Gráfico de Pareto (*Pareto Plot of Estimates*) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).

Porém, este resultado não atende ao Princípio de Pareto que diz que 80% dos resultados (ou da variação do experimento) advêm de 20% das causas (ou dos graus de liberdade, neste caso). Se fizermos novamente a análise utilizando apenas os 2 graus de liberdade mais significativos (modelo reduzido), que são aproximadamente 30% dos graus de liberdade, deveríamos verificar que eles correspondem a mais de 80% da variação nos resultados do experimento para podermos afirmar que apenas estes fatores influenciam de fato na resposta final. No entanto, quando olhamos para os resultados do modelo reduzido (*Summary of Fit*, Figura 4.3.1.9) os dois graus de liberdade considerados mais significativos, neste caso os fatores B e A, respectivamente, correspondem somente a 56,46% da variação dos resultados.

Summary of Fit	
RSquare	0.689013
RSquare Adj	0.564618
Root Mean Square Error	128.2307
Mean of Response	-703.014
Observations (or Sum Wgts)	8

Figura 4.3.1.9 – Resumo dos resultados de significância estatística do experimento, considerando apenas os 2 fatores mais significativos do experimento.

Assim, para o par de soluções SBF 1 e 2, podemos dizer que o fator B é significativo para alterar o resultado do experimento, mas existem ruídos experimentais responsáveis por variações adicionais, as quais ainda não conhecemos.

4.3.1.2 Análise Para o Par de Soluções SBF 1 e 6:

Tabela 4.3.1.4 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 1 e 6.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
-1	-1	-1	-930,760
-1	-1	1	-563,150
-1	1	-1	-483,890
-1	1	1	-528,680
1	-1	-1	-902,080
1	-1	1	-893,050
1	1	-1	-516,390
1	1	1	-520,570

Utilizando a mesma sequência de análises feitas para o par de soluções SBF 1 e 2, construímos o *Cell Plot* para a análise prática (Figura 4.3.1.10). Nele podemos observar o alinhamento claro do fator B (pré-tratamento em NaOH) com as respostas obtidas. Quando não foi feito pré-tratamento em NaOH (fator B no nível menos) as respostas são piores (mais negativas); e quando o pré-tratamento foi realizado, as respostas obtidas foram as melhores (valores mais positivos).

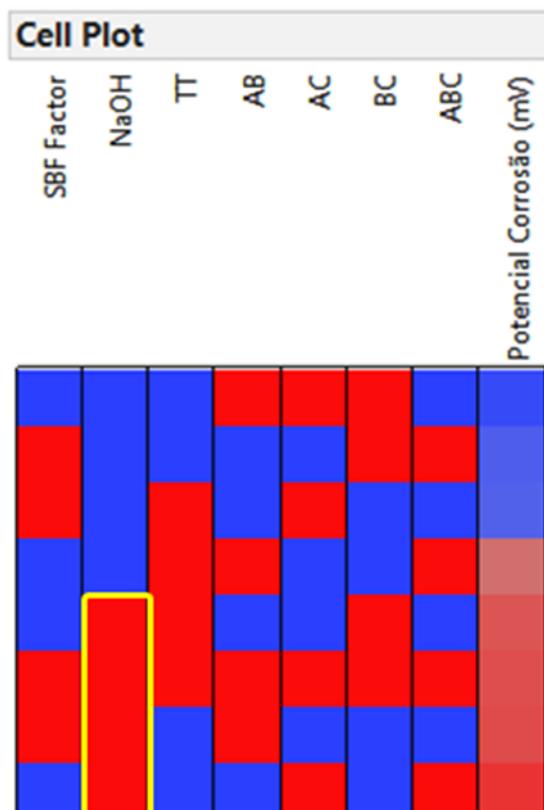


Figura 4.3.1.10 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.

O mesmo pode ser observado no gráfico *Variability Chart* (Figura 4.3.1.11), onde o fator B divide os valores encontrados em 2 grandes grupos. Ainda, é possível observar que quando o pré-tratamento em NaOH é realizado (fator B no nível mais), isso torna a amostra robusta aos outros fatores. Ou seja, com pré-tratamento em NaOH, não importa qual das soluções SBF esteja recobrando a amostra (SBF 1 ou 6) ou se ela foi tratada termicamente ou não, os resultados são sempre muito próximos e melhores (mais positivos) do que quando o pré-tratamento em NaOH não é realizado (fator B no nível menos).

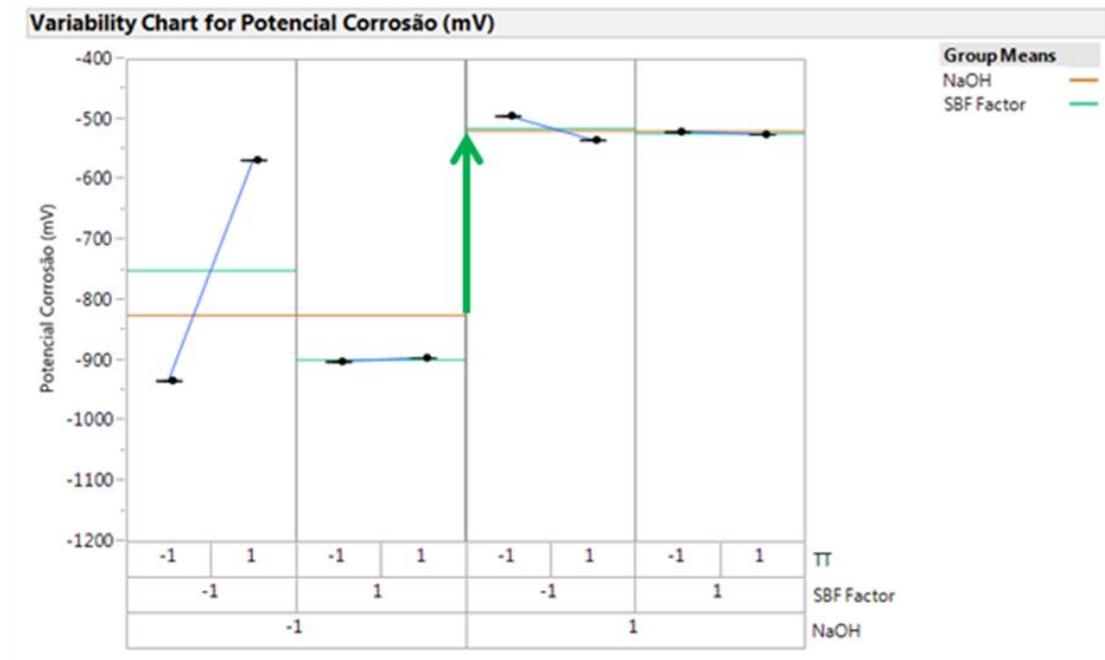


Figura 4.3.1.11 – *Variability Chart* dos dados do experimento, mostrando a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde).

A análise estatística confirma o que foi observado até o momento, inclusive no *Normal Plot* (Figura 4.3.1.12), que mostra o fator B (pré-tratamento em NaOH) como sendo mais significativo.

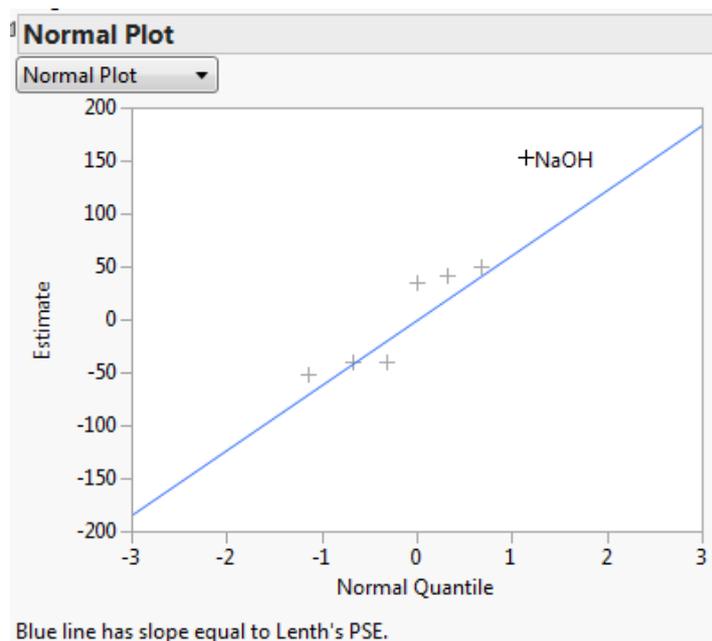


Figura 4.3.1.12 – *Normal Probability Plot* dos dados do experimento. O fator B (pré-tratamento em NaOH) é destacado como sendo significativo.

No gráfico de Pareto (Figura 4.3.1.13) podemos observar que o fator B (pré-tratamento em NaOH) é considerado o mais significativo. Isso confirma o que foi observado nas análises prática e gráfica. Porém, como no caso anterior do par de soluções SBF 1 e 2, este resultado não atende ao Princípio de Pareto que diz que 80% dos resultados (ou da variação do experimento) advêm de 20% das causas (ou dos graus de liberdade, neste caso). Se fizermos novamente a análise utilizando apenas os 2 graus de liberdade mais significativos (modelo reduzido), que são aproximadamente 30% dos graus de liberdade, deveríamos verificar que eles correspondem a mais 80% da variação nos resultados do experimento para podermos afirmar que apenas estes fatores influenciam de fato na resposta final. No entanto, quando olhamos para os resultados do modelo reduzido (*Summary of Fit*, Figura 4.3.1.14), os dois graus de liberdade considerados mais significativos, neste caso os fatores B e a interação BC, respectivamente, correspondem somente a 65,57% da variação dos resultados.

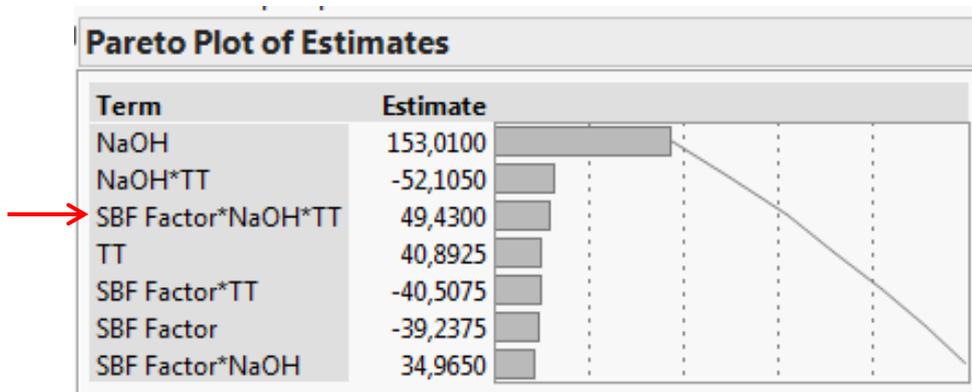


Figura 4.3.1.13 – Gráfico de Pareto (*Pareto Plot of Estimates*) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Esparsidade).

Summary of Fit	
RSquare	0.754124
RSquare Adj	0.655773
Root Mean Square Error	116.746
Mean of Response	-671.498
Observations (or Sum Wgts)	8

Figura 4.3.1.14 – Resumo dos resultados de significância estatística do experimento, considerando apenas os 2 graus de liberdade mais significativos.

Ainda, observando o gráfico de pareto, pelo Princípio da Esparcidade é muito improvável que tenhamos realmente uma interação de terceira ordem como sendo significativa (seta vermelha). Então, podemos desconsiderar os valores inferiores a esta interação, que podem ser atribuídos a ruídos experimentais. Como a interação BC tem o valor próximo a esta de terceira ordem, nós também podemos desconsiderá-la, permanecendo apenas o fator B como sendo realmente significativo.

Assim, como observado anteriormente para o par de soluções SBF 1 e 2, podemos dizer que o fator B é significativo para alterar o resultado do experimento quando consideramos o par de soluções SBF 1 e 6, mas existem ruídos experimentais responsáveis por variações adicionais, os quais ainda não conhecemos.

4.3.1.3 Análise Para o Par de Soluções SBF 2 e 6:

Tabela 4.3.1.5 - Dados utilizados nas análises, considerando o par de soluções SBF 2 e 6.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
-1	-1	-1	-904,610
-1	-1	1	-937,070
-1	1	-1	-452,430
-1	1	1	-1115,400
1	-1	-1	-902,080
1	-1	1	-893,050
1	1	-1	-516,390
1	1	1	-520,570

Utilizando a mesma sequencia de análises feitas para os pares de soluções anteriormente, construímos o *Cell Plot* para a análise prática (Figura 4.3.1.15). Assim como no caso do par de soluções 1 e 2, é possível observar que existe certo grau de alinhamento do fator A (solução de recobrimento) com a resposta Potencial de Corrosão (Y). Metade dos valores do fator A no nível mais (SBF 6), proporciona respostas melhores (ou mais positivas); e mais da metade dos valores no nível menos (SBF 2) proporciona respostas piores (ou mais negativas). É possível também observar que o fator B (pré-tratamento com NaOH) quando presente (nível +) proporciona as melhores respostas e quando ausente, as piores. Uma exceção a essa observação é o pior valor (marcado em cor laranja) que pode nos dar um indicativo de causa especial, assim como foi observado para o par de soluções SBF 1 e 2.

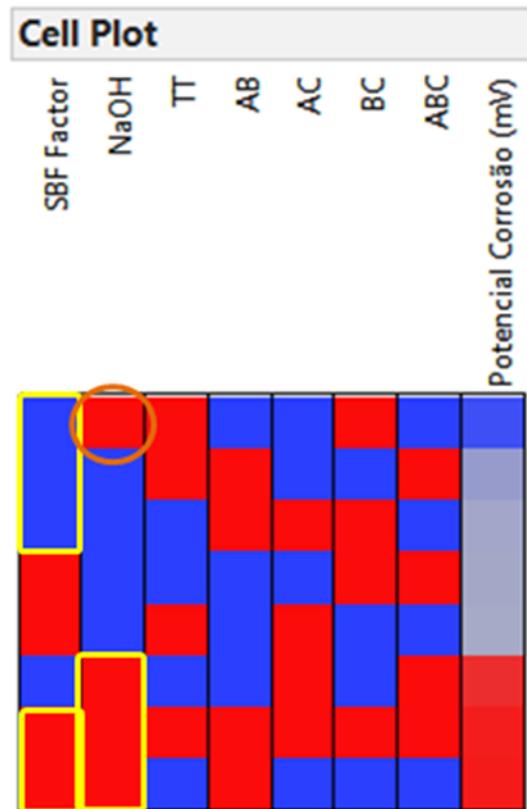


Figura 4.3.1.15 – Gráfico de células onde os níveis negativos estão coloridos de azul e os positivos de vermelho. Os resultados (Y) estão ordenados de forma crescente. Alinhamento de fatores marcado em amarelo.

O mesmo pode ser observado no gráfico *Variability Chart* (Figura 4.3.1.16), onde o fator B divide os valores encontrados em 2 grandes grupos. Ainda, é possível observar que quando o pré-tratamento em NaOH é realizado (fator B no nível mais), isso torna a amostra robusta aos outros fatores. Ou seja, com pré-tratamento em NaOH, não importa qual das soluções SBF esteja recobrando a amostra (SBF 1 ou 6) ou se ela foi tratada termicamente ou não, os resultados são sempre muito próximos e melhores (mais positivos) do que quando o pré-tratamento em NaOH não é realizado (fator B no nível menos). Exceção a essa observação é, novamente, o ponto destacado (circulo cor de laranja), como já vimos no gráfico de células.

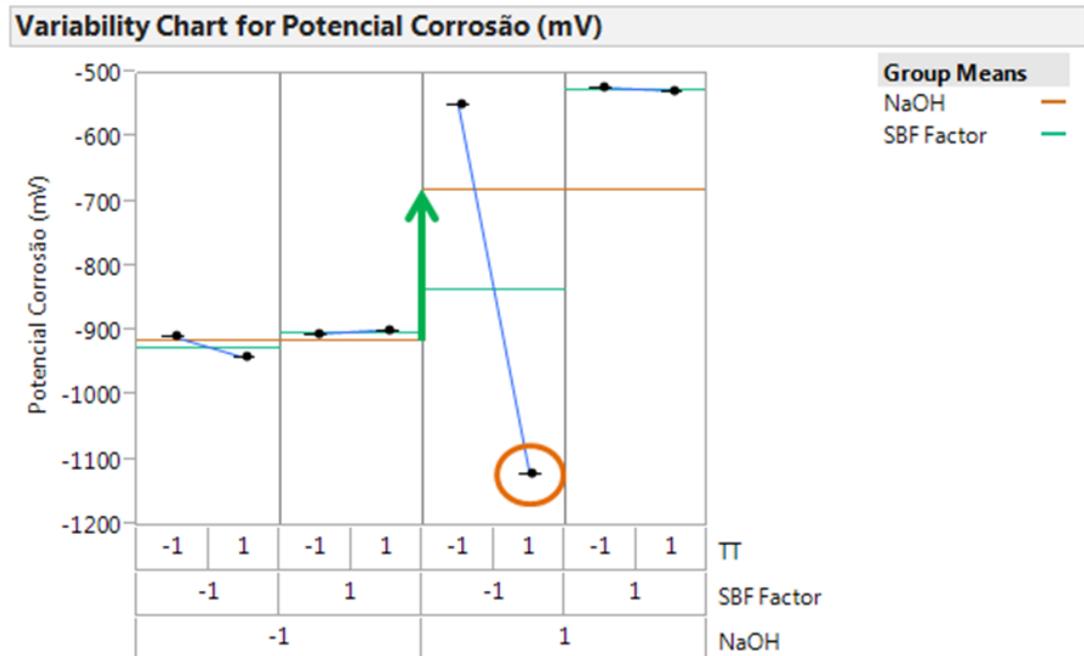


Figura 4.3.1.16 – *Variability Chart* dos dados do experimento, mostrando a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH, seta verde) e uma possível CE (circulo cor de laranja).

A análise estatística, assim como no caso do par de soluções SBF 1 e 2, o *Normal Plot* (Figura 4.3.1.17) divide os pontos em três grupos, indicando a presença de causas especiais, ou de distribuições normais de pontos com valores muito distintos. Então, o *Normal Plot* não destaca nenhum dos fatores como sendo significativo.

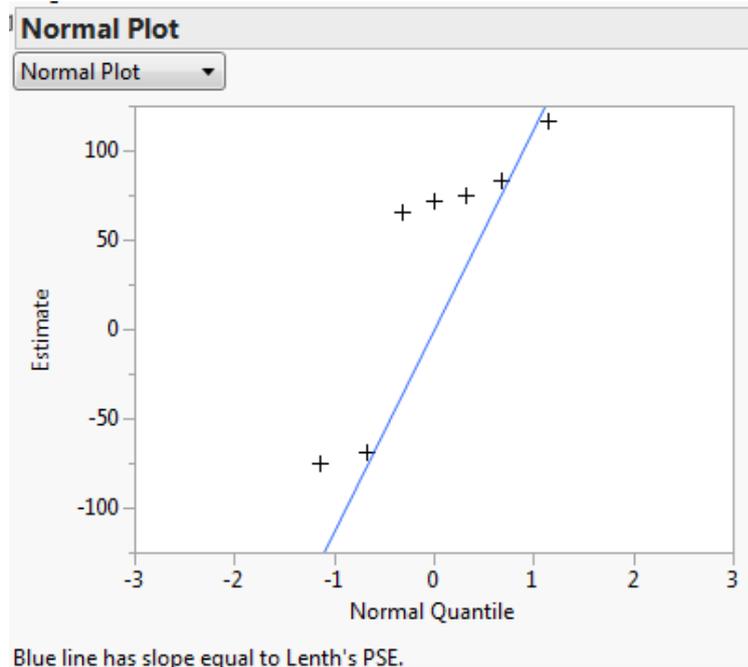


Figura 4.3.1.17 – Normal Probability Plot dos dados do experimento.

Observando o gráfico de pareto (Figura 4.3.1.18), vemos que a análise estatística aponta o fator B (pré-tratamento em NaOH) como sendo o mais importante, seguido do fator A (solução de recobrimento) e da interação entre AC (solução de recobrimento e tratamento térmico).

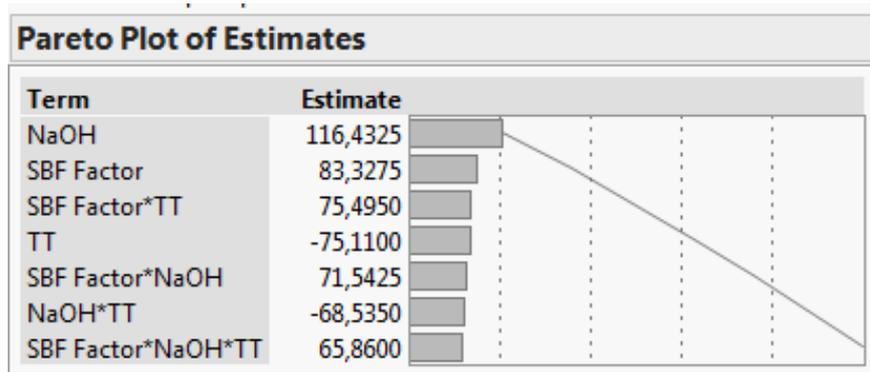


Figura 4.3.1.18 – Gráfico de Pareto (*Pareto Plot of Estimates*) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).

Porém, como existe evidência de uma causa especial, utilizaremos o mesmo procedimento usado na análise do par de soluções SBF 1 e 2. Novamente, o mesmo tratamento envolvendo a solução SBF 2 é mostrado

como tendo a presença de causa especial. Relembrando, é o tratamento tendo a solução SBF 2 (fator A no nível menos, neste caso), com pré-tratamento em NaOH (fator B no nível mais) e que foi tratada termicamente (fator C no nível mais), como pode ser verificado no gráfico da Figura 4.3.1.16. Atribuindo-se ao valor considerado como CE, um valor dentro da média do experimento, a nova tabela de dados é mostrada a seguir (Tabela 4.3.1.6).

Tabela 4.3.1.6 – Dados utilizados na segunda parte da análise, com o valor corrigido em destaque.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
-1	-1	-1	-904,610
-1	-1	1	-937,070
-1	1	-1	-452,430
-1	1	1	-747,857
1	-1	-1	-902,080
1	-1	1	-893,050
1	1	-1	-516,390
1	1	1	-520,570

Feita a correção e repetindo os passos da análise, podemos verificar no gráfico de células (Figura 4.3.1.19) que existe elevado grau de alinhamento entre os resultados obtidos e o fator B (pré-tratamento em NaOH). Quando não foi feito pré-tratamento em NaOH (fator B no nível menos) as respostas são piores (mais negativas); e quando o pré-tratamento foi realizado, as respostas obtidas foram as melhores (valores mais positivos). O mesmo pode ser observado no *Variability Chart* (Figura 4.3.1.20).

Na análise estatística, ao observarmos o *Normal Plot* (Figura 4.3.1.21), vemos que, com a correção da CE, ela passa a indicar o fator B como significativo. Porém, como mencionado anteriormente, para uma quantidade reduzida de dados, devemos nos concentrar mais na análise do gráfico de pareto, apresentado na Figura 4.3.1.22. Nele podemos observar que o fator B (pré-tratamento em NaOH) é considerado de fato o mais significativo. Isso confirma o que foi observado nas análises prática e gráfica.

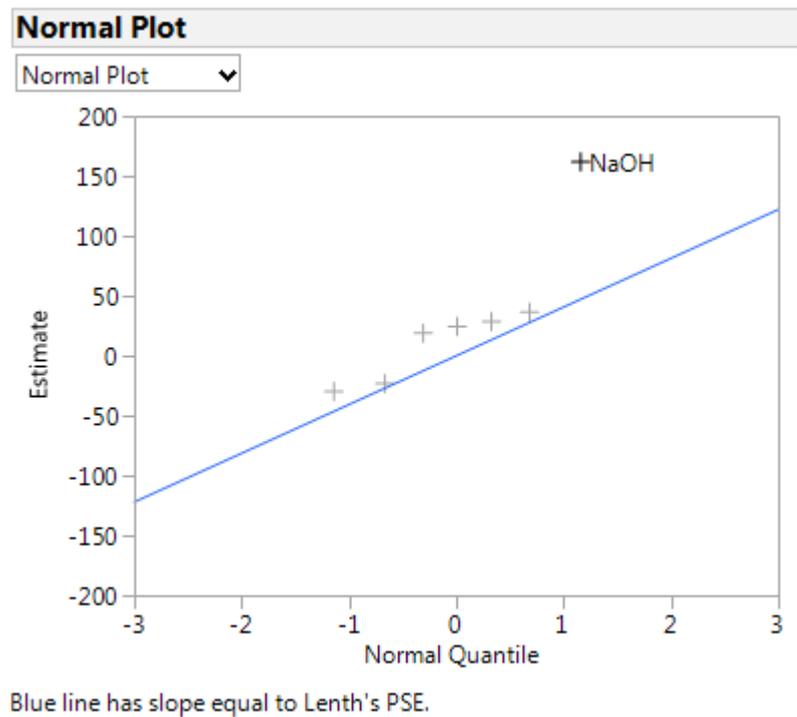


Figura 4.3.1.21 – *Normal Probability Plot* dos dados corrigidos do experimento.

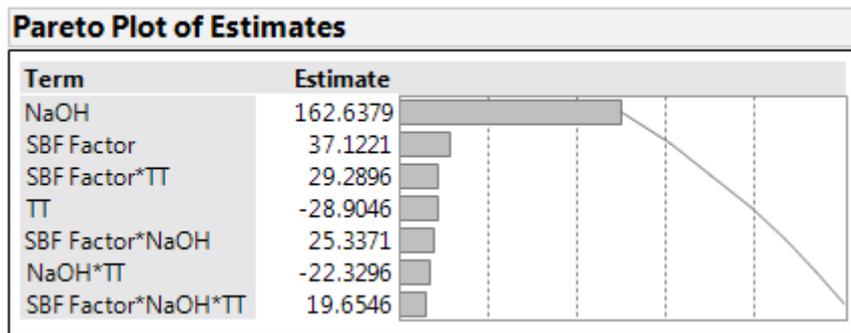


Figura 4.3.1.22 – Gráfico de Pareto (*Pareto Plot of Estimates*) mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}).

Desta vez, ao contrário do que foi observado até agora, este resultado atende ao Princípio de Pareto. Se fizermos novamente a análise utilizando apenas o grau de liberdade mais significativo (modelo reduzido), que são aproximadamente 15% dos graus de liberdade, verificamos que ele corresponde a 82,72% da variação nos resultados do experimento, como mostram os resultados do modelo reduzido (*Summary of Fit*, Figura 4.3.1.23).

Summary of Fit	
RSquare	0.851904
RSquare Adj	0.827221
Root Mean Square Error	78.30111
Mean of Response	-747.857
Observations (or Sum Wgts)	8

Figura 4.3.1.23 – Resumo dos resultados de significância estatística do experimento, considerando apenas o fator mais significativo do experimento.

Assim, para o par de soluções SBF 2 e 6, podemos afirmar que o fator B é significativo para alterar o resultado do experimento.

4.3.1.4 Análise Considerando o Fator A com 3 Níveis:

Apenas para verificação dos resultados obtidos até o momento nas análises anteriores, conduziremos a análise considerando as três soluções de uma única vez, ou seja, considerando o Fator A como tendo 3 níveis. Isso pode ser feito já que o experimento é totalmente cruzado quando desconsideramos o fator A (que passará a ter 3 níveis). Ou seja, todas as combinações possíveis entre os fatores B e C foram feitas para o fator A. A maior restrição é que não podemos considerar o gráfico de probabilidades normal (*Normal Plot*), pois neste caso o *software* ignora um dos 3 níveis do fator A (solução de recobrimento), alterando significativamente o resultado.

Assim, construindo o gráfico de variações (*Variability Chart*, Figura 4.3.1.24) com os dados da Tabela 4.3.1.1, podemos novamente ver a influência do fator B (pré-tratamento em NaOH) nos resultados. Ainda, podemos observar que essa influência é maior para as amostras recobertas com a solução SBF 6, um pouco menor para as recobertas com a SBF 1 e muito pequena para as amostras recobertas com a solução SBF 2. Porém, podemos ver também que o ponto considerado como CE aparece novamente discrepante dos outros, alterando a influência do fator B para a solução SBF 2.

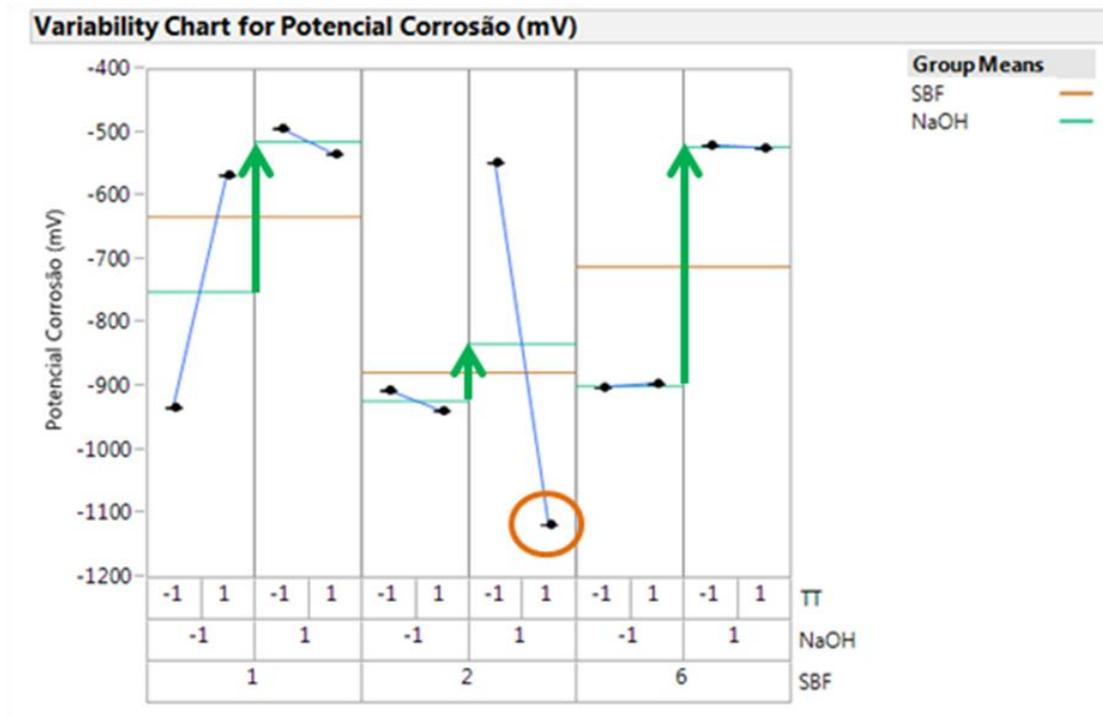


Figura 4.3.1.24 – *Variability Chart* considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis. Em destaque, a influência do fator B (setas verdes) e o valor considerado como causa especial (circulo cor de laranja).

Mesmo assim, quando analisamos numericamente os componentes de variação (Figura 4.3.1.25), podemos observar que o fator B é, mais uma vez, considerado como mais significativo. Porém, mesmo sendo considerado o fator mais significativo, ele influencia diretamente em apenas 38,90% da variação total do nosso experimento. Além disso, assim como observado na análise do par de soluções SBF 1 e 6, uma interação de terceira ordem aparece como sendo a terceira colocada na ordem de significância estatística (em destaque na Figura 4.3.1.25). Assim, como mencionado anteriormente, pelo Princípio da Esparcidade é muito improvável que tenhamos realmente uma interação de terceira ordem como sendo significativa. Então, podemos desconsiderar os valores inferiores a esta interação, que podem ser atribuídos a ruídos experimentais. Como a interação BC tem o valor próximo a esta de terceira ordem, também podemos desconsiderá-la, permanecendo apenas o fator B como sendo realmente significativo.

Variance Components				
Component	Var Component	% of Total	20 40 60 80	Sqrt(Var Comp)
Within	0,000	0,0		0,00
SBF	315,700	0,6545		17,77
SBF*NaOH	3328,689	6,9		57,69
TT	5354,920	11,1		73,18
NaOH*TT	5576,308	11,6		74,67
→ SBF*NaOH*TT	7290,475	15,1		85,38
SBF*TT	7613,185	15,8		87,25
NaOH	18755,517	38,9		136,95
Total	48234,794	100,0		219,62

Figura 4.3.1.25 – Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Esparsidade).

Para finalizar a análise, como encontramos evidência de que existiu uma causa especial de variação em um dos tratamentos (solução de recobrimento SBF 2, com pré-tratamento em NaOH e com tratamento térmico), usaremos novamente o artifício de substituir o valor encontrado neste tratamento pela média do restante dos valores do experimento. Assim, a tabela corrigida do experimento é mostrada a seguir (Tabela 4.3.1.7).

Tabela 4.3.1.7 - Valores medidos de potencial de corrosão ($E_{CORR,Obs}$) para todas as condições estudadas nas curvas de polarização potenciodinâmica, em mV, com a correção da CE.

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Potencial Corrosão Obs. (mV) – Resposta (Y)
SBF 1	-1	-1	-930,760
SBF 1	-1	1	-563,150
SBF 1	1	-1	-483,890
SBF 1	1	1	-528,680
SBF 2	-1	-1	-904,610
SBF 2	-1	1	-937,070
SBF 2	1	-1	-452,430
SBF 2	1	1	-705,822
SBF 6	-1	-1	-902,080
SBF 6	-1	1	-893,050
SBF 6	1	-1	-516,390
SBF 6	1	1	-520,570

Repetindo os passos da análise feita anteriormente, observamos no *Variability Chart* da figura 4.3.1.26 que a influência do fator B para cada uma das soluções SBF está mais constante e próximo uns dos outros (setas verdes).

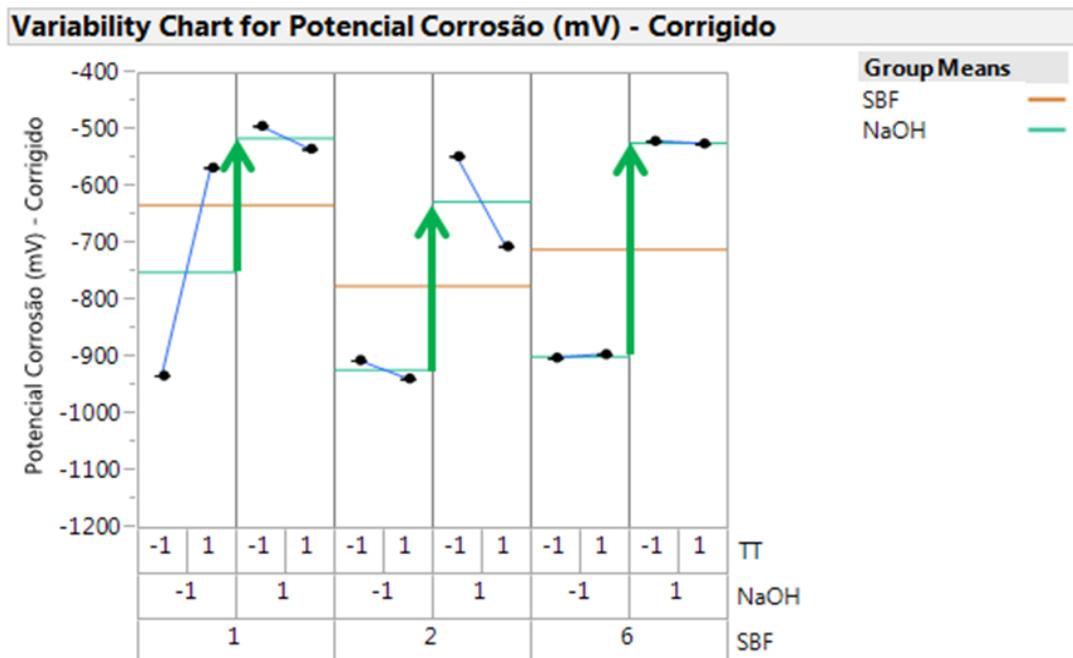


Figura 4.3.1.26 – *Variability Chart* considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis. Em destaque, a influência do fator B (setas verdes).

Analisando numericamente os componentes de variação dos dados corrigidos (Figura 4.3.1.27), podemos observar que o fator B é, mais uma vez, considerado como mais significativo. Porém, mesmo sendo considerado o fator mais significativo, ele influencia diretamente em apenas 51% da variação total do nosso experimento, não estando de acordo, portanto, com o Princípio de Pareto. Além disso, assim como observado anteriormente, uma interação de terceira ordem aparece como sendo a terceira colocada na ordem de significância estatística (em destaque na Figura 4.3.1.27). Assim, como mencionado anteriormente, pelo Princípio da Esparsidade é muito improvável que tenhamos realmente uma interação de terceira ordem como sendo significativa. Então, podemos desconsiderar os valores inferiores a esta interação, que podem ser atribuídos a ruídos experimentais. Como a interação BC tem o valor próximo a esta de terceira ordem, também podemos desconsiderá-la, permanecendo apenas o fator B como sendo realmente significativo.

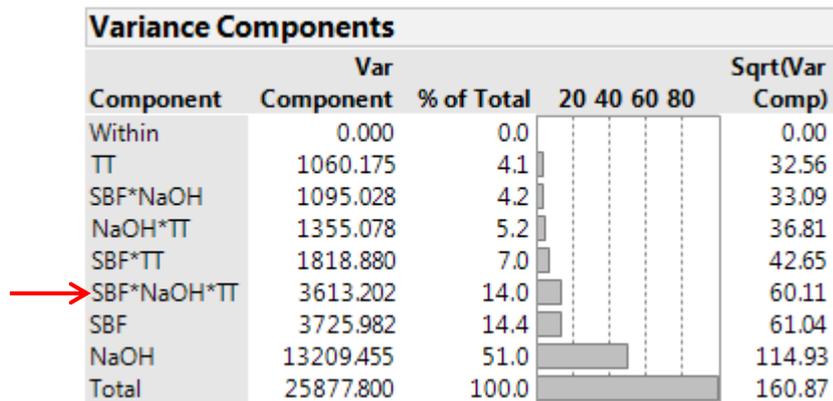


Figura 4.3.1.27 – Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Potencial de Corrosão, E_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Esparsidade).

Portanto, os resultados da análise estatística dos dados de potencial de corrosão confirmam o que foi observado na análise eletroquímica. Efetuar o pré-tratamento em NaOH aumenta significativamente a nobreza da liga AZ91 recoberta com apatita, através do método biomimético, utilizando soluções SBF modificadas. Porém, o fato de termos observado evidências de uma causa especial de variação nos resultados do experimento, principalmente tendo o experimento poucos pontos de dados (apenas 4 por solução de recobrimento, totalizando 12 pontos), ainda nos deixa incertezas sobre os outros fatores e suas interações, principalmente o tratamento térmico, necessitando estudos mais aprofundados e abrangentes. Inclusive no mapeamento dos ruídos experimentais.

4.3.2 Densidade de Corrente (I_{CORR}) e Taxa de Corrosão (R_{CORR})

Para analisarmos a densidade de corrente e a taxa de corrosão, fizemos o mesmo tipo de análise do item anterior (E_{CORR}). Todas elas mostraram o mesmo resultado. Assim, apenas uma delas será descrita aqui, a análise considerando as três soluções de uma única vez, ou seja, considerando o Fator A como tendo 3 níveis. A Tabela 4.3.2.1 mostra os dados utilizados na análise. Como a densidade de corrente e a taxa de corrosão são proporcionais, usaremos apenas a densidade nas análises.

Tabela 4.3.2.1 – Dados utilizados na análise

Solução de Recobrimento – Fator A	Pré-Tratamento em NaOH – Fator B	Tratamento Térmico – Fator C	Densidade de Corrente ($\mu A/cm^2$) – Resposta (Y)
SBF 1	-1	-1	15,643
SBF 1	-1	1	9,603
SBF 1	1	-1	6,370
SBF 1	1	1	27,506
SBF 2	-1	-1	40,572
SBF 2	-1	1	7,344
SBF 2	1	-1	24,299
SBF 2	1	1	54,506
SBF 6	-1	-1	58,808
SBF 6	-1	1	21,184
SBF 6	1	-1	11,362
SBF 6	1	1	28,248

Construindo o gráfico de variação (*Variability Chart*, Figura 4.3.2.1), podemos observar de forma clara que quando as amostras passaram pelo processo de pré-tratamento em NaOH o tratamento térmico fez com que os valores da taxa de corrosão (e também da densidade de corrente) aumentassem; ao passo que quando o pré-tratamento não foi realizado, o

tratamento térmico fez com que a taxa de corrosão diminuísse. Assim, é evidente a interação entre os fatores B (pré-tratamento em NaOH) e C (tratamento térmico). Além disso, as médias das densidades das amostras recobertas com a solução SBF 1 é significativamente menor que as amostras recobertas com as outras duas soluções. Essas, parecem ser equivalentes.

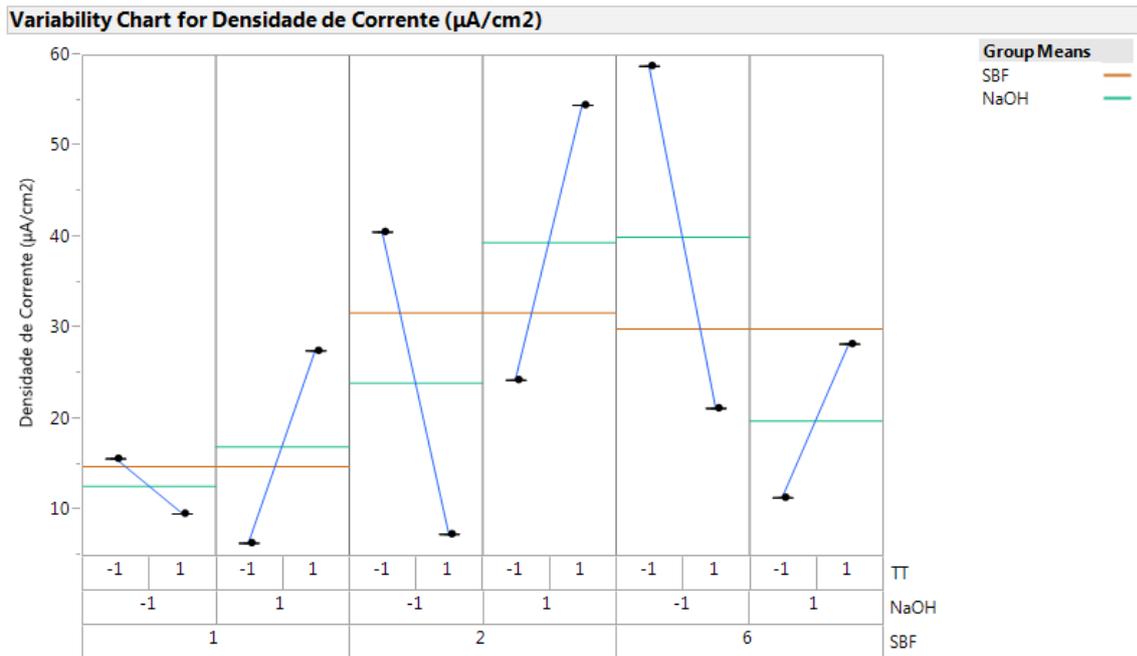


Figura 4.3.2.1 - *Variability Chart* considerando o fator A (solução de recobrimento) como tendo 3 níveis.

Quando analisamos numericamente os componentes de variação (Figura 4.3.2.2), podemos observar que a interação BC é considerada como mais significativa. Porém, mesmo sendo considerado o fator mais significativo, ele influencia diretamente em apenas 28,50% da variação total do nosso experimento. Além disso, como visto anteriormente, uma interação de terceira ordem aparece como sendo a terceira colocada na ordem de significância estatística (em destaque na figura 4.3.2.2). Assim, como mencionado anteriormente, pelo Princípio da Esparcidade é muito improvável que tenhamos realmente uma interação de terceira ordem como sendo significativa. Então, podemos desconsiderar os valores inferiores a esta interação, que podem ser atribuídos a ruídos experimentais. Como a interação AB tem o valor muito

próximo a esta de terceira ordem, também podemos desconsiderá-la, permanecendo apenas a interação BC como sendo realmente significativo.

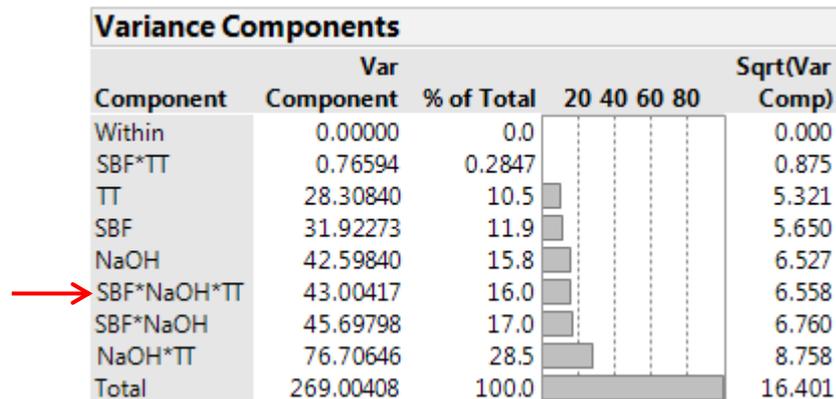


Figura 4.3.2.2 - Componentes da variação nos resultados do experimento, mostrando o efeito de cada grau de liberdade na resposta obtida (Densidade de Corrente, I_{CORR}). Em destaque (seta vermelha) uma interação de terceira ordem, muito improvável de ser significativa (Princípio da Esparcidade).

Assim, a análise dos dados mostra que existe uma interação significativa entre a execução do pré-tratamento em NaOH, o tratamento térmico pós-recobrimento e a densidade de corrente/taxa de corrosão observada nos ensaios.

4.4 Discussão Final

O emprego do Método Biomimético com a utilização das soluções SBF modificadas foi efetivo para a obtenção de recobrimentos de apatita sobre a superfície da liga comercial AZ91. Os recobrimentos obtidos foram compostos por fases de apatita que apresentam velocidades de reabsorção superiores a da HA, sendo, portanto consideradas substitutas ósseas mais adequadas que a HA. A presença dos recobrimentos aumenta o potencial de corrosão do substrato quando comparado à liga sem recobrimento. Ainda, o pré-tratamento dos substratos em solução de NaOH apesar de não ter apresentado influência na formação e na composição das fases de apatita, mostrou grande influência no aumento do potencial de corrosão. Isso pode ser explicado pelo aumento da adesão do recobrimento ao substrato pela presença de íons OH^- . Sobre o tratamento térmico das amostras, apesar de não ter apresentado efeito no potencial de corrosão (E_{CORR}) das amostras estudadas, nada podemos afirmar devido à baixa representatividade estatística dos resultados. Porém, quando observamos as análises relativas à densidade de corrente e taxa de corrosão, vemos que o tratamento térmico tem papel determinante nesses valores.

Portanto, o recobrimento biomimético da liga AZ91 utilizando-se soluções SBF modificadas 1, 2 e 6, com a execução de um pré-tratamento em solução de NaOH se mostrou promissor para proporcionar o aumento do potencial de corrosão das ligas bioabsorvíveis. Essa mesma condição, mostrou os menores valores de densidade de corrente/taxa de corrosão. Assim, já com o experimento realizado neste trabalho, podemos controlar a corrosão da liga recoberta, utilizando um dos 12 casos estudados. Ainda assim, existe a necessidade de aprofundamento no estudo de outros fatores que podem influenciar no comportamento eletroquímico da peça final, tais como a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

5 CONCLUSÕES

O Dentro do escopo experimental desse trabalho os principais resultados obtidos foram:

- Os recobrimentos produzidos pelo método biomimético através de soluções SBF modificadas 1, 2 e 6 resultaram em fases de apatitas OCP, HAD e Apatita Carbonatada; Essas fases deslocaram de forma significativa o potencial de corrosão (E_{CORR}) em relação à liga metálica sem recobrimento;
- Os cálculos da taxa de corrosão com a derivação da E_{CORR} pelo método de Tafel mostraram que a degradação da liga recoberta ocorre de forma controlada;
- Os valores observados de E_{CORR} e I_{CORR} mostram que a resistência à corrosão da liga e seu potencial de corrosão podem ser variadas em uma faixa bastante ampla;
- A análise estatística dos resultados mostrou que o pré-tratamento em NaOH apresenta importância significativa nos resultados de E_{CORR} ;
- A mesma análise estatística mostrou que a interação entre pré-tratamento em NaOH e tratamento térmico pós recobrimento tem grande importância nos resultados de densidade de corrente (I_{CORR}) e taxa de corrosão (R_{CORR}).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho foi observado a necessidade da realização de estudos mais aprofundados que incluem:

- A influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico nos valores de E_{CORR} e I_{CORR} ;
- A influência do número de imersões na solução durante a etapa de recobrimento;
- A influência do tempo de imersão na solução durante a etapa de recobrimento;
- A influência da concentração de NaOH na solução durante a etapa de pré-tratamento;
- A influência do tempo de pré-tratamento.

Ainda, a realização de pré-tratamento com uma solução alternativa como o HF, por exemplo, é algo que também deve ser estudado.

Por fim, devem ser realizados ensaios in vivo com a liga AZ91, recoberta com uma das soluções modificadas SBF 1, 2 ou 6 utilizando o método biomimético e executando a etapa de pré-tratamento em solução de NaOH.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Q. Chen e G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials”, *Materials Science and Engineering R* 87, pp. 1-57, 2015.
- [2] H. Waizy, J.M. Seitz, J. Reifenrath, A. Weizbauer, F.W. Bach, A. Meyer-Lindenberg, B. Denkena, H. Windhagen, “Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications”, *J Mater Sci* 48, pp. 39–50, 2013.
- [3] Y.L. Zhou, Y. Li, D.M. Luo, C. Wen, P. Hodgson, “Microstructures, mechanical properties and in vitro corrosion behaviour of biodegradable Mg–Zr–Ca alloys”, *J Mater Sci* 48, pp. 1632–1639, 2013.
- [4] K. F. Farraro, K.E. Kim, S.Y. Woo, J.R. Flowers, M.B. McCullough, “Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering”, *Journal of Biomechanics* 47, pp. 1979–1986, 2014.
- [5] X.N. Gu, Y.F. Zheng, “A review on magnesium alloys as biodegradable materials”, *Front. Mater. Sci. China*, 4(2), pp. 111–115, 2010.
- [6] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, “Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants”, *Acta Biomaterialia* 10, pp. 4561–4573, 2014.
- [7] D. Persaud-Sharma, A. McGoron, “Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications”, *J Biomim Biomater Tissue Eng.* 12, pp. 25–39, 2012.
- [8] H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, “Biomedical coatings on magnesium alloys – A review”, *Acta Biomaterialia* 8, pp. 2442–2455, 2012.

- [9] I.Š. Rončević, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, “Electrodeposition of Hydroxyapatite Coating on AZ91D Alloy for Biodegradable Implant Application”, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, pp. 5907 – 5923, 2014.
- [10] B. Zberg, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, “MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants”, *Nature Materials* 8, pp. 887-891, 2009.
- [11] X.L. Zhang, G. Chen, T. Bauer, “Mg-based bulk metallic glass composite with high bio-corrosion resistance and excellent mechanical properties”, *Intermetallics* 29, pp. 56-60, 2012.
- [12] Y. Wang, M.J. Tan, A.W.E. Jarfors, “Corrosion performance of melt-spun Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ metallic glass in artificial sweat”, *J Mater Sci* 47 , pp. 6586–6592, 2012.
- [13] Fengxiang Qin*, Guoqiang Xie, Zhenhua Dan, Shengli Zhu, Ichiro Seki, “Corrosion behavior and mechanical properties of MgZnCa amorphous alloys”, *Intermetallics* 42, pp. 9-13, 2013.
- [14] M. Bobby Kannan, “Enhancing the performance of calcium phosphate coating on a magnesium alloy for bioimplant applications”, *Materials Letters* 76, pp. 109–112, 2012.
- [15] A. C. Guastaldi e A. H. Aparecida, “Fosfato de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos”, *Química Nova*, Vol. 33, No. 6, pp. 1352-1358, 2010.
- [16] B.T. Ramasco, “Glass forming ability of Ti-Fe-Co-Zr and Ti-Fe-Co-B alloys”, *Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*, São Carlos – SP, 2008.
- [17] R. Rojaee , M. Fathi, K. Raeissi, “Comparing Nanostructured Hydroxyapatite Coating on AZ91 Alloy Samples via Sol-gel and

- Electrophoretic Deposition for Biomedical Applications”, *IEEE Transactions on Nanobioscience*, Vol. 13, No. 4, pp. 409-414, 2014.
- [18] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, B. Hashemi Beni, S. M. Razavi, D. Vashae, L. Tayebi, “Coating of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)”, *Applied Surface Science* 288, pp. 130–137, 2014.
- [19] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, “Improvement of Biodegradability, Bioactivity, Mechanical Integrity and Cytocompatibility Behavior of Biodegradable Mg Based Orthopedic Implants Using Nanostructured Bredigite ($\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$) Bioceramic Coated via ASD/EPD Technique”, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 42, No. 12, pp. 2537–2550, 2014.
- [20] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, “In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants”, *Materials Science and Engineering C* 41, pp. 168–177, 2014.
- [21] Y. Li, F. Lu, H. Li, W. Zhu, H. Pan, G. Tan, Y. Lao, C. Ning, G. Ni, “Corrosion mechanism of micro-arc oxidation treated biocompatible AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid”, *Progress in Natural Science: Materials International* 24, pp. 516–522, 2014.
- [22] P. Tian, X. Liu, C. Ding, “In vitro degradation behavior and cytocompatibility of biodegradable AZ31 alloy with PEO/HT composite coating”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 128, pp. 44–54, 2015.
- [23] Y. Ren, H. Zhou, M. Nabiyouni, S.B. Bhaduri, “Rapid coating of AZ31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy”, *Materials Science and Engineering C* 49, pp. 364–372, 2015.
- [24] E. Willbold, X. Gu, D. Albert, K. Kalla, K. Bobe, M. Brauneis, C. Janning, J. Nellesen, W. Czayka, W. Tillmann, Y. Zheng, F. Witte, “Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum,

neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium”, *Acta Biomaterialia* 11, pp. 554–562, 2015.

- [25] N.T. Kirkland, M.P. Staiger, D. Nisbet, C.H.J. Davies, N. Birbilis, “performance-driven design of Biocompatible mg alloys”, *JOM*, Vol. 63, No. 6, pp. 28-34, 2011.
- [26] Y. Zheng, Y. Li, J. Chen, Z. Zou, “Surface characteristics and corrosion resistance of biodegradable magnesium alloy ZK60 modified by Fe ion implantation and deposition”, *Progress in Natural Science: Materials International* 24, pp. 547–553, 2014.
- [27] A. V. Rodrigues, N. T. C. Oliveira, M. L. dos Santos, A. C. Guastaldi, “Electrochemical behavior and corrosion resistance of Ti–15Mo alloy in naturally-aerated solutions, containing chloride and fluoride ions”, *J Mater Sci: Mater Med* 26, pp. 1-9, 2015.
- [28] N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi, “Electrochemical behavior of Ti–Mo alloys applied as biomaterial”, *Corrosion Science* 50, pp. 938–945, 2008.
- [29] D. Xue, Y. Yun, M.J. Schulz, V. Shanov, “Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization”, *Materials Science and Engineering C* 31, pp. 215–223, 2011.
- [30] L. Wang, T. Shinohara, B.P. Zhang, “Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions”, *J Solid State Electrochem* 14, pp. 1897–1907, 2010.
- [31] E. Ma, J. Xu, “The glass window of opportunity”, *Nature Materials* 8, pp. 855-857, 2009.
- [32] X. Shu, Y. Wang, C. Liu, A. Aljaafari, W. Gao, “Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance”, *Surface & Coatings Technology* 261, pp. 161–166, 2015.

- [33] H.S. Brar, B. G. Keselowsky, M. Sarntinoranont, M.V. Manuel, "Design Considerations for Developing Biodegradable and Bioabsorbable Magnesium Implants", *JOM*, Vol. 63, No. 4, pp. 100-104, 2011.
- [34] X. Gu, Y. Zheng, S. Zhong, T. Xi, J. Wang, W. Wang, "Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses", *Biomaterials* 31, pp. 1093–1103, 2010.
- [35] T.B. Matias, "Estudo da estabilidade eletroquímica de ligas amorfas a base de magnésio para aplicação como biomaterial temporário na consolidação de fraturas ósseas", *Trabalho de Pós-doutorado em andamento na Universidade Joseph Fourier*, Grenoble, França, 2015.
- [36] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, B.H. Beni, D. Vashae, L. Tayebi, "Nanostructured merwinite bioceramic coating on Mg alloy deposited by electrophoretic deposition", *Ceramics International* 40, pp. 9473–9484, 2014.
- [37] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, "Regenerative influence of nanostructured bredigite ($\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$)/anodic spark coating on biodegradable AZ91 magnesium alloy implants for bone healing", *Materials Letters* 155, pp. 97–101, 2015.
- [38] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, S. M. Razavi, F. Heidari, M. Manshaei, D. Vashae, L. Tayebi, "In vivo study of nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) coating on magnesium alloy as biodegradable orthopedic implants", *Applied Surface Science* 313, pp. 60–66, 2014.
- [39] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, "In vivo biocompatibility of Mg implants surface modified by nanostructured merwinite/PEO", *J Mater Sci: Mater Med* 26:184, 2015.
- [40] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, "In vivo assessments of bioabsorbable AZ91 magnesium implants coated with nanostructured fluoridated hydroxyapatite by MAO/EPD technique for

biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C* 48, pp. 21–27, 2015.

- [41] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, S. M. Razavi, B.H. Beni, D. Vashaee, L. Tayebi, “Controlling the degradation rate of bioactive magnesium implants by electrophoretic deposition of akermanite coating”, *Ceramics International* 40, pp. 3865–3872, 2014.
- [42] Y. Lu, P. Wan, B. Zhang, L. Tan, K. Yang, J. Lin, “Research on the corrosion resistance and formation of double-layer calcium phosphate coating on AZ31 obtained at varied temperatures”, *Materials Science and Engineering C* 43, pp. 264–271, 2014.
- [43] R. Zeng, “Precipitation Hardening in AZ91 Magnesium Alloys”, *Tese submetida à Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham*, Birmingham – UK, 2013.
- [44] A. Purnama, H. Hermawan, J. Couet, D. Mantovani, “Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation”, *Acta Biomaterialia* 6, pp. 1800–1807, 2010.
- [45] www.matweb.com
- [46] F. Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review”, *Acta Biomaterialia* 6, pp. 1680–1692, 2010.
- [47] K.N. Braszczyńska-Malik, “Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy”, *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, pp. 95–112, 2011.
- [48] C.R. Hutchunson, J.F. Nie, S. Gorsse, “Modeling the Precipitation Processes and Strengthening Mechanisms in a Mg-Al-(Zn) AZ91 Alloy”, *Metallurgical and Materials Transactions A Vol 36A*, 2093–2105, 2005.

- [49] V. McLean, I. Wheeling (The American Foundry Society Technical Dept.), “Magnesium Alloys”, *Engineered Casting Solutions*, pp. 41-43, 2006.
- [50] R. Rojaee, M. Fathi, K. Raeissi, “Electrophoretic deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 magnesium alloy implants with different surface treatments”, *Applied Surface Science* 285P, pp. 664– 673, 2013.
- [51] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen, “In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response”, *Biomaterials* 26, pp. 3557–3563, 2005.
- [52] http://mq.tripod.comasm_prop.htm
- [53] A.H. Aparecida, “Desenvolvimento de Estruturas Porosas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Recobertas com Apatitas para Substituição e Regeneração Óssea”, *Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara*, 2009.
- [54] W. Cui, E. Beniash, E. Gawalt, Z. Xu, C. Sfeir, “Biomimetic coating of magnesium alloy for enhanced corrosion resistance and calcium phosphate deposition”, *Acta Biomaterialia* 9, pp. 8650–8659, 2013.
- [55] S.V. Dorozhkin, “Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys”, *Acta Biomaterialia* 10, pp. 2919–2934, 2014.
- [56] F. Barrere, C.A van Blitterswijk, K. de Groot, P. Layrolle, “Nucleation of biomimetic Ca–P coatings on Ti6Al4V from a SBF_5 solution: influence of magnesium”, *Biomaterials* 23, pp. 2211–2220, 2002.
- [57] A.H. Aparecida, “Recobrimento de apatitas empregando-se o método biomimético: estudo da influência dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- na formação de hidroxiapatita”, *Dissertação de mestrado apresentada ao*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

- [58] A.H. Aparecida, M.V.L. Fook, A.C. Guastaldi, "Biomimetic apatite formation on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) using modified biomimetic solution", *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 20, pp. 1215-1222, 2009.
- [59] N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi, "Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications", *Acta Biomaterialia* 5, pp. 399-405, 2009.
- [60] N. Kirkland, N. Birbilis and M. Staiger, "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations", *Acta Biomaterialia* 8, pp. 925-936, 2014.
- [61] L. Jonasova, F.A. Muller, A. Helebrant, J. Strnad, P. Greil, "Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium", *Biomaterials* 25, pp. 1187-1194, 2004.
- [62] M.L. Santos, A. Florentino, M.J. Saeki, A.H. Aparecida, M.V.L. Fook, A.C. Guastaldi, "Influência dos íons K^+ e Mg^{2+} na obtenção de apatitas biomiméticas", *Eclética Química* Vol. 30, No. 4, pp. 13-18, 2005.
- [63] A.H. Aparecida, M.V.L. Fook, M.L. Santos, A.C. Guastaldi, "Estudo da influência dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP)", *Química Nova* Vol. 30, pp. 892-896, 2007.
- [64] D. Sanders, B. Ross, J. Coleman, "The process map", *Quality Engineering* Vol. 11, No. 4, 555-561, 1999.
- [65] J. Antony, "Design of Experiments for Engineers and Scientists", Elsevier Science & Technology Books, 2003.

- [66] R.T. Johnson, G.T. Hutto, J.R. Simpson, D.C. Montgomery, “Designed Experiments for the Defense Community”, *Quality Engineering* 24, pp. 60–79, 2012.
- [67] J.E. Berger, “Resistência à corrosão e ao desgaste de recobrimentos metálicos produzidos com ligas amorfizáveis a base de ferro”, *Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP, 2014.*

APENDICE A

1 MAPAS DE PROCESSO E PRODUTO

Antes de começarmos a explanação sobre as ferramentas, é necessário definirmos o que é um processo. Um processo é uma série de atividades usadas para obter um conjunto de saídas (*outputs*) específicas através da transformação de um conjunto de entradas (*inputs*). No caso de um produto físico, um conjunto de etapas que transforma, agregando valor ao mesmo. O estudo do processo pode então ser definido como a aquisição de conhecimento sobre os parâmetros de processo a fim de manipular os outputs do mesmo de forma previsível e com variação mínima [64]. O mapeamento do processo irá necessariamente incluir a investigação de fontes de variação em potencial que podem estar presentes em um processo a fim de entender o impacto delas sobre os outputs do processo ou sobre o desempenho do produto. As ferramentas usadas no estudo do processo incluem Diagramas Causa & Efeito (C/E) e Fluxogramas de Processo. O Diagrama C/E auxilia na identificação e priorização de fontes de variação em potencial para a investigação. O Fluxograma de Processo é uma ferramenta gráfica usada para auxiliar os envolvidos neste processo a entender como as etapas funcionam juntas num processo para entregar um produto ou serviço. Os fluxogramas de processo facilitam a investigação do processo, mas tipicamente não fornecem insights dos mecanismos que motivam os níveis do processo e da variabilidade [64]. Por outro lado, a estrutura de causa em potencial capturada no Diagrama C/E não está amarrada ao local no processo, nem tão pouco representa o estado atual de conhecimento do processo. Raramente se percebe o potencial completo da combinação de Fluxogramas de Processo e de Diagramas C/E. Nenhuma destas duas ferramentas indica se as fontes de variação em potencial estão sendo atualmente gerenciadas ou se elas podem ser gerenciadas de alguma forma. Uma outra desvantagem está no fato de que eles não se tornam documentos vivos, atualizados à medida que o novo conhecimento relacionado à estrutura de causa do processo é adquirido. As

deficiências do Diagrama C/E e do Fluxograma de Processo potencialmente inibem a investigação e o gerenciamento da estrutura de causa [64].

O Mapa de Processo é uma ferramenta que mostra o conhecimento atual do processo e é um suplemento de muitas das ferramentas tradicionais de investigação de processo. Ele combina os fluxogramas de processo comuns com o tipo de conhecimento capturado nos Diagramas C/E. Como um documento de trabalho, o Mapa de Processo é usado para continuamente capturar o estado existente de conhecimento do processo e os meios de gerenciamento desse conhecimento. Em cada etapa do processo, a transformação dos parâmetros de processo (x 's) em características do produto final poderá ser monitorada pelas entregas parciais de cada etapa do processo (y 's). Na verdade, as entregas parciais de cada etapa do processo são função dos parâmetros de processo. E a entrega final do processo (Y), é função das entregas parciais de cada etapa. Em outras palavras, $y = f(x)$ e $Y = g(y) = f(x)$ [64]. Ainda, os parâmetros de processo podem ser classificados em três categorias: Parâmetros controláveis (C), parâmetros não controláveis (ou de ruído, N) e operação padrão (SO). Se um parâmetro de processo for colocado num certo valor e mantido dentro de uma faixa em particular, ele é considerado controlável. Como exemplo de parâmetros controláveis de processo, podemos citar a temperatura da solução em um processo de recobrimento e o tempo de imersão. Um parâmetro que não pode, ou preferencialmente não deve, ser colocado e mantido em torno de um valor desejado devido a restrições de custo, físicas ou outras restrições é considerado ruído. Como exemplo de parâmetros não controláveis de processo nesse mesmo processo de recobrimento, podemos citar a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar. Se a investigação do processo revelar que a variação num parâmetro controlável ou num parâmetro de ruído tem um impacto significativo sobre o desempenho do produto, esse parâmetro é então classificado como crítico (Cc). Uma vez que um x crítico é identificado, ações devem ser tomadas para garantir com que ele seja administrado ao ponto em que ele não cause variação excessiva no desempenho do produto. Tais etapas são normalmente chamadas de Operações Padrão. Enquanto o projeto de produto ou o

processo de manufatura não forem robustos à variação destes x 's críticos, Operações Padrão serão usadas para administrar os x 's dentro de uma certa faixa para que a variabilidade do produto final seja minimizada [64]. A Figura A.1.1 mostra o mapa do processo de recobrimento pelo método biomimético.

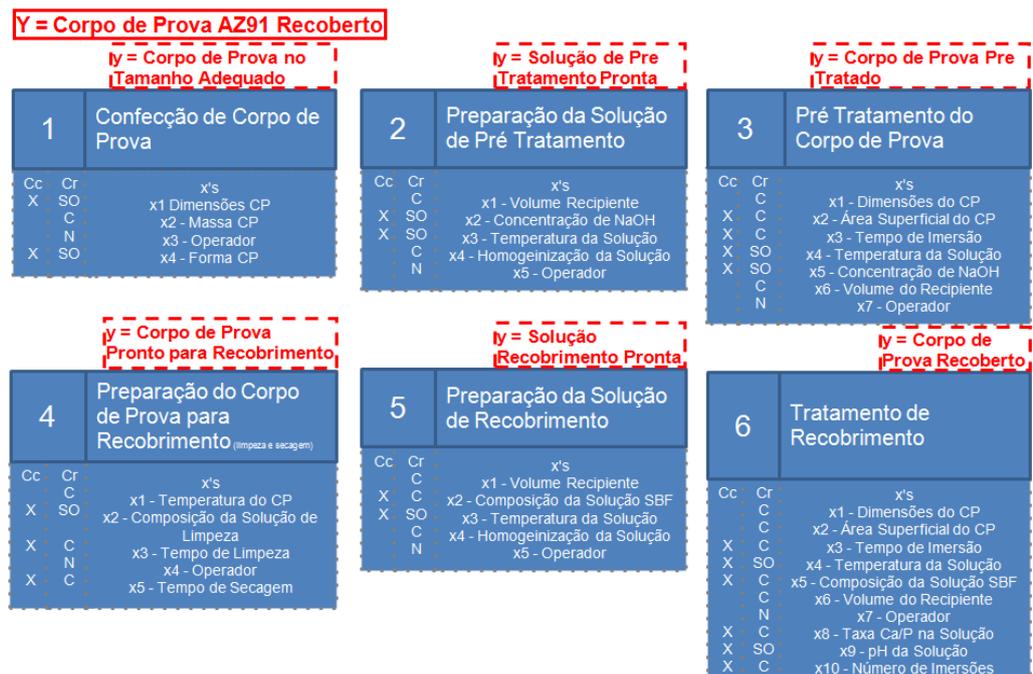


Figura A.1.1 – Mapa de processo do método biomimético de recobrimento.

De forma análoga ao mapa de processo, o mapa de produto nada mais é que uma ferramenta que mostra o conhecimento atual sobre o produto, seus requisitos (Y's), o papel que cada parte do produto (y's) têm na entrega desses requisitos e as características (x 's) que às influenciam. Iniciando com a construção de um diagrama de blocos do produto (que é um esboço ou um desenho dos componentes, ou características desses componentes, que estão contidos no produto, subsistema ou componente) e qual características estamos querendo mapear (Y's), as entregas de cada uma das peças (y's) deve então ser listada. Os blocos estão ligados de modo a mostrar como os componentes fazem interface uns com os outros. Por fim, as características de cada peça de ser incluída no mapa (x 's). Ainda, se essas características estão sendo controladas atribuímos a letra C a elas. Caso não estejam sendo controladas, atribuímos a letra N. Lembrando que controlável (C) é toda

variável a qual temos controle sobre ela e ruído (N) é toda característica que não controlamos, ou porque não conseguimos ou porque escolhemos não controlá-la. Ainda, através da investigação e aumento do conhecimento das características do seu produto que afetam de forma significativa a entrega dos seus requisitos, podemos ainda classificar aquela característica (x) em crítica ou não. Caso seja crítica, atribuímos um asterisco (*). A Figura A.1.2 mostra o mapa de produto de um implante temporário. A Figura A.1.3 mostra apenas uma parte desse mesmo mapa, de forma que seja possível exemplificar mostrando as entregas do recobrimento (y's), e as características que à influenciam (x's), já classificadas em controláveis (C) ou não (N) e críticas (*) ou não.

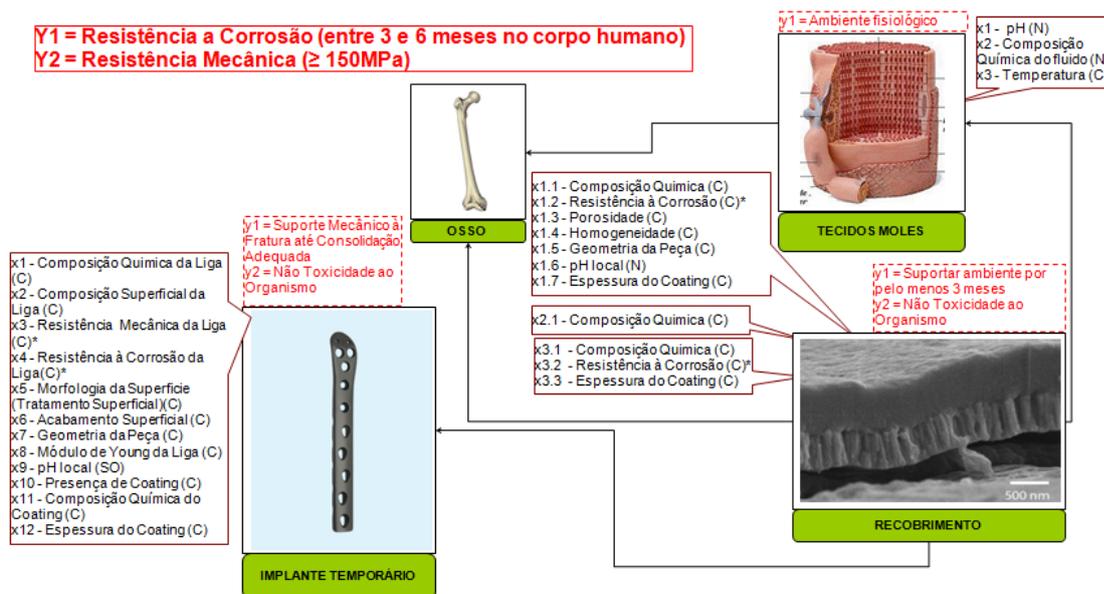


Figura A.1.2 – Mapa de produto de um implante temporário.

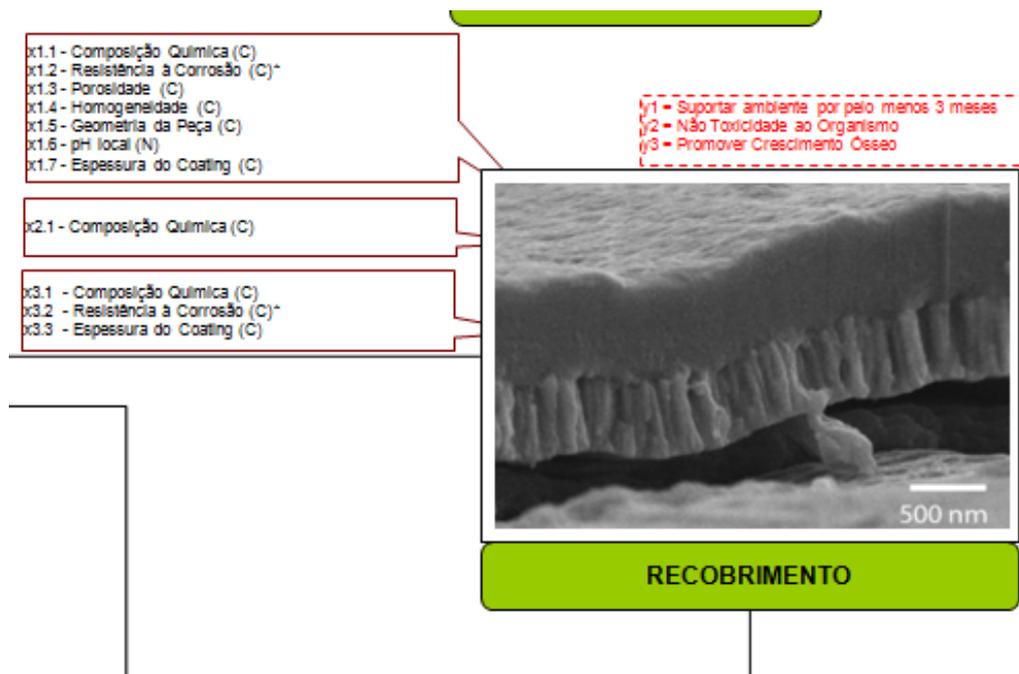


Figura A.1.3 – Detalhe do mapa de produto na parte do recobrimento, mostrando seus y's e x's.

2 DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE)

Para que possamos entender adequadamente um experimento planejado, é fundamental termos entendimento do processo/produto. Conforme mencionado anteriormente, isso pode ser conseguido através dos mapas de produto e/ou processo. Ao conduzirmos um experimento planejado, alteramos intencionalmente as entradas (ou fatores) com o objetivo de observarmos mudanças correspondentes nas saídas. O conhecimento adquirido de experimentos devidamente planejados, executados e analisados pode ser usado para melhorar o desempenho de produtos existentes, para melhorar sua robustez à variações de processo, para o próprio desenvolvimento de produtos/características em si, para reduzir a variação excessiva de processo, e assim por diante.

2.1 Introdução

Experimentação planejada, ou DOE (do inglês *Design of Experiments*), se refere ao processo de planejamento, concepção, execução e análise de um experimento para que conclusões válidas e objetivas possam ser tiradas de

forma eficaz e eficiente. A fim de tirarmos conclusões estatisticamente representativas do experimento, é necessário integrar ferramentas estatísticas simples e poderosas na metodologia de planejamento do mesmo. O sucesso de qualquer experimento planejado depende de planejamento criterioso, escolha apropriada do método de experimentação, análise estatística dos dados e trabalho em equipe. Quando nos referimos a DOE, existem 2 tipos de fatores (ou variáveis): Qualitativos e quantitativos. Para fatores quantitativos, devemos decidir qual a faixa de valores é mais adequada, como esses valores serão medidos e controlados durante o experimento. No processo de recobrimento mencionado anteriormente, temperatura, tempo de imersão e concentração de químicos são exemplos de fatores quantitativos. Fatores qualitativos são discretos por natureza. Tipo de solução de recobrimento, tipo de pré-tratamento, presença ou não da etapa de pré-tratamento e presença ou não da etapa de pós-tratamento, são exemplos de fatores qualitativos. Um fator pode ter diferentes níveis atribuídos a ele, dependendo da natureza desse fator (qualitativo ou quantitativo). Um fator qualitativo geralmente requer mais níveis se comparado com um fator quantitativo. O termo “nível” se refere a um valor específico ou configuração do fator sendo estudado no experimento. Por exemplo, se um experimento será conduzido utilizando três tipos diferentes de solução de recobrimento, então podemos dizer que o fator, solução de recobrimento, tem 3 níveis (no nosso caso, SBF 1, SBF 2 e SBF 6). Na terminologia usado em estatística (mais especificamente em DOEs), uma “rodada” se refere a certa combinação de níveis dos fatores cujos efeitos na(s) saída(s) são objetos do estudo.

2.2 Graus de Liberdade (DOF, do inglês *Degrees of Freedom*)

No contexto da estatística, o termo “graus de liberdade” (ou DOF, do inglês *degrees of freedom*) é o número de comparações justas e independentes que podem ser feitas em um conjunto de dados. No contexto de DOEs, o número de graus de liberdade associados à uma variável de processo é igual ao número de níveis dos fatores menos 1. Por exemplo, vamos assumir que é objeto do nosso estudo o efeito do tempo de imersão e

da razão Ca/P da solução de recobrimento no processo biomimético. Se cada fator foi estudado em dois níveis, o número de graus de liberdade associado a cada um dos fatores é igual a um ($2-1=1$). O DOF do experimento como um todo é igual ao número total de rodadas (ou oportunidades de aprendizado) menos 1. Assim, se realizamos um experimento de 16 rodadas, os DOF desse experimento é igual a 15 ($16-1$).

2.3 Confundimento

O termo confundimento se refere à influência combinada do efeito de dois ou mais fatores em um determinado efeito medido. Em outras palavras, não se pode estimar o efeito do fator e suas interações de forma independente. Efeitos confundidos são chamados de aliases. A lista de confundimentos que ocorrem em um experimento planejado é chamada de estrutura de aliases ou matriz de confundimento [65].

2.4 Resolução

A resolução do experimento (R) é um resumo da matriz de confundimento. O grau com o qual os efeitos principais estão confundidos com interações (segunda ordem ou superior) é representado pela resolução do experimento correspondente. Obviamente, não é desejável que os efeitos principais estejam confundidos com outros efeitos principais. Um experimento é de resolução R se nenhum efeito do fator p está confundido com outro efeito contendo menos do que (R-p) fatores. Para experimentos planejados, resoluções III, IV e V são particularmente importantes. A resolução identifica para um determinado experimento a ordem de confundimento dos efeitos principais e suas interações. É uma ferramenta fundamental para a escolha do fatorial fracionado mais adequado para determinado problema. Experimentos fatoriais completos (full factorial) não têm resolução, já que não existe confundimento, conforme explicaremos a seguir.

Experimentos com Resolução III – São experimentos onde nenhum efeito principal está confundido com outro efeito principal, mas os efeitos

principais estão confundidos com interações de segunda ordem e interações de segunda ordem podem estar confundidas entre si.

Experimentos com Resolução IV – São experimentos onde nenhum efeito principal está confundido com outro efeito principal ou com interações de segunda ordem, mas interações de segunda ordem estão confundidas entre si.

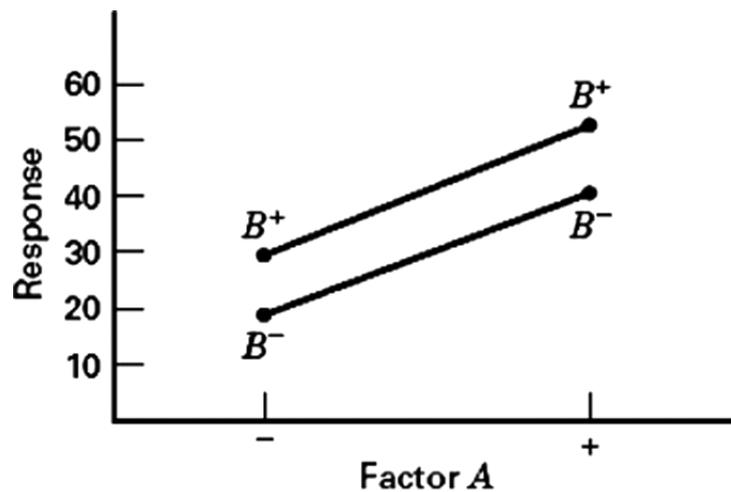
Experimentos com Resolução V – São experimentos onde nenhum efeito principal está confundido com outro efeito principal, com interações de segunda ordem ou com interações de terceira ordem, mas interações de segunda ordem estão confundidas com interações de terceira ordem [65].

2.5 Interações

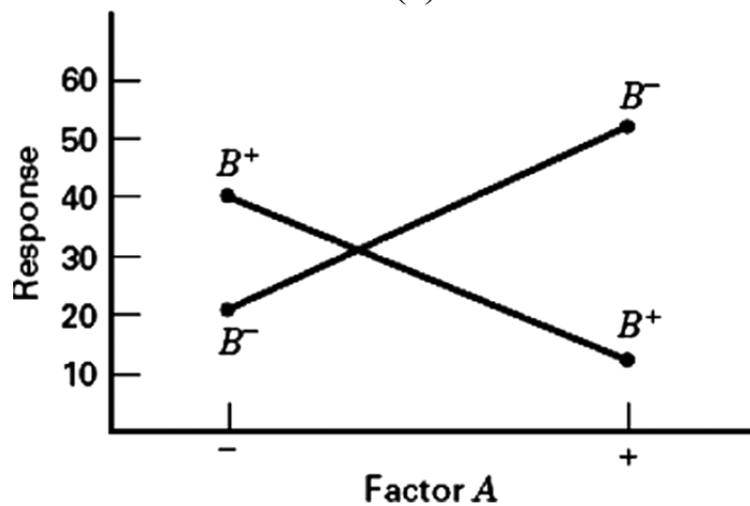
Para muitos processos, interações entre fatores ou parâmetros de processo são a maior preocupação para engenheiros e cientistas e, por isso, devem ser estudadas, analisadas e entendidas de maneira correta para desenvolvimento, resolução de problemas e otimizações de processos. Para muitos problemas de otimização de processos, a causa raiz é, em grande parte das vezes, a interação entre fatores muito mais do que o efeito individual de cada fator na característica de desempenho (ou resposta) [65]. Característica de desempenho é a característica considerada mais importante para que o produto atenda seus requisitos. Para um implante temporário, por exemplo, podemos citar três características de desempenho as quais, sem uma delas, o produto não apresentaria o desempenho desejado, podendo até trazer prejuízos à saúde do consumidor. Essas características são resistência à corrosão, resistência mecânica e biocompatibilidade. Entender quais os parâmetros de processo e/ou interações entre parâmetros têm papel significativo na alteração de uma dessas características (ou em todas) é de fundamental importância para o desenvolvimento de um implante temporário comercialmente viável.

Interações acontecem quando o efeito de um parâmetro de processo (ou fator) depende do nível de outro parâmetro de processo. Ou seja, o efeito de um fator na resposta é diferente nos diferentes níveis de outro fator [66]. A Figura A.2.5.1 ilustra o conceito de interação. Suponhamos que existam 2

fatores, A e B, e que cada um tenha 2 níveis. Simbolicamente esses níveis são representados por A- and A+ para o fator A e B- and B+ para o fator B. O experimento fatorial completo tem, então, 4 rodadas: A-B-, A-B+, A+B-, e A+B+. Na Figura A.2.5.1 temos plotados os pontos das respostas observadas para cada um dos fatores em função de seus níveis, conectados por um segmento de reta. A inclinação desses segmentos de reta é uma representação gráfica do efeito do fator A. Nesta Figura (A.2.5.1a), ambos os segmentos têm a mesma inclinação. Isso significa que não há interação entre os fatores A e B. Isso quer dizer que, qualquer conclusão que tenhamos tirado do experimento sobre o fator A é completamente independente do nível do fator B [66]. Agora, consideremos a Figura A.2.5.1b. Observe que os dois segmentos de reta têm inclinações diferentes. Essas inclinações (ou coeficientes angulares dessas retas) continuam representando o efeito do fator A, mas agora esse efeito depende do nível do fator B. Se B está no nível menos (B-), o fator A tem efeito positivo (inclinação positiva), enquanto que se B está no nível mais (B+), A tem efeito negativo (inclinação negativa) [66].



(a)



(b)

Figura A.2.5.1 [66] – Ilustração de interação: (a) sem interação e (b) interação de segunda ordem (dois fatores).

Interações não são incomuns. A experiência prática e a literatura [66] mostram que interações ocorrem entre 1/3 e metade dos experimentos com múltiplos fatores. Frequentemente a descoberta é de que a interação é chave para responder a pergunta inicial que motivou o experimento. Para que possamos estudar o efeito das interações entre os parâmetros de processo, é necessário que variemos todos esses parâmetros simultaneamente. Muitas vezes pesquisadores utilizam a estratégia de um fator por vez (OFAT, do inglês *one-factor-at-a-time*), na qual parte-se de um nível inicial (baseline) e então os fatores são variados um de cada vez em uma faixa de valores enquanto os outros são mantidos constantes nos níveis iniciais. Esta estratégia de

experimentação é não apenas ineficiente, pois necessita de mais rodadas experimentais do que um experimento bem planejado, como também não permite informações de interações entre fatores. Planejamento de experimentos (DOE) é a ferramenta adequada para qualquer investigação, independente do número de fatores que pretendemos estudar, como veremos a seguir.

2.5.1 Experimentos Fatoriais Completo e Fracionado

É amplamente aceito que os experimentos planejados mais utilizados são o fatorial completo e o fatorial fracionado. Ambos com dois e três níveis dos fatores. Para este estudo, apenas o experimento de dois níveis será abordado, pois são os experimentos mais usados em pesquisa e desenvolvimento [66]. São experimentos onde todos os fatores (chamaremos de k) têm dois níveis, normalmente chamados de menos e mais e simbolizados por -1 e $+1$. Nesses experimentos, o número de rodadas necessárias é $N=2^k$, antes de qualquer réplica. Consequentemente, esses experimentos são chamados de experimentos 2^k . Experimentos fatoriais permitem ao investigador estudar o efeito conjunto dos fatores (ou parâmetros de processo/produto) na resposta medida, assim como o efeito das suas interações [66]. Um experimento fatorial pode ser completo ou fracionado. Um fatorial completo consiste em todas as combinações possíveis dos níveis de todos os fatores. Como mencionado, o número total de rodadas para estudar k fatores com 2 níveis é 2^k . O experimento fatorial completo 2^k é particularmente útil nos estágios finais do trabalho experimental, especialmente quando o número de fatores (de processo ou produto) já foi reduzido e é menor ou igual a 4. Uma das suposições que fazemos em experimentos de 2 níveis é de que a resposta é aproximadamente linear dentro da faixa de valores escolhida. Quando as evidências nos mostram que isso não é verdadeiro, outras ferramentas estatísticas (como a transformada de Box-Cox, por exemplo) devem ser aplicadas para auxiliar a análise. Nos estágios iniciais da investigação é muito comum termos mais de 4 fatores para estudar. Assim, nesses casos seria muito ineficiente financeiramente e desnecessariamente longo conduzirmos

experimentos fatoriais completos. A medida que o número de fatores aumenta, o número de rodadas para um experimento fatorial completo rapidamente ultrapassa os recursos da maioria dos investigadores. Por exemplo: Consideremos um experimento com 6 fatores de 2 níveis. Um experimento fatorial completo (2^6) necessita de 64 rodadas. Neste experimento existem 6 efeitos principais e 15 interações de segunda ordem (entre dois fatores). Esses efeitos são responsáveis por 21 dos 63 graus de liberdade entre as 64 rodadas. O restante dos 42 DOF são distribuídos entre as interações de terceira ordem (entre 3 fatores) ou de maior ordem. Se fosse um experimento com 8 fatores, o fatorial completo (2^8) teria 256 rodadas. Nele, existem apenas 8 efeitos principais e 28 interações de segunda ordem. Apenas 36 dos 255 DOF são usados para estimar efeitos principais e de segunda ordem. Na maioria dos experimentos, o interesse está concentrado no efeito de fatores e interações de baixa ordem, geralmente de segunda ordem. A ocorrência de interações significativas de terceira ordem ou maior é relativamente rara, ocorrendo em menos de 5% dos casos típicos de engenharia e pesquisa científica. Isso, na linguagem específica, é chamado de Princípio da Espacidade dos Efeitos. Portanto, é seguro assumir que essas interações de terceira ordem ou maiores podem ser ignoradas. O tipo de experimento que permite ao pesquisador estudar os efeitos principais e as interações desejadas em um número mínimo de rodadas é chamado de fatorial fracionado. Esse tipo de experimento fatorial são os mais utilizados na indústria. São geralmente representados na forma de $2^{(k-p)}$, onde k é o número de fatores e $1/2^p$ representa a fração de um fatorial completo 2^k . O fatorial 2^k é o mais comumente usado como base do fatorial fracionado. O experimento fatorial 2^k pode ser executados em tamanhos fracionários que são recíprocos de potência de 2, ou seja, frações de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ e assim por diante. Por exemplo, uma fração de $\frac{1}{4}$ de um experimento 2^6 tem apenas 16 rodadas (2^{6-2}) em contraste com o fatorial completo que teria 64 rodadas. Da mesma forma a fração de $\frac{1}{16}$ de um experimento 2^8 tem apenas 16 rodadas (2^{8-4}) contra 256 do fatorial completo.

ANEXO A

CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Diagramas de polarização de corrosão de metais, às vezes chamado de diagramas de Evans, são gráficos de potencial versus log corrente ou log densidade de corrente. Eles foram originalmente desenvolvidos pela UR Evans da Universidade de Cambridge, na Inglaterra, que reconheceu a utilidade de tais diagramas para prever o comportamento de corrosão.

Para estabelecer um diagrama de polarização utiliza-se o sistema de três eletrodos: o eletrodo em estudo (o eletrodo "trabalho"), o eletrodo de referência e o eletrodo inerte (ou contra-eletrodo), que é geralmente feito de platina ou carbono. O esquema de célula eletroquímica usado em muitos laboratórios de corrosão é mostrado na Figura A.1.

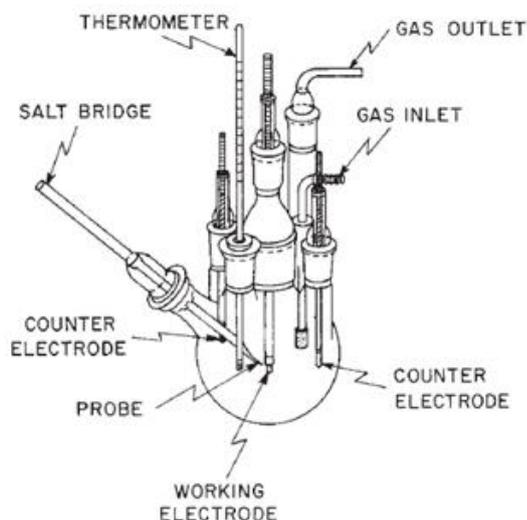


Figura A.1 - Esquema da célula utilizada para obtenção da curva de polarização, através do sistema de três eletrodos.

As medições são feitas geralmente usando um potenciostato - um instrumento que, automaticamente, mantém o potencial desejado entre o eletrodo de trabalho e de referência, passando a corrente apropriada entre os mesmos. Vários circuitos eletrônicos para esquematizar o potenciostato foram

apresentados na literatura e suas aplicações para estudos de corrosão têm sido discutidas.

Experimentalmente estabelecendo um diagrama de polarização, a primeira medida geralmente é o potencial de corrosão, E_{corr} , obtida em circuito aberto, no qual a corrente medida no sistema é zero.

A aplicação de um potencial inferior ao E_{corr} no sistema estabelece a primeira linha tracejada na Figura A.2, no lado mais ativo. E a aplicação de um potencial superior ao E_{corr} no sistema fornece a segunda linha tracejada na mesma Figura A.2, no lado mais nobre.

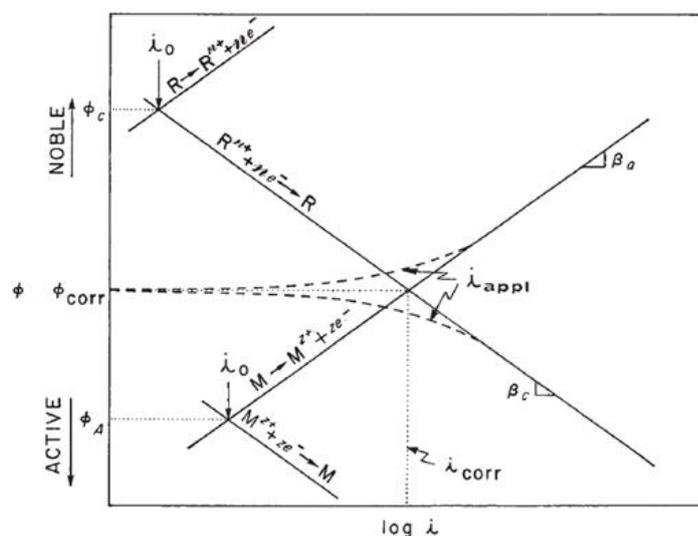


Figura A.2 - Diagrama de polarização e esquema de extrapolação da reta de Tafel.

Neste sistema, a reação de oxidação é a dissolução do metal, $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$ e a reação de redução pode ser simbolizado como $R^{n+} + ne^{-} \rightarrow R$, que no caso de uma solução neutra ou básica aquosa aerada, poderia ser $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$, enquanto que em um ácido purgado, a reação de redução poderia ser $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$. Tendo estabelecido E versus $\log(I)$ sobre o mais nobre e o mais ativo lado do potencial de corrosão, a completa curva de polarização é então construída, como mostrado na Figura A.3.

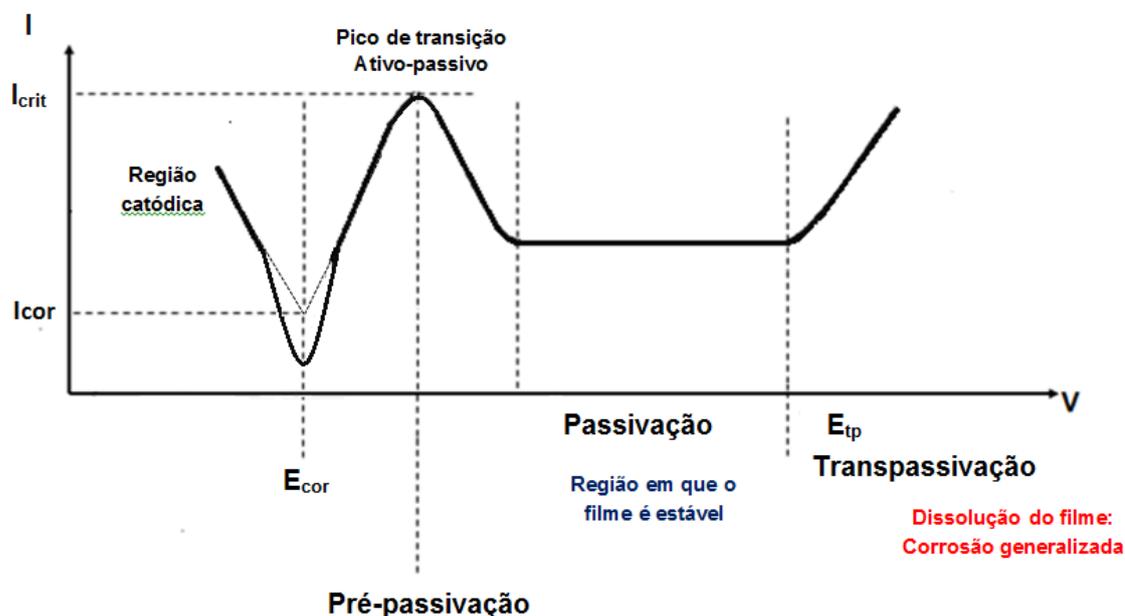


Figura A.3 - Esquemática de uma completa curva de polarização e definições de suas regiões.

Onde na Figura A.3 definimos a densidade de corrente (I_{corr}), o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente crítica do pico de transição ativo-passivo (I_{crit}) para situações onde temos a passivação, o potencial de transpassivação (E_{tp}) ou potencial de pite. Alguns desses parâmetros serão utilizados ao longo da dissertação dependendo do caso apresentado.

É importante salientar que no potencial de corrosão (E_{corr}) a corrente medida no sistema é zero, porém isso não indica que não está ocorrendo a corrosão, isto apenas indica que as correntes anódicas e catódicas são iguais, ou seja, $I_{anódica} = I_{catódica}$.

Quando o eletrodo é polarizado a elevados potenciais, a mais de 100 mV do potencial de corrosão, as reações inversas, geralmente são desprezíveis; dependendo do potencial aplicado, a superfície do metal atua tanto como sendo toda ânódica ou toda cátodica. Assim, para polarização anódica, $I_{medido} \approx I_{anódico}$, e, similarmente, para a polarização catódica, $I_{medido} \approx I_{catódico}$.

Contudo podemos medir a densidade de corrente (I_{corr}) através do método de extrapolação da reta de Tafel. Extrapolando a partir de qualquer

região de Tafel, anódica ou catódica, para o potencial de corrosão (E_{corr}), onde $I_{\text{anódica}} = I_{\text{catódica}}$, a densidade de corrente (I_{corr}) pode ser determinada para a condição de que $A_a = A_c$ (Área anodo = Área do cátodo), como extrapolado na Figura A.2 ou Figura A.3. A partir da densidade de corrente (I_{corr}) facilmente podemos calcular a taxa de corrosão pela equação.

$$\textit{taxa de corrosão} = \frac{I_{\text{cor}} \cdot N \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 10}{A \cdot F \cdot z \cdot \rho} \quad (\text{A.1})$$

Onde, I_{corr} = densidade de corrente, N = Massa molecular, A = área exposta, F = constante de Faraday, z = número de mols de elétrons, ρ = densidade e os números na sequência significam, os dias por ano, horas por dia, segundos por hora e mm por cm. A taxa de corrosão é dada por mm/ano.

Em geral os metais são classificados em três grupos de acordo com a taxa de corrosão:

- 1) Menor que 0.15 mm/ano – Metais dessa categoria tem boa resistência à corrosão, são adequados para aplicações críticas, por exemplo, vedação de válvulas, eixo de bombas e impulsores, molas.
- 2) Entre 0,15 a 1,5 mm/ano – Metais desse grupo são satisfatoriamente utilizados, se uma maior taxa de corrosão pode ser tolerada, por exemplo, tanques, encanamentos, corpos de válvula, parafusos.
- 3) Maior que 1,5 mm/ano - Normalmente não são utilizados [67].