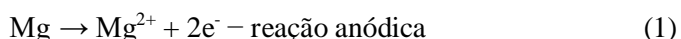


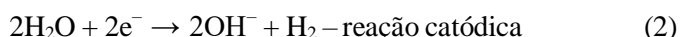
AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS A BASE DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÕES MAXILOFACIAISRenan Machado de Melo¹ (IC), Bruno Xavier de Freitas (PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)**Palavras-chave:** Biomateriais. Corrosão. Implantes ósseos. Magnésio.**Introdução**

O magnésio (Mg) e suas ligas são uma classe de material com grande potencial para aplicações biomédicas, devido as suas propriedades como alta resistência específica, baixa massa específica, degradabilidade, capacidade de absorção pelo corpo humano, boa biocompatibilidade e compatibilidade mecânica, na qual, o principal desafio das ligas de Mg na medicina é alta taxa de corrosão, que causa perda prematura na integridade mecânica da liga. Historicamente, o Mg foi utilizado como ligadura vascular já no século XIX, mas atualmente concentra-se em sua aplicação em implantes ósseos ou dispositivos cardiovasculares, substituindo materiais convencionais como aço e titânio. Em comparação a esses, as ligas de Mg apresentam melhor compatibilidade biomecânica com o osso humano, reduzindo o efeito de “stress shielding” e favorecendo a neoformação e remodelação óssea (ZHANG et al., 2022).

O comportamento de corrosão das ligas de magnésio em meio fisiológico é complexo e ainda não totalmente compreendido. A degradação ocorre por reações eletroquímicas distribuídas de forma aleatória na superfície do material, gerando acoplamento galvânico entre a matriz de Mg e fases intermetálicas. Além disso, moléculas orgânicas podem se adsorver na superfície, alterando o processo corrosivo. A reação anódica pode ser observada na Equação 1. Mg se oxida liberando íons Mg^{2+} e elétrons.



A reação catódica pode ser vista na Equação 2, onde a água se reduz formando íons hidróxido e gás hidrogênio.



A formação do produto de corrosão é observada na Equação 3, Mg reage com água formando hidróxido de magnésio e gás hidrogênio.



A reação leva à formação de uma camada de $Mg(OH)_2$, que inicialmente protege o substrato, mas por ser porosa e pouco estável, permite a penetração do meio, originando pites de corrosão. Em fluidos corporais, a alta concentração de íons Cl^{-} (~150 mol/L) converte o $Mg(OH)_2$ em $MgCl_2$ solúvel, acelerando a degradação e provocando falhas localizadas (ZHANG et al., 2022)

Com a progressão da corrosão, a exposição do substrato aumenta a alcalinidade local, favorecendo a deposição de apatita de fosfato de cálcio e carbonatos, que formam uma camada de produtos de corrosão sobre a superfície, podendo interagir com células e favorecer a regeneração tecidual. (CI, W et al., 2023)

Apesar de tais vantagens, o principal desafio para a utilização clínica das ligas de Mg está relacionado à sua elevada taxa de corrosão em fluidos fisiológicos. Esse processo leva à liberação acelerada de hidrogênio, alteração do pH local e perda prematura da integridade mecânica do implante, comprometendo sua eficácia no suporte ao processo de regeneração óssea (MOHAMMADI-ZERANKESHI et al., 2024). Diversas abordagens têm sido investigadas para mitigar essa limitação, incluindo tratamentos superficiais, controle de processamento termomecânico e a adição de elementos de liga como cálcio, zinco, manganês e zircônio (WASIUR-RAHMAN; MEDRAJ, 2009, KANTI, K. et al., 2021).

O cálcio (Ca), em especial, é um dos elementos mais promissores, pois além de fazer parte da composição natural do tecido ósseo, contribui para o refino de grão e pode melhorar a resposta biológica do material (LI, Y., 2019, ZHANG, E., 2010). Contudo, estudos demonstram que o excesso de cálcio favorece a formação da fase intermetálica Mg_2Ca , que atua como sítio catódico e acelera a corrosão localizada, diminuindo a durabilidade do implante (YANG et al., 2023, XIAO, Y. et al., 2022, LIU, J. et al., 2022). Dessa forma, ligas com baixo teor de cálcio, surgem como alternativas para equilibrar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

No contexto das aplicações maxilofaciais, a necessidade de materiais que combinem suporte mecânico adequado, biocompatibilidade e degradação controlada é ainda mais crítica. Fraturas nessa região exigem fixadores temporários que sejam gradualmente absorvidos pelo organismo, evitando complicações associadas a cirurgias de retirada. (WANG, J. et al., 2021, GU, X. et al., 2016) Nesse cenário, torna-se essencial comparar ligas experimentais à base de MgCa com ligas comerciais já consolidadas, como a AM50 (Mg-5% Al-0,3% Mn % em massa), a fim de avaliar sua viabilidade em condições simuladas de fluido fisiológico (ZHANG et al., 2022; WU et al., 2020).

Metodologia

Uma liga à base de MgCa com baixo teor de Ca foi fundida e posteriormente laminada para se obter chapa com aproximadamente 3,5 mm de espessura. Os corpos de prova foram retirados da chapa e preparados nas dimensões $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$. Para comparações, uma liga comercial AM50 na condição bruta de solidificação foi utilizada.

Para garantir o contato elétrico com o sistema de medição, cada amostra foi rosqueada com um macho e cossinete M3, e conectada a uma haste de aço inoxidável. Em seguida, as amostras foram embutidas a frio em resina poliéster de cura rápida (MICRON), catalisada em 10% em massa, posicionadas centralmente em moldes cilíndricos de silicone garantindo uma área de exposição de 100 mm^2 . Após a cura, as superfícies expostas foram preparadas por lixamento sequencial (granulações P600, P800, P1000 e P1200) e polimento com pasta de diamante de granulometria $3 \mu\text{m}$.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 0,9%, que reproduz a salinidade típica de fluidos fisiológicos. Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual a amostra foi configurada como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi empregado como contra eletrodo e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, Metrohm) garantiu a estabilidade do potencial. A aquisição dos dados foi realizada por meio de um potenciostato da marca Autolab, que possibilitou o controle e monitoramento dos diferentes testes.

Inicialmente, foi realizado o ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), no qual o potencial da amostra foi monitorado continuamente por um período de uma hora, a fim de observar sua estabilização na solução salina. Em seguida, procedeu-se à polarização linear, aplicada em uma faixa de 10 mV em torno do potencial de circuito

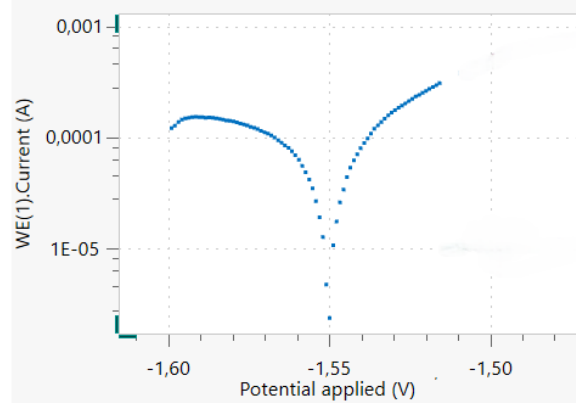
aberto, com limite de densidade de corrente de até 1 mA, o que permitiu calcular a resistência à polarização da liga, efetuou-se a polarização potenciodinâmica, na qual foi aplicada uma varredura de potencial desde -250 mV até +250 mV em relação ao OCP. Esse ensaio possibilitou traçar as curvas de polarização anódica e catódica, fornecendo informações sobre a cinética das reações de corrosão. Por fim, foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em que se aplicou um sinal de amplitude de 10 mV e se varreu uma faixa de frequência desde 100 kHz até 0,1 Hz. Esse procedimento gerou diagramas de Nyquist, permitindo avaliar a resistência de polarização e os processos de transferência de carga na interface metal/eletrólito.

Entre cada ensaio, as amostras foram recondiçionadas por novo lixamento e polimento para padronizar as superfícies.

Resultados e discussão

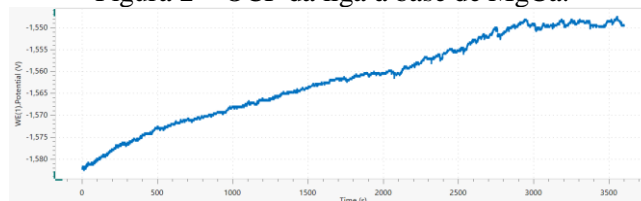
A curva de polarização linear da liga MgCa indicou comportamento ativo, com potencial de corrosão em torno de -1,550 V (vs. Ag/AgCl), conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Polarização linear da liga à base de MgCa.



A Figura 2 apresenta a curva de OCP da liga à base de MgCa.

Figura 2 – OCP da liga à base de MgCa.

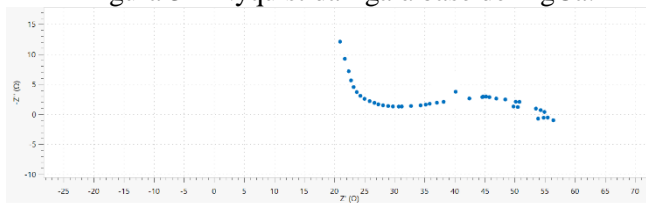


A Figura 3 apresenta a curva de Nyquist para a liga à base

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

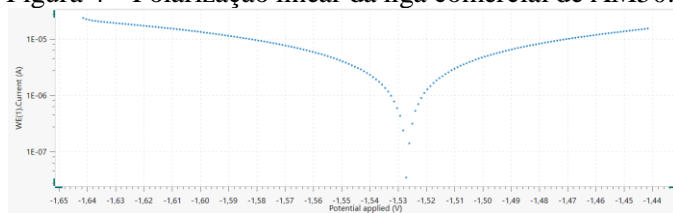
de MgCa, que representa a resposta do material quando submetido a um sinal elétrico em solução salina. Quanto maior o diâmetro do semicírculo observado, maior é a resistência do material à corrosão. No caso da liga MgCa, percebe-se que o semicírculo é pequeno, o que indica que a liga apresenta baixa resistência de polarização e, portanto, maior tendência a se degradar no meio.

Figura 3 – Nyquist da liga à base de MgCa.



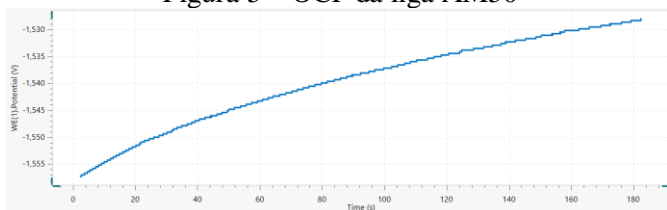
Agora em vias de comparação, a liga AM50 apresentou potencial levemente menos negativo (-1,531 V), sugerindo maior nobreza eletroquímica, como pode ser observado na curva de polarização da Figura 4.

Figura 4 – Polarização linear da liga comercial de AM50.



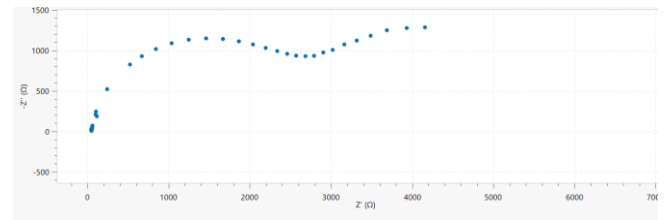
A Figura 5 que mostra o OCP da liga AM50 corroborou essa tendência, evidenciando maior estabilidade inicial em solução fisiológica.

Figura 5 – OCP da liga AM50



Os espectros de impedância da curva Nyquist mostraram semicírculos de maior diâmetro para a AM50, indicando maior resistência de polarização e, portanto, melhor resistência à corrosão em comparação à base de MgCa, que pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Nyquist da liga AM50.



Apesar de uma menor fração de magnésio da AM50, devido a presença de elementos de liga como alumínio e manganês contribuem para a formação de filmes passivos mais estáveis e resistentes.

Já a liga à base de MgCa apresenta microestrutura refinada obtida por meio da laminação a quente e baixa quantidade de Ca, menor de 2% em massa. E embora biocompatível e potencialmente mais interessante do ponto de vista clínico, apresenta precipitação localizada de Mg₂Ca, que atua como microcélula galvânica e acelera a degradação.

Assim, os resultados demonstram que, para aplicações médicas, a liga à base de MgCa ainda requer estratégias de modificação superficial (revestimentos cerâmicos, anodização, deposição de fosfato de cálcio) ou ajustes de composição (adição de Zn, Mn ou Zr) para atingir desempenho comparável às ligas comerciais.

Conclusões

Nos ensaios realizados, a liga experimental à base de MgCa mostrou um comportamento menos resistente à corrosão, quando comparada à liga comercial AM50. A AM50 apresentou valores mais estáveis e uma resistência maior frente a solução salina de NaCl 0,9%, o que indica que ela se degrada mais lentamente. Isso ocorre porque pequenas adições de cálcio podem, de fato, melhorar a estrutura do magnésio e favorecer sua integração com o osso; entretanto, parte desse cálcio pode formar fase secundária, como o Mg₂Ca, que aceleram o processo corrosivo. Assim, embora a MgCa tenha potencial para uso médicos, ela ainda precisa passar por melhorias, como a aplicação de revestimentos protetores ou a combinação com outros elementos de liga, para garantir maior durabilidade e segurança em aplicações médicas.

Agradecimentos

Aos laboratórios de Análises Superficiais (LAS), de Tratamentos Superficiais (LTS) e de Processos de Fabricação (LPF), localizados no Centro Multiusuário de Processamento e Caracterização de Materiais (CEMPROCAM) da Universidade Federal de Itajubá

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

pela infraestrutura disponibilizada.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro para realização do projeto processo nº APQ-00682-24.

Referências

CI, W. et al. Effect of minor Ca addition on microstructure and corrosion behavior of Mg–Y–Ca alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, v.26, p.7502–7515, 2023.

GU, X. et al. Antimicrobial bioresorbable Mg–Zn–Ca alloy for bone repair in a comparison study with Mg–Zn. *Acta Biomaterialia*, v.31, p.484–493, 2016.

KANTI, K. et al. In vivo performance of a rare earth free Mg–Zn–Ca alloy manufactured by twin-roll casting. *Acta Biomaterialia*, v.135, p.572–584, 2021.

LI, Y.; XIE, X.; WANG, H. Current research studies of Mg–Ca–Zn biodegradable alloys. *Materials Science Forum*, v.539–543, p.2225–2230, 2019.

LIU, J. et al. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8Ca alloy in physiological solution. *Corrosion Science*, v.196, 110009, 2022.

MOHAMMADI-ZERANKESHI, M.; GHANBARI, R.; ALIZADEH, R. Effects of heat treatment on the microstructural stability, mechanical properties and degradability of Mg–1Y and Mg–1Ca alloys. *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.*, v.57, p.1–8, 2024.

WANG, J. et al. A lean magnesium–zinc–calcium alloy ZX00 used for bone fracture stabilization in a large animal model. *Acta Biomaterialia*, v.135, p.537–551, 2021.

WASIUR-RAHMAN, S.; MEDRAJ, M. Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg–Zn, Ca–Zn and ternary Mg–Ca–Zn systems. *Intermetallics*, v.17, p.847–864, 2009.

WU, R. Z. et al. Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.849, 2020.

XIAO, Y. et al. High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent corrosion resistance. *Materials Science and Engineering C*, v.133, 112586, 2022.

YANG, Y.; XIONG, X.; CHEN, J. et al. Microstructure and mechanical characterization of Mg–Ca alloys for biodegradable implants. *Journal of Magnesium and Alloys*, v.11, p.2611–2654, 2023.

ZHANG, E.; YIN, D.; YANG, L. Preparation and characterization of a new biomedical Mg–Zn–Ca alloy. *Materials Science and Engineering C*, v.30, n.8, p.1416–1422, 2010.

ZHANG T, WANG W, LIU J, WANG L, TANG Y AND WANG K (2022), A review on magnesium alloys for biomedical applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10:953344, 2022.