KEROLENE BARBOZA DA SILVA

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE LIGAS À BASE DE FERRO

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Unidade de Guaratinguetá.

Supervisor(a): Ana Paula Rosifini Alves

PROGRAMA DE PÓS-DOUTORADO DA UNESP

Guaratinguetá

2025

RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de implantes metálicos temporários a partir de biomateriais biodegradáveis como o ferro e suas ligas têm sido alvo de várias pesquisas. Esses biomateriais permitem que o implante degrade progressivamente após servir ao seu objetivo, eliminando os riscos de complicações associadas a um implante permanente. O ferro é atraente do ponto de vista estrutural e com a adição de manganês tem manifestado grande potencial para aplicações em implantes biodegradáveis. A liga Fe-35Mn exibe um conjunto de propriedades mecânicas, magnéticas e de degradação que a tornam a melhor opção dentro do sistema Fe-Mn, entretanto, sua taxa de degradação ainda é considerada muito baixa. Alcançar elevada taxa de degradação para as ligas de ferro ainda é um grande desafio, sendo limitante no emprego destas em aplicações biomédicas. Desta forma, além da adição de elementos de liga e mudanças no processamento, novas técnicas de modificação de superfície como a oxidação eletrolítica a plasma, podem ser usados para aumentar a biocompatibilidade e degradabilidade destes metais. O objetivo desta proposta foi avaliar a viabilidade da modificação superficial da liga Fe-35Mn por meio da técnica de oxidação eletrolítica a plasma (PEO). A liga experimental foi produzida em forno a arco voltaico, forjada a quente e tratada termicamente. A modificação da superfície foi conduzida utilizando parâmetros de processamento e eletrólito comumente aplicados no tratamento de ligas de titânio. A caracterização da superfície da liga após o tratamento foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras chaves: Ligas de ferro; Fe-35Mn; Modificação de superfície; PEO.

1. INTRODUÇÃO

A melhoria na compreensão de doenças e condições crônicas anteriormente vistas como não tratáveis aliada aos avanços dos tratamentos clínicos têm levado ao aumento da expectativa de vida da população mundial, que embora mais envelhecida do que as gerações anteriores, está mais ativa e impõe demandas significativas no que se refere a intervenções cirúrgicas capazes de melhorar sua qualidade de vida. Como resultado disso, o uso dos biomateriais tem crescido exponencialmente nos últimos anos (HAN et al, 2019).

O progresso em diferentes áreas do conhecimento também tem contribuído para a ascensão dos biomateriais. Pesquisas buscando dispor de novos materiais ou mesmo a modificação dos já existentes, a fim de alcançar dispositivos médicos otimizados e melhorar a qualidade de vida dos pacientes, têm possibilitado a descoberta de materiais seguros e com propriedades atrativas para aplicações biomédicas (GOREJOVÁ et al., 2019).

Nos últimos anos, os biomateriais bioativos e biodegradáveis têm se destacado devido a possibilidade de recuperação do tecido traumatizado através da atuação em metabolismos intra e extracelulares, responsáveis pela reprodução celular e propagação dos tecidos em crescimento. De modo especial, os materiais biodegradáveis têm recebido a atenção dos pesquisadores por sua capacidade de suportar temporariamente o processo de cicatrização e reconstrução de um tecido lesado, enquanto se degrada gradualmente no corpo. Os produtos desta degradação são compostos não alérgicos e não cancerígenos que podem ser facilmente excretados por processos biológicos naturais no ser humano (DEHESTANI et al., 2017).

A maioria dos implantes usados atualmente são projetados a partir de biomateriais bioinertes, destinados a substituir os tecidos originais e permanecer no corpo de maneira definitiva devido a sua alta resistência à corrosão e estabilidade no ambiente biológico (DARGUSCH et al., 2019). Entretanto, algumas aplicações clínicas específicas como uma fratura óssea ou bloqueio de vasos sanguíneos por exemplo, requerem apenas suporte temporário para o processo de cicatrização do tecido. Nestes casos, o uso de biomateriais bioinertes, que são permanentes, para cumprir a função de apoio temporário pode causar várias complicações ao longo do tempo, tais como *stress-shielding*, enfraquecimento do osso, irritação prolongada, trombose, inflamação crônica,

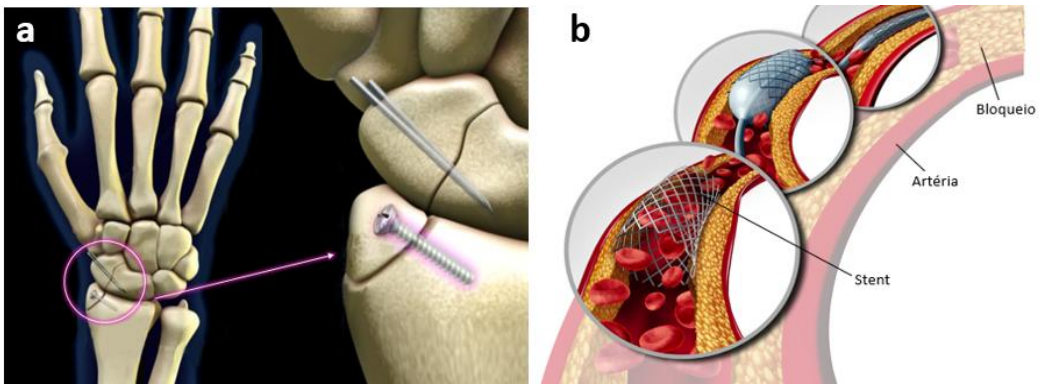
distorção de imagens de diagnóstico e ainda, uma segunda cirurgia para remover o implante que envolve riscos significativos e custos financeiros adicionais (LI; ZHENG; QIN, 2014) (HAN et al, 2019).

Como alternativa, em busca de melhor desempenho clínico, implantes a partir de biomateriais que são biodegradáveis têm sido desenvolvidos. Esses biomateriais permitem que o implante se degrade progressivamente após servir ao seu objetivo. Esta biodegradação elimina o risco de complicações associadas a um implante permanente mencionadas anteriormente (DARGUSCH et al., 2019).

Dehghan-Manshadi, StJohn e Dargusch (2019) apontam que os biomateriais ideais para aplicações em implantes temporários devem apresentar excelente biocompatibilidade, ser biodegradável, além de propriedade mecânicas adequadas, próximas aos tecidos naturais, para que possam ser inseridos com segurança no corpo humano.

Biomateriais biodegradáveis têm sido propostos a partir de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (GOREJOVÁ et al., 2019). Entretanto, apesar de serem os primeiros biomateriais biodegradáveis desenvolvidos, tanto os polímeros quanto as cerâmicas exibem pobres propriedades mecânicas e taxas de degradação inadequadas, o que desafia a utilização destes, principalmente para a engenheira de tecidos duros. Por estas razões, pesquisadores têm apostado em metais biodegradáveis como uma alternativa promissora para uma série de aplicações biomédicas associadas aos ossos e vasos sanguíneos, como parafusos e pinos para fixação óssea e *stents*, apresentados na Figura 1 (DARGUSCH et al., 2019) (CONTI et al., 2018) (CHENG et al.,2013). Implantes fabricados a partir de biomateriais metálicos biodegradáveis são significativamente mais resistentes, exibem boa biocompatibilidade e apropriadas taxas de degradação (HAN et al., 2019).

Figura 1 - Dispositivos metálicos implantáveis para aplicação temporária (a) atuação de parafusos e pinos para fixação óssea e (b) implantação de um *stent* coronário.



Fonte: Adaptado de Mostaed et al., 2018 e Han et al., 2018.

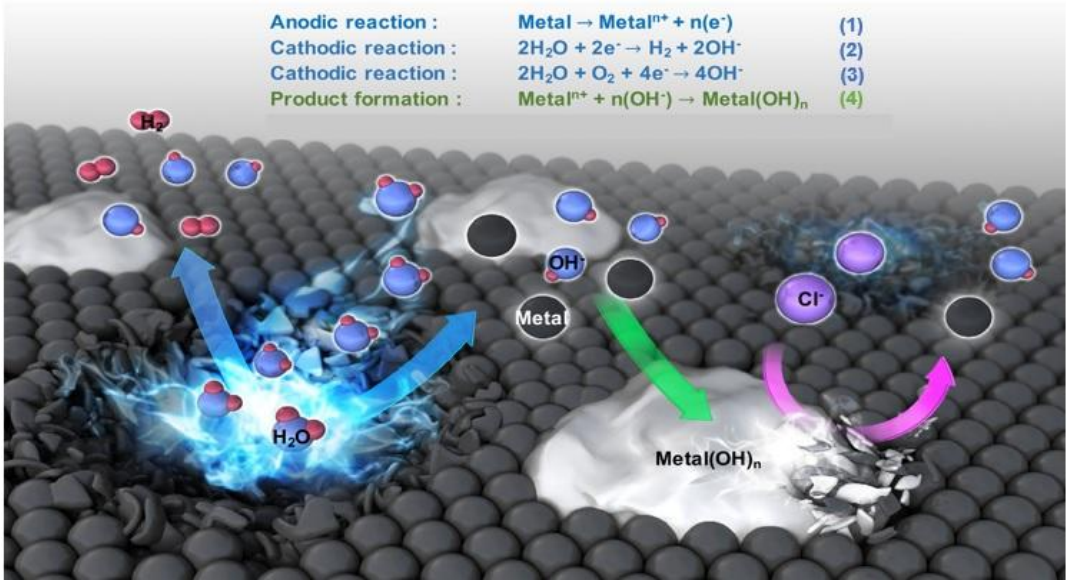
Os biomateriais metálicos biodegradáveis são definidos por Zheng, Gu e Witte (2014) como aqueles que corroem gradualmente ***in vivo***, com uma resposta apropriada do hospedeiro induzida pela liberação de produtos de corrosão, e dissolvem-se completamente após a cicatrização do tecido, sem nenhum resíduo. O principal componente de um metal biodegradável dever ser um elemento metálico essencial, que possa ser metabolizado pelo corpo humano e com taxa de degradação adequada.

A degradação de metais biodegradáveis em meios fisiológicos acontece por meio de um processo corrosivo envolvendo a conversão do material metálico em um íon mais estável. A corrosão geralmente ocorre por uma reação eletroquímica com o eletrólito, e pode ser representada por de uma série de reações anódicas e catódicas apresentadas na Figura 2. Essas reações levam à liberação de gás de hidrogênio e produção de óxidos, hidróxidos e outros compostos, resultando na formação de uma camada protetora sobre a superfície (ZHENG; GU; WITTE, 2014) (HAN et al., 2019).

Imediatamente após entrar em contato com os fluidos corpóreos o metal é oxidado formando cátions metálicos, conforme descrito na equação (1). Os elétrons gerados são consumidos por reações catódicas, que dependendo do material metálico corresponde à equação de redução da água (2) ou à redução do oxigênio dissolvido (3). As reações ocorrem arbitrariamente sobre toda a superfície onde pares galvânicos se formam devido a diferença de potencial entre a matriz e as fases intermetálicas, ou contornos de grão. Simultaneamente, moléculas orgânicas (proteínas, aminoácidos e lipídios) são absorvidas pela superfície metálica influenciando na dissolução. Como produto da corrosão,

forma-se sobre o metal uma camada de óxido/hidróxido metálico Metal(OH)n (4) (ZHENG; GU; WITTE, 2014) (HAN et al., 2019).

Figura 2 – Mecanismo de biodegradação de metais.



Fonte: adaptado de Han et al. (2019).

Contudo, o meio fisiológico é extremamente agressivo, especialmente devido a elevada concentração de íons cloretos, que atacam a camada protetora de óxido/hidróxido levando a corrosão por pites. À medida que esse processo avança, cálcio e fosfato saturados no fluido corporal e a alcalinização localizada possibilitam a deposição de fosfato de cálcio na camada Metal (OH)n não dissolvida, permitindo a adesão de células, que com o tempo, proliferam e originam os tecidos adjacentes. Enquanto isso, o metal biodegradável é corroído e se desprende da matriz na forma de partículas irregulares para ser liberado no meio circundante (ZHENG; GU; WITTE, 2014) (HAN et al., 2018).

Neste contexto, estudos sobre o desenvolvimento de uma nova classe de metais biodegradáveis estão predominantemente concentrados em magnésio, ferro, e suas ligas, que têm demonstrado resultados promissores, alcançando estágios de testes em animais e clínicos nas áreas de ortopedia e cardiologia (DARGUSCH et al., 2019) (GOREJOVÁ et al., 2019).

Estudos científicos de diversas áreas comprovam a importância do ferro para a maioria dos organismos vivos. Ele desempenha papéis significativos no

metabolismo energético, na síntese de DNA e no transporte, ativação e armazenamento de oxigênio molecular. A média de ferro no organismo de um indivíduo adulto é cerca de 3 a 5 g ou concentrações plasmáticas de 447 mg/l, sendo que aproximadamente 70% estão na forma de hemoglobina, proteína responsável pelo transporte de oxigênio e coloração vermelha do sangue (ELIAZ, 2019). Comparado com as ligas à base de magnésio, o ferro e suas ligas são particularmente mais atraentes do ponto de vista estrutural, uma vez que exibem propriedade mecânicas superiores e mais próximas às do aço inoxidável 316L, comumente usadas como padrão de referência para avaliar outras ligas destinadas a aplicações biomédicas (HU et al., 2018) (DEHGHAN-MANSHADI; STJOHN; DARGUSCH, 2019).

O processo corrosivo do ferro, diferente do magnésio, não gera o desprendimento de gás hidrogênio, porém sua taxa de degradação em meios fisiológicos é considerada muito baixa. Testes preliminares realizados em animais revelaram que, embora houvesse sinais aparentes de degradação, grande parte do ferro puro permaneceu intacta nos vasos sanguíneos mesmo 12 meses após a implantação. (GOREJOVÁ et al., 2019) (DARGUSCH et al., 2019).

Dentre todas as tentativas que têm sido amplamente discutidas para melhorar a biodegradabilidade do ferro, a adição de manganês parece uma solução promissora. O estudo precursor de Hermawan et al. (2010) deu início à numerosas investigações sobre as ligas do sistemas ferro-manganês (Fe-Mn). Os autores reportaram a obtenção de propriedades mecânicas similares ao aço inoxidável 316 L, covencionalmente usado na fabricação de stents permanentes, e uma taxa de degradação superior ao ferro puro, ajustável a partir da concentração de manganês.

A adição de manganês na estrutura de um material a base ferro resulta no aumento da taxa de degradação. Por ser um elemento menos nobre, com potencial eletroquímico menor, o manganês torna a matriz de ferro mais propensa à corrosão e aumenta sua taxa de degradação em meios fisiológicos (DEHESTANI et al., 2017). Ferro e manganês formam uma solução sólida e apresentam um estado menos nobre onde os valores de potencial eletroquímico da liga diminuem com o aumento do teor de manganês (HE et al., 2016). Segundo Hermawan et al. (2010), a taxa média de degradação para a ligas do

sistema ferro-manganês é aproximadamente 0,5 mm/ano, cerca de duas vezes maior que a taxa do ferro puro.

Segundo Dargusch et al. (2019), as propriedades mecânicas e magnéticas das ligas à base de ferro também são fortemente governadas pelo teor de manganês presente no sistema, assim como pelas fases constituintes e pela temperatura. A Tabela 1 detalha as principais propriedades mecânicas, magnéticas e de degradação para algumas ligas de Fe-Mn e permite a comparação destas com o aço inoxidável 316L.

Tabela 1 - Principais propriedades mecânicas, magnéticas e de degradação para ligas de Fe-Mn.

		Propriedades mecânicas			Magnética	Degradação
	Fase	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Escoamento (MPa)	Susceptibilidade ($10^{-7}m^3/kg$)	Taxa (mm/ano)
Fe-20Mn	γ + ε	702	7,5	421	1,9	1,3
Fe-25Mn	γ + ε	723	4,8	361	1,9	1,1
Fe-30Mn	γ	518	19,0	239	1,9	0,7
Fe-35Mn	γ	428	32,0	230	1,8	0,4
Aço 316L	γ	490	40	190	5,2	-

Fonte: Hermawan et al. (2010).

De maneira geral as ligas de Fe-Mn exibem comportamentos antiferromagnéticos similares. O aumento do teor de manganês, reduz a suscetibilidade magnética ocasionando uma melhoria na compatibilidade com a imagem por ressonância magnética.

As propriedades mecânicas demonstram que o manganês promove a diminuição da resistência máxima e aumento da ductilidade das ligas do sistema Fe-Mn. Devido a predominância de fase austenita (γ), menos densa e resistente do que a fase martensita (ε), a liga Fe-35Mn apresenta o melhor desempenho diante da deformação plástica, com o maior alongamento observado entre as ligas do sistema, além de parâmetros mecânicos mais próximo ao aço 316L que atualmente é usado na produção de *stents* (HERMAWAN et al., 2010).

As ligas de Fe-Mn apresentam maiores taxas de degradação em comparação com o ferro puro. Em seus experimentos, Hermawan et al. (2010),

indicam que a corrosão é progressivamente mais profunda e ampla no volume do material em função do tempo de degradação e isso pode estar relacionado à composição bifásica de algumas ligas do sistema. A coexistência das fases austenita (γ) e martensita (ε) favorecem o aparecimento de sítios micro galvânicos suscetíveis à iniciação de corrosão, levando a um aumento mais evidente da taxa de degradação em comparação com as ligas de fase única. Porém, a presença simultânea destas fases pode favorecer também a corrosão intergranular, que ataca preferencialmente os contornos de grãos, levando a uma degradação localizada e a falha prematura do implante. Deste modo, no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, estudos de degradação investigam também o mecanismo de degradação. Assim, a liga monofásica Fe-35Mn, embora não apresente a maior taxa de degradação do sistema, permite com seu mecanismo de corrosão atuante, apropriado desempenho frente as demais ligas do sistema.

Portanto, baseado no seu conjunto de propriedades mecânicas, magnéticas, de degradação e outras, a liga experimental Fe-35Mn apresenta características adequadas e relevante potencial para aplicação em dispositivos médicos (HERMAWAN et al., 2008).

Além da adição de elementos de liga, vários estudos têm demonstrado que estratégias como a modificação da superfície através da produção de micro porosidade é uma abordagem eficaz para melhorar a biocompatibilidade e a degradabilidade em ligas metálicas biodegradáveis (MOSTAED et al., 2014). Estudos mostraram que a porosidade aumenta significativamente a taxa de degradação, criando sítios de degradação mais ativos.

A oxidação eletrolítica a plasma (PEO) também é conhecida como oxidação de micro arco (MAO) é um processo de revestimento por conversão para o refinamento superficial de diversos materiais metálicos, que tendem à passividade em eletrólitos aquosos adequados.

O processo PEO tem origem na oxidação anódica de metais, que ocorre em uma célula eletrolítica com dois eletrodos, sendo o catodo um metal inerte e o anodo o metal que necessita de tratamento de superfície. Quando aplicada uma tensão constante, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do anodo, devido a formação de um campo elétrico que orienta a passagem de elétrons do eletrólito, formando o filme de óxido na superfície do metal (SOUZA,

G. B., 2010). Se a tensão aplicada for maior do que o limite de ruptura do óxido, o mesmo se comportará como condutor, gerando arcos em sua superfície (SOUZA, G. B., 2010; TROUGHTON, S. C., 2018). Esses arcos, quando ocorrem ao longo do processo inteiro, caracterizam a técnica de oxidação a plasma (PEO).

A oxidação eletrolítica a plasma ocorre pela aplicação de alta diferença de potencial entre dois eletrodos, cátodo e ânodo. Descargas se desenvolvem sob um forte campo elétrico em um sistema composto pelo substrato, a camada de óxido, um envelope de gás e o eletrólito. O fenômeno de ruptura elétrica, que estabelece um estado de plasma, ocorre quando a espessura da camada de óxido que se forma atinge um limite e faz com que surjam micro descargas por toda superfície do substrato que sinterizam e cristalizam o óxido formado aderido ao substrato, que é convertido em um composto, formado pelo próprio material do substrato (incluindo elementos de liga), oxigênio e componentes eletrolíticos (YEROKHIN et al., 1999). Diferentes condições de síntese, como a composição, temperatura e pH da solução eletrolítica utilizada, ou o modo de aplicação do potencial: galvanostático ou potenciostático, resultam em revestimentos cerâmicos com composições ou morfologia diferentes e consequentemente, propriedades diferentes.

O processo de PEO é relativamente recente, com estudos registrados a partir de 1930, e segundo Song, H. J. et.al (2009) pode ser realizado utilizando-se corrente alternada ou contínua (TROUGHTON, S. C., 2019). Entre as vantagens do uso dessa técnica, pode-se listar propriedades ligadas a resistência mecânica, ao desgaste, a corrosão e adesão (PEREIRA, B.L. et al., 2018).

Pode-se explicar a PEO dividindo-a em duas fases, a catódica e a anódica. Para corrente alternada, durante a primeira, é fornecida tensão suficiente para a ruptura da rigidez dielétrica, o que gera vaporização do metal. O vapor reage com o eletrólito, formando oxido, que sob alta pressão gera deposição do óxido gasoso. Esse óxido solidifica e forma a camada de filme de óxido. Por sua vez, na fase anódica a oxidação não é revertida, pois o filme de óxido formado impede a passagem de elétrons neste sentido da reação, favorecendo o acúmulo de cargas na interface entre óxido e substrato, gerando campo elétrico. Tratando-se de corrente contínua, o processo difere da corrente alternada apenas por não

ocorrer a fase anódica (DONG, H. et.al., 2010). As descargas de abertura de arco não são influenciadas por acúmulo de carga elétrica na superfície do metal, e ocorrem nas regiões mais finas do material, que demandam menos energia para serem oxidadas. Esse fenômeno gera aumento na espessura da camada (PEREIRA, B.L. et al., 2018). O conhecimento desse processo é de suma importância para a aplicação biomédica, pois o titânio tem alta afinidade com células do tecido ósseo (TROUGHTON, S. C., 2019). A formação de poros durante a PEO permite o crescimento e proliferação dessas células durante a osseointegração, o que aumenta a vida útil do material dentro do organismo. Assim, a PEO pode melhorar o mecanismo dessa fase da osseointegração em virtude da porosidade criada, além de potencial elevação da taxa de degradação em metais biodegradáveis.

A falta de estudos sobre modificações superficiais em ligas à base de ferro para aplicações biomédicas, especialmente com avaliações *in vitro*, evidencia uma lacuna no conhecimento atual. Esta pesquisa busca preencher essa lacuna, avaliando a eficácia in vitro do revestimento proposto e desenvolvendo uma metodologia que viabilize seu uso em aplicações biomédicas.

2. OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a viabilidade da modificação superficial da liga Fe-35Mn por meio da técnica de oxidação eletrolítica a plasma (PEO), utilizando parâmetros operacionais e eletrólito comumente empregados no tratamento de ligas de titânio, com o intuito de explorar seu potencial para aplicações biomédicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma representação esquemática das atividades realizadas e da metodologia empregada no desenvolvimento da pesquisa é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da metodologia aplicada neste estudo.

Fonte: Autora.

3.1 Revisão bibliográfica

Um levantamento atualizado da literatura foi realizado com o objetivo de mapear os avanços recentes na aplicação da técnica PEO para a modificação de superfície de ligas metálicas para aplicação biomédica. A revisão concentrou-se em artigos publicados nos últimos anos em bases de dados como Scopus e Google Scholar, e em estudos aplicados a ligas à base de ferro e titânio - este último amplamente utilizado na fabricação de implantes.

Os estudos analisados destacam os principais mecanismos de formação da camada cerâmica superficial durante o processo PEO, incluindo a influência de parâmetros como tensão aplicada, frequência, composição do eletrólito, e tempo de tratamento. E embora haja avanços significativos na aplicação da técnica em ligas de titânio, o uso do PEO em ligas de ferro ainda é pouco explorado, apresentando-se como uma área promissora para pesquisas futuras.

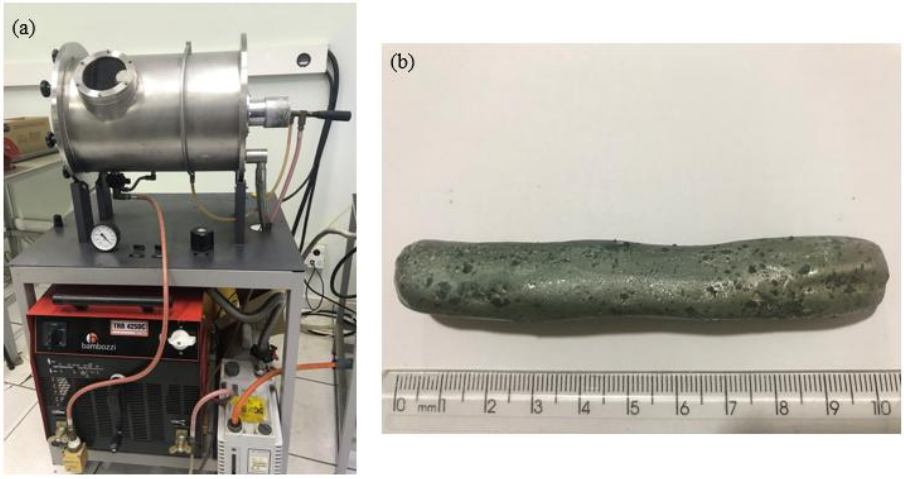
2.1 Processamento da liga experimental Fe-35Mn e obtenção das amostras

Para a obtenção da liga Fe-35Mn foram utilizados elementos precursores metálicos comercialmente puros, ferro (98% de pureza) e manganês (99% de pureza). Antes da imediata fusão da liga, o manganês metálico de partida foi submetido a uma decapagem química para remoção de impurezas superficiais.

O metal foi imerso em uma solução composta por 21 ml HF, 64 ml HCL, 106 ml HNO_3 e 160 ml H_2O durante aproximadamente 15 segundos, enxaguado com acetona e seco. Em seguida, os metais foram pesados em balança analítica para a obtenção de botões de 30g com estequiometria de Fe-35%p. Mn. No entanto, observada a perda de Mn durante o processo de fusão em testes anteriores, devido à sua alta pressão de vapor, para garantir a composição quantitativa da liga houve um acréscimo de aproximadamente 5% em massa na quantidade deste elemento.

A fusão foi realizada em forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio) e cadinho de cobre refrigerado, onde os materiais previamente preparados foram depositados de maneira que toda quantidade de Mn fosse envolvida pelo Fe. Durante a fusão da liga, para garantir a homogeneidade da composição, os botões foram refundidos pelo menos 10 vezes. A Figura 4 apresenta o forno de fusão a arco voltaico e o lingote obtido após a união dos botões.

Figura 4 – (a) Forno de fusão a arco voltaico utilizado para fusão da liga Fe-35Mn e (b) Lingote obtido após a fusão.

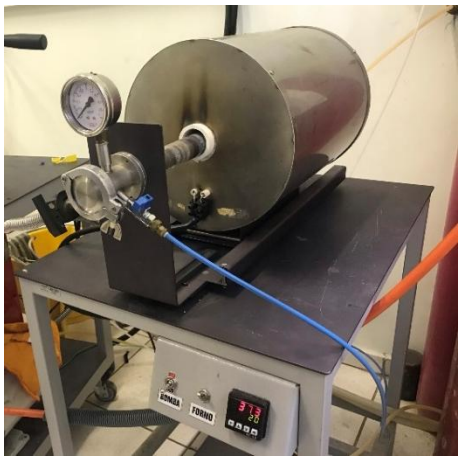


Fonte: Autora.

Dando sequência ao processamento da liga, os lingotes foram submetidos ao tratamento térmico de homogeneização em forno tubular, como mostra a Figura 5, para eliminar as heterogeneidades do processo de solidificação. O material foi aquecido a 1000 °C a uma taxa de 16,6 °C/min, mantido nesta

temperatura por 1440 minutos (24 horas) e resfriado lentamente, dentro do forno, até a temperatura ambiente.

Figura 5 – Forno tubular utilizado para realização dos tratamentos térmicos.



Fonte: Autora.

Após a homogeneização, os lingotes foram forjados a quente no Departamento de Engenharia Mecânica do ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica em São José dos Campos. Visando a obtenção de barras cilíndricas, como apresentada na Figura 6, o forjamento foi realizado em prensa rotativa alternando o aquecimento dos lingotes à 850 °C em forno resistivo e passes graduais com diversos martelos. Os lingotes foram alongados na sua direção axial e reduzidos na sua seção transversal até que o diâmetro de 10 mm fosse obtido, quando então, foram resfriados naturalmente ao ar.

Figura 6 – Barras cilíndricas da liga Fe-35Mn obtidas após o forjamento a quente.

Fonte: Autora.

Para alcançar a microestrutura austenítica, o tratamento térmico de solubilização foi realizado também em forno tubular mediante o aquecimento das barras forjadas à 1000 °C, com uma taxa de 16,3 °C/min, durante 180 minutos (3 horas). Após este tempo, o resfriamento rápido foi realizado em água.

A partir dos lingotes previamente processados da liga Fe-35Mn, foram seccionadas amostras em forma de discos com 3 mm de espessura. A preparação da superfície foi realizada mediante lixamento úmido manual, com lixas d'água de carbeto de silício (SiC) com granulometria entre 100 e 1500 mesh. Após o lixamento, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com acetona durante 15 minutos e por fim, secas.

2.2 Modificação da superfície

Foi conduzido um estudo de modificação superficial das amostras por meio de oxidação eletrolítica a plasma (PEO), empregando como eletrólito uma solução aquosa composta por glicerofosfato de sódio ($C_3H_7Na_2O_6P$) a 0,02 mol·L^{-1} e acetato de cálcio ($Ca(CH_3COO)_2$) a 0,3 mol·L^{-1}. A escolha dos sais foi baseada em composições eletrolíticas comumente empregadas no tratamento de ligas de titânio, visando favorecer a formação de revestimentos cerâmicos com potencial bioativo, devido a presença de íons fosfato e cálcio na solução eletrolítica. A solução foi preparada com água destilada e mantida sob agitação constante durante o processo para garantir homogeneidade.

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de Sorocaba. Para a realização, foi empregado um sistema experimental (Figura 7) constituído por uma fonte de alimentação de tensão pulsada, um reator eletroquímico de célula única em aço inoxidável refrigerada com água e uma pinça metálica usada como porta amostra conectada ao ânodo da fonte.

Figura 7 – Sistema experimental utilizado para a oxidação eletrolítica a plasma (PEO).

Fonte: Autora.

O tratamento foi realizado a temperatura ambiente e diferentes combinações de parâmetros como tempo, tensão, frequência e ciclo de trabalho foram avaliados para análise de influência na formação de camada. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros testados.

Tabela 2 - Combinações de parâmetros processuais (tempo, tensão, frequência e ciclo de trabalho) utilizadas nos tratamentos de oxidação eletrolítica a plasma (PEO).

Frequência (Hz)	Ciclo de trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo (min)
250	60	300	3
			5
		400	3
			5
			10
		500	3
			5
			10

Fonte: Autora.

2.3 Caracterização da superfície

A morfologia das amostras, após o tratamento de superfície, foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Zeiss EVO LS-15. As análises foram realizadas em modo de vácuo

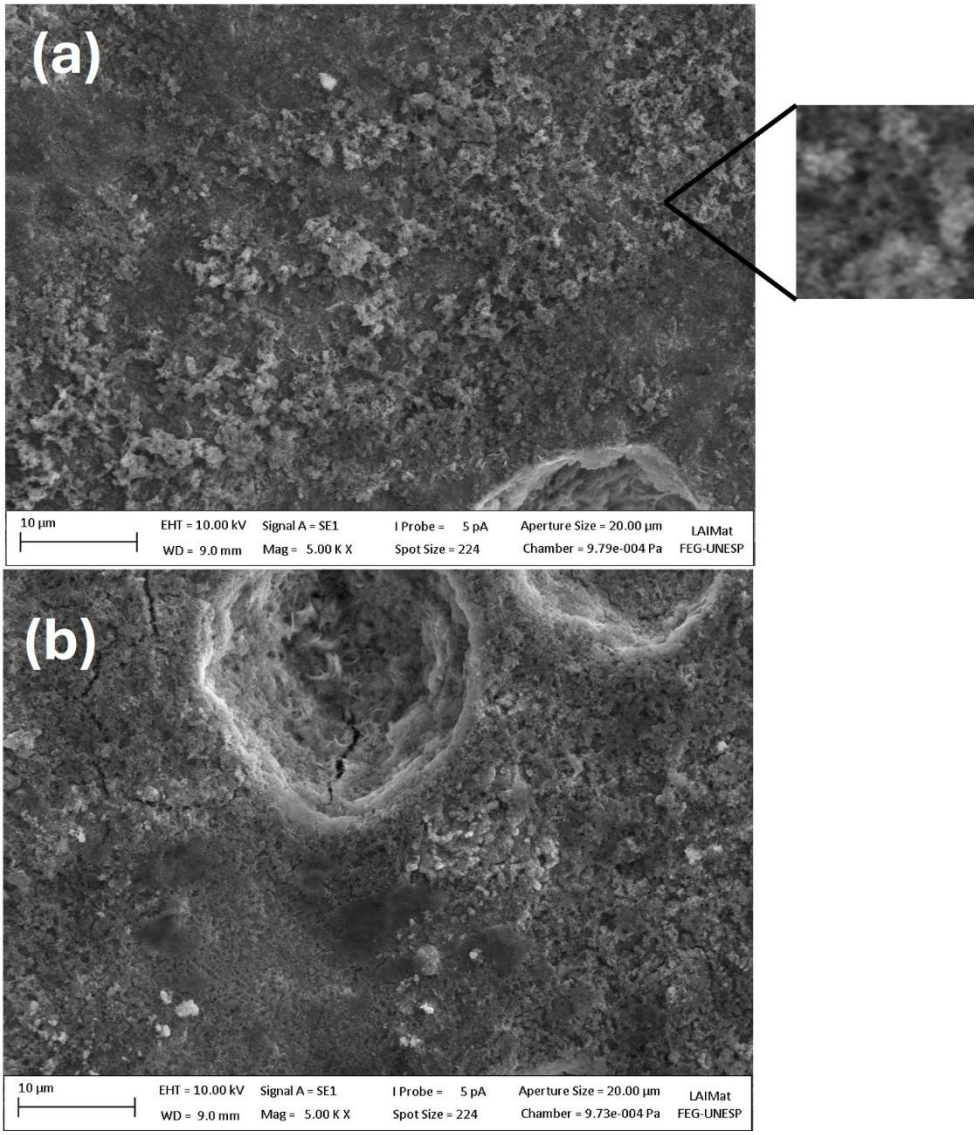
alto, com diferentes ampliações, visando a avaliação da formação, uniformidade e distribuição da camada formada por PEO, além da observação de porosidades e outras características morfológicas superficiais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia superficial das amostras da liga Fe-35Mn após o tratamento por PEO foi caracterizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias obtidas permitiram a avaliação qualitativa da camada formada, observação de porosidade, uniformidade e integridade do revestimento. As Figuras 8 a 10 apresentam as micrografias obtidas para as diferentes condições de tratamento, permitindo a análise comparativa dos efeitos dos parâmetros aplicados sobre as características morfológicas das superfícies tratadas.

A Figura 8 apresenta a morfologia superficial observada nas amostras tratadas por PEO com frequência de 250 Hz, ciclo de trabalho de 60% e tensão de 300 V, para dois tempos de processamento, 3 minutos e 5 minutos. As imagens indicam a formação de um revestimento relativamente uniforme, caracterizado pela presença de numerosas e pequenas crateras (micro poros) distribuídas ao longo da superfície. Essa característica é típica dos processos de PEO, sendo atribuída à natureza dielétrica do revestimento e à ocorrência de descargas micro arco localizadas, responsáveis pela formação dos poros. A uniformidade do revestimento sugere uma boa estabilidade do processo nas condições adotadas, enquanto a presença dos poros indica intensa atividade de plasma durante o tratamento (Li et al. 2018).

Figura 8 – Micrografias de MEV da superfície da amostra tratada por PEO com frequência de 250 Hz, ciclo de trabalho de 60% e tensão de 300 V, para dois tempos de processamento: (a) 3 minutos e (b) 5 minutos.



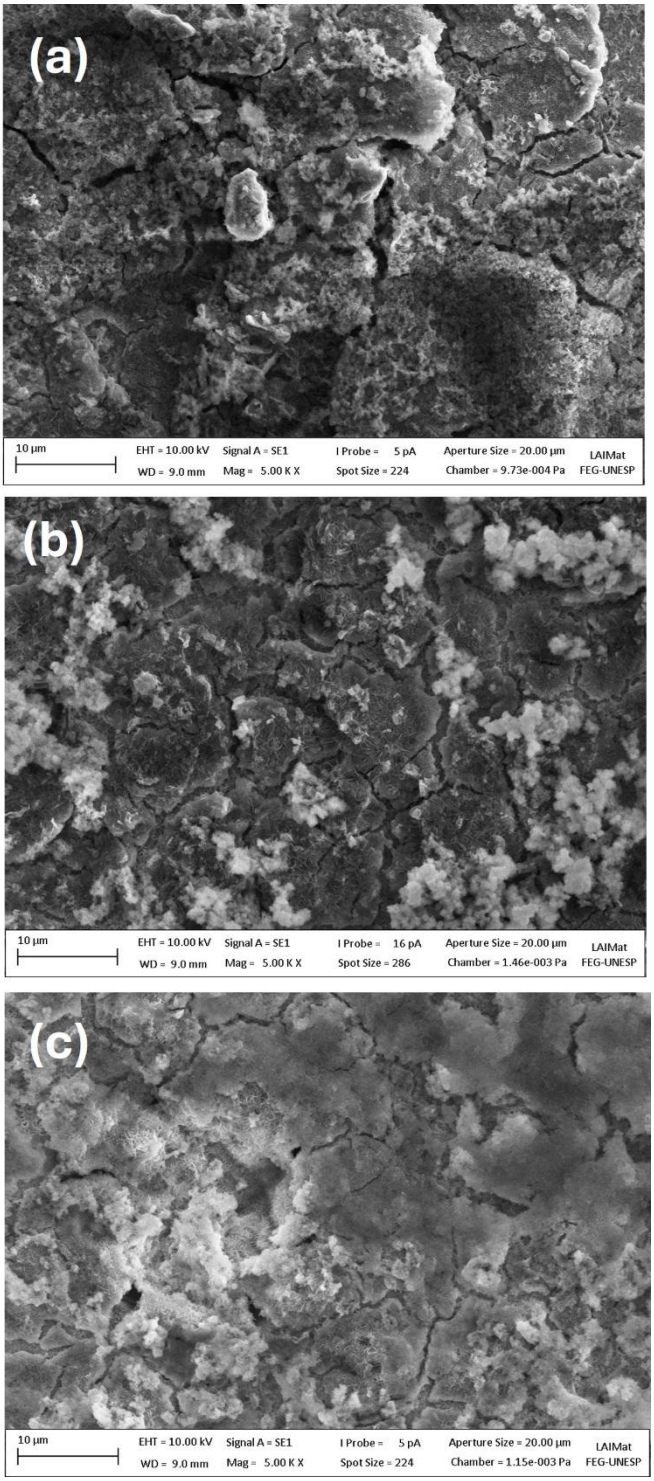
Fonte: Autora.

Além disso, observa-se que, na Figura 8a, correspondente ao tempo de 3 minutos, o revestimento apresenta uma uniformidade ligeiramente superior em relação à Figura 8b, obtida após 5 minutos de tratamento. A principal diferença entre as condições é o tempo de processamento, o que sugere que o tempo mais curto (3 minutos) foi mais eficiente para a formação de uma camada contínua e homogênea. Na condição de 5 minutos, nota-se a presença de uma região sem revestimento, o que pode indicar degradação local da camada previamente formada, possivelmente causada pela ação prolongada das descargas de plasma.

Para comparação, a Figura 9 apresenta a morfologia superficial das amostras submetidas ao tratamento por PEO, utilizando frequência de 250 Hz,

ciclo de trabalho de 60% e tensão de 400 V, para três diferentes tempos de processamento: 3 minutos, 5 minutos e 10 minutos.

Figura 9 – Micrografias de MEV da superfície da amostra tratada por PEO com frequência de 250 Hz, ciclo de trabalho de 60% e tensão de 400 V, para três tempos de processamento: (a) 3 minutos, (b) 5 minutos e (c) 10 minutos.

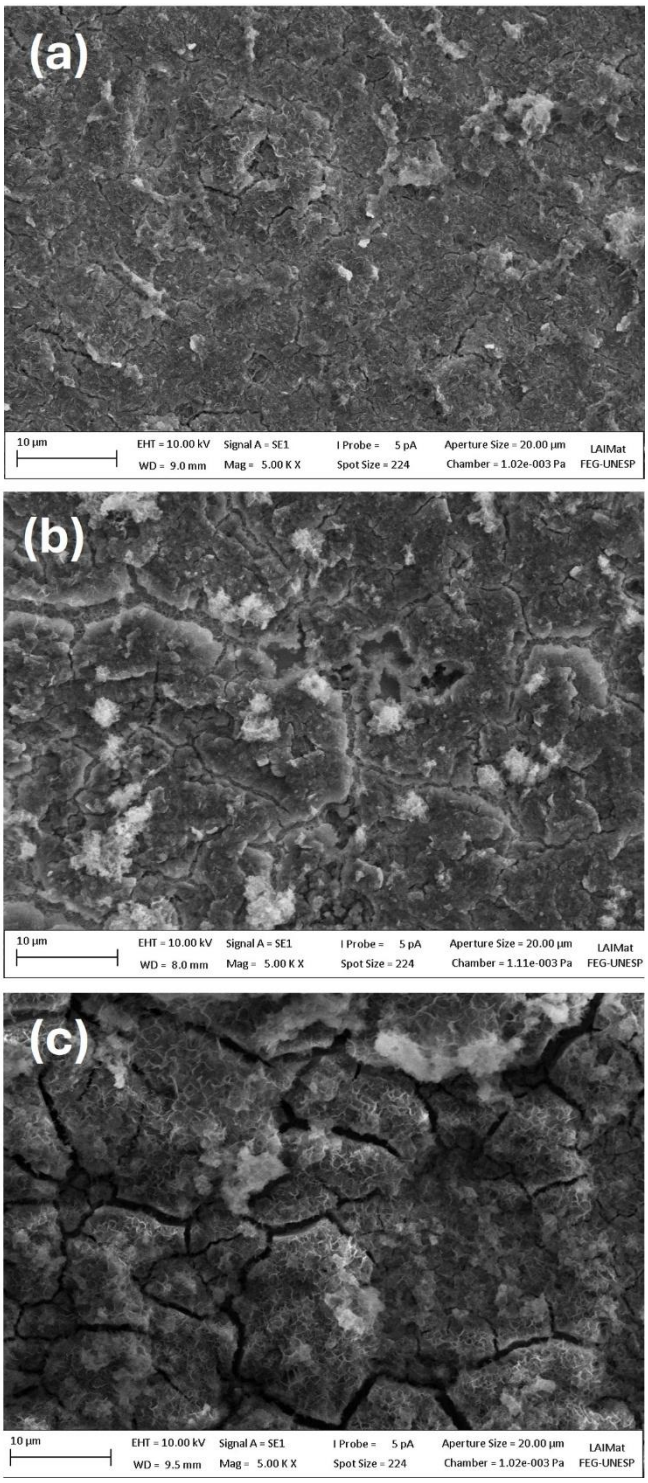


Fonte: Autora.

Nas três condições analisadas, observa-se a ausência de poros bem definidos ao longo da superfície, diferentemente do que foi verificado nas amostras tratadas nas condições apresentadas na Figura 8. As imagens revelam a formação de uma camada com indícios de início de craquelamento, além da presença de regiões com diferentes profundidades e texturas. Esses resultados sugerem que o aumento da tensão, aliado à elevação do tempo de processamento, pode ter intensificado as descargas de plasma, promovendo maior espessamento da camada, porém com o surgimento de tensões internas que resultaram em descontinuidades estruturais, como trincas superficiais e perda de uniformidade (Li et al.2018) (Chu et al. 2020).

A Figura 10 apresenta a morfologia superficial das amostras tratadas por PEO, com frequência de 250 Hz, ciclo de trabalho de 60% e tensão de 500 V, para três tempos (a) 3 minutos, (b) 5 minutos e (c) 10 minutos.

Figura 10 – Micrografias de MEV da superfície da amostra tratada por PEO com frequência de 250 Hz, ciclo de trabalho de 60% e tensão de 500 V, para três tempos de processamento: (a) 3 minutos, (b) 5 minutos e (10) minutos.



Fonte: Autora.

Nos testes realizados com aplicação de tensão de 500 V, em todos os tempos considerados, observa-se a ausência de crateras características do processo de PEO, dando lugar a superfícies com morfologia irregular, marcadas pela presença de falhas, trincas e evidências de craquelamento da camada formada. Esses efeitos se tornam mais pronunciados com o aumento do tempo

de tratamento, indicando possível instabilidade do revestimento sob tensão elevada. A ausência de crateras ou micro poros pode estar associada à formação de uma camada mais espessa e compacta, porém mais frágil, enquanto o craquelamento pode ser resultado da concentração de tensões térmicas e mecânicas acumuladas durante o processo, favorecendo a nucleação de trincas e descontinuidades estruturais (Chu et al.2020) (da Silva et al. 2024).

De modo geral, observou-se que, para os tratamentos realizados com o presente eletrólito, em tempos superiores (5 e 10 minutos), as camadas formadas apresentaram trincas superficiais. Esse comportamento indica uma possível instabilidade do revestimento em tempos prolongados, possivelmente associada ao acúmulo de tensões térmicas e à degradação local da camada formada.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a técnica de Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) pode ser aplicada de forma viável para a modificação de superfície da liga Fe-35Mn. A utilização de um eletrólito convencionalmente empregado em ligas de titânio permitiu, por meio da técnica, a formação de um revestimento modificado sobre o substrato, cujas características variaram conforme as condições de processamento. Entre os parâmetros testados, o tratamento a 300 V durante 3 minutos mostrou-se mais promissor.

Esses resultados reforçam a possibilidade de utilização da técnica para o desenvolvimento de revestimentos funcionais em ligas à base de ferro, abrindo perspectivas para futuras investigações com diferentes eletrólitos e parâmetros de processo, bem como para análises eletroquímicas para correlacionar o tratamento superficial com a resistência à corrosão em meio fisiológico, além de ensaios *in vitro* e *in vivo* para confirmar a biocompatibilidade e o controle da degradação do material em ambiente biológico.

6. ORIENTAÇÕES

Durante o período de vigência do pós-doutorado, foram realizadas atividades de orientação e coorientação de alunos em diferentes níveis de formação acadêmica, contribuindo para o desenvolvimento de projetos relacionados à linha de pesquisa deste trabalho.

- Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC)
  Orientação do aluno Caio Pascotti Valem, no projeto intitulado " Avaliação da resistência ao desgaste e à corrosão da liga biodegradável Fe-35Mn", desenvolvido no ano de 2024.
  Situação: Concluído.

- Iniciação Científica: Orientação das alunas Kananda dos Santos Rodrigues, Maria Gabriela Ligabo Dourado e Larissa Ying Zhao, no projeto intitulado "Aplicação da técnica de oxidação eletrolítica a plasma em ligas metálicas a base de ferro", iniciado em maio de 2025.
  Situação: Em andamento.

- Mestrado: Coorientação do aluno Caio Pasotti Valem, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, no projeto "Produção sustentável de pós metálicos biodegradáveis para manufatura aditiva via Moagem de Alta Energia com Bolas (HEBM) a partir de cavacos de usinagem", iniciado em junho de 2025.
  Situação: Em andamento.

7. DISCIPLINAS MINISTRADAS COM A RESPECTIVA CARGA HORÁRIA E/OU A REALIZAÇÃO DE ATIVIDADES DE EXTENSÃO.

- Disciplina ministrada: Propriedades mecânicas dos Materiais
  Nível: Graduação
  Curso: Engenharia mecânica
  Unidade: Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – Unesp
  Carga horária: 20 horas
  Semestre: 1º semestre de 2025
  Modalidade: presencial

8. LISTA DE PUBLICAÇÕES

DA SILVA, KEROLENE BARBOZA; CAROBOLANTE, JOÃO PEDRO AQUILES; NAKAZATO, ROBERTO ZENHEI; CAPORALLI FILHO, ANGELO; ROSIFINI ALVES, ANA PAULA. Influence of a Novel Thermomechanical Processing Route on the Structural, Mechanical, and Corrosion Properties of a Biodegradable Fe-35Mn Alloy. Metals, v. 15, p. 462, 2025.

BEJARANO, EDWIN G. M.; CAPELLATO, PATRÍCIA; NAKAZATO, ROBERTO Z.; **SILVA, KEROLENE B. DA**; CAROBOLANTE, JOÃO P. A.; CAPELLATO, THIERRE; MELO, MIRIAN DE L. N. M.; ALVES, ANA PAULA R.; SACHS, DANIELA. Evaluation of corrosion resistance and biocompatibility test of Ti10Mo8Nb alloy for biomedical applications. RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT, v. 14, p. e1614548744, 2025.

REFERÊNCIAS

CHENG, J. et al. Comparative in vitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 619-627, 2013.

CHU, Y.; XU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, F. Influence of Applied Voltage on Surface Morphology and Wettability of Biological Coatings on Ti6Al-4V by Micro-Arc Oxidation Treatment. *Mater. Res.* **2020**, *23* (1), e20200002.

CONTI, M. C. et al. Influence of cold rolling on in vitro cytotoxicity and electrochemical behaviour of an Fe-Mn-C biodegradable alloy in physiological solutions. **Heliyon**, v. 4, n. 11, p. e00926, 2018.

CLYNE, T. W; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. International materials reviews, Reino Unido, v. 64, n. 3, p. 127-162, abr. 2018. DOI: 10.1080/09506608.2018.1466492. Disponível em: https://www.tandfonline.com/loi/yimr20. Acesso em: 20 out. 2020

DARGUSCH, M. S. et al. Exploring the role of manganese on the microstructure, mechanical properties, biodegradability, and biocompatibility of porous iron-based scaffolds. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 5, n. 4, p. 1686-1702, 2019.

DEHESTANI, M. et al. Effects of microstructure and heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of powder metallurgy derived Fe–30Mn alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 703, p. 214-226, 2017.

DEHGHAN-MANSHADI, A.; STJOHN, D. H.; DARGUSCH, M. S. Tensile Properties and Fracture Behaviour of Biodegradable Iron–Manganese Scaffolds Produced by Powder Sintering. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1572, 2019.

DA SILVA, Aline CN et al. Production of Porous ZrO2–TiO2 Ceramic Coatings on the Biomedical Ti-6Al-4V Alloy via AC PEO Treatment and Their Effects on the Corrosion Behavior in 0.9% NaCl. **Coatings**, v. 14, n. 7, p. 866, 2024.

DONG, H. et a. Surface engineering of light alloys. Woodhead Publishing Limited, 2010

ELIAZ, N. Corrosion of metallic biomaterials: a review. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 407, 2019.

GOREJOVÁ, R. et al. Recent advancements in Fe-based biodegradable materials for bone repair. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 1913-1947, 2019.

HAN, H. et al. Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals. **Materials Today**, v. 23, p. 57-71, 2019.

HE, J. et al. Advances in Fe-based biodegradable metallic materials. **RSC Advances**, v. 6, n. 114, p. 112819-112838, 2016.

HERMAWAN, H. et al. Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: degradation and cell viability studies. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1852-1860, 2010.

HERMAWAN, H. et al. Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: degradation and cell viability studies. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1852-1860, 2010.

HERMAWAN, H. et al. Degradation behaviour of metallic biomaterials for degradable stents. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, p. 113-118.
2008.

HU, T. et al. Biodegradable stents for coronary artery disease treatment: Recent advances and future perspectives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 91, p. 163-178, 2018.

LI, H.; ZHENG, Y.; QIN, L. Progress of biodegradable metals. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 5, p. 414-422, 2014.

LI, Z.; JIANG, B.; XU, Q.; JIA, D.; CAI, D.; WANG, Y. A Re-Understanding of the Breakdown Theory from the Study of the Plasma Electrolytic Oxidation of a Carbon Steel—A Non-Valve Metal. *Electrochim. Acta* **2018**, *284*, 681–695.

MOSTAED, E. et al. Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications. **Biomatter**, v. 4, n. 1, p. e28283, 2014.

PEREIRA, B.L. et al. Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation. Elsevier, v. 77, p.1235–1241, agosto de 2017. Disponível em: 10.1016/j.msec.2016.10.073. Acesso em: 3 set. 2019.

SOUZA, G. B. de. Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná, 2010.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 77, p. 1-34, 2014.