

JASMINE KEISE DE OLIVEIRA SILVA

Modificação da superfície da liga Fe-35Mn empregando oxidação anódica

Jasmine Keise de Oliveira Silva

Modificação da superfície da liga Fe-35Mn empregando oxidação anódica

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. Ana Paula Rosifini
Alves Claro

Coorientador (a): Kerolene Barboza da Silva

S586m Silva, Jasmine Keise de Oliveira
Modificação da superfície da liga Fe-35Mn empregando oxidação anódica /
Jasmine Keise de Oliveira Silva. – Guaratinguetá, 2023.
45 f : il.
Bibliografia: f. 43-45

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual
Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.
Orientador: Prof^º. Dr^ª. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coorientador: Me. Kerolene Barboza da Silva

1. Ligas de ferro 2. Oxidação. 3. Nanotubos I. Título.

CDU 669.168

Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária CRB-8: 9203

JASMINE KEISE DE OLIVEIRA SILVA

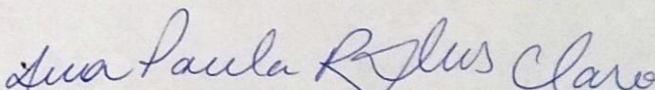
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

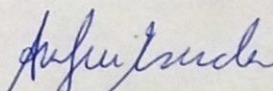


Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza
Coordenador

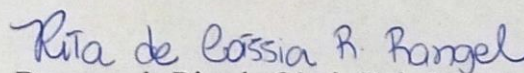
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. Ana Lúcia do Amaral Escada
UNESP-FEG



Doutoranda Rita de Cássia Reis Rangel
UNESP-FEG

JASMINE KEISE DE OLIVEIRA SILVA

NASCIMENTO	28.04.1998 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Claudio Henrique da Silva Lucia Helena de Oliveira Silva
2018/2023	Curso de Graduação Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - UNESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a *Deus* primeiramente pelo dom da vida, pela minha família e amigos, por ter me proporcionado esta oportunidade de realizar o curso e por ter me sustentado até aqui.

Agradeço à minha orientadora, *Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro* que sempre me incentivou e apoiou. Sua orientação, dedicação e auxílio, foram fundamentais para realizar este estudo;

aos meus pais *Claudio Henrique da Silva e Lucia Helena de Oliveira Silva*, e ao meu irmão *Israel Henrique de Oliveira Silva* por todo amor, orações e apoio, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus sonhos;

aos meus amigos de graduação *Henrique Moreira Lopes, Elizabeth de Faria Pereira e Julia da Silva Fernandes* pelo carinho, paciência e companheirismo durante o curso. E ao *Lucas Alexandre dos Santos Silva* por sempre me ajudar orando e me ouvir sempre.

à minha co-orientadora *Dr^a. Kerolene Barboza Silva* pela paciência e aprendizado;

aos amigos do Grupo de Biomateriais *Ana Lucia do Amaral Escada, Rita Reis Rangel, e João Pedro Colaborante* pela orientação e ajuda;

ao Departamento de Materiais e Tecnologia - UNESP/FEG, especialmente aos técnicos, pela dedicação e colaboração na realização das etapas deste trabalho;

ao *Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein* pela colaboração na microscopia eletrônica de varredura;

ao *Prof. Dr. João Paulo Barros Machado* do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais pela colaboração nas caracterizações e auxílio na discussão dos resultados;

à Fapesp pela bolsa de iniciação científica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – Linha de Fomento: Iniciação Científica – Processo 2021/11562-6.

“Com sabedoria se constrói a casa, e com entendimento se consolida. Pelo conhecimento os seus cômodos se enchem do que é precioso e agradável.”

Provérbios 24:3-4

RESUMO

Os metais biodegradáveis são uma nova alternativa para materiais implantáveis cujas funções no corpo são temporárias. As ligas à base de ferro apresentam elevada resistência mecânica e elevada ductilidade tornando viável o seu emprego na fabricação de stents, por exemplo, porém apresentam uma taxa de degradação muito lenta. Para melhorar a taxa de degradação e suas propriedades mecânicas é necessário considerar três fatores: adição de elementos de liga ao ferro, como o manganês que proporciona um aumento da resistência mecânica e da taxa de degradação, o processamento e a modificação de superfície como crescimento de nanoestruturas de óxido de ferro. O objetivo principal desta pesquisa consiste na obtenção de nanotubos, na superfície da liga Fe-35Mn a partir da oxidação anódica, visando assim melhores propriedades de superfície e consequentemente melhor resposta biológica e de degradabilidade. Buscando a padronização dos parâmetros de anodização da liga Fe35Mn, empregou-se inicialmente os parâmetros definidos para o ferro puro (grupo controle) e posteriormente variou-se o teor de água na composição do eletrólito, tensão e tempo. A morfologia das estruturas formadas após oxidação anódica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise das fases cristalinas formadas foi realizada por difração de raios X (DRX) e a molhabilidade das superfícies foi avaliada a partir do ângulo de contato. Os parâmetros de anodização do ferro puro não se aplicam a liga Fe35Mn, no entanto mesmo variando-se o teor de água do eletrólito, o potencial e o tempo não foi possível obter a formação de uma estrutura nanotubular. Obteve-se predominância de fase austenita para as amostras de liga Fe35Mn e embora não tenha formado nanotubos para nenhuma das condições adotadas, as superfícies das amostras apresentaram caráter hidrofílico.

PALAVRAS-CHAVE: Liga Fe-35Mn. Oxidação anódica. Nanotubos.

ABSTRACT

Biodegradable metals are a new alternative for implantable materials whose functions in the body are temporary. Iron-based alloys present high mechanical resistance and high ductility making their use feasible in the manufacture of stents, for example, but they present a very slow degradation rate. To improve the degradation rate and their mechanical properties it is necessary to consider three factors: addition of alloying elements to the iron, such as manganese, which provides an increase in mechanical strength and degradation rate, processing, and surface modification such as the growth of iron oxide nanostructures. The main objective of this research is to obtain nanotubes on the surface of Fe-35Mn alloy by anodic oxidation, aiming at better surface properties and consequently better biological response and degradability. In an attempt to standardize the Fe35Mn alloy anodization parameters, the parameters defined for pure iron (control group) were used initially, and then the water content in the electrolyte composition, voltage and time were varied. The morphology of the structures formed after anodic oxidation was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), the analysis of the crystalline phases formed was carried out by X-ray diffraction (XRD) and the wettability of the surfaces was evaluated from the contact angle. The anodizing parameters of pure iron do not apply to Fe35Mn alloy, however, even varying the electrolyte water content, voltage and time, it was not possible to obtain the formation of a nanotube structure. The austenite phase predominance was obtained for the Fe35Mn alloy samples and although no nanotubes were formed for any of the conditions adopted, the surfaces of the samples presented hydrophilic character.

KEYWORDS: Fe-35Mn alloy. Anodic oxidation. Nanotubes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Formação de nanotubos após anodização do ferro em solução de etilenoglicol + 3% H ₂ O + 0,1M NH ₄ F, a um potencial de 40 V por 15 min. A superfície da amostra foi eletropolidada com ácido sulfúrico (0,5 mol/L 6V) antes da anodização.	19
Figura 2 - Crescimento de nanotubos na superfície do ferro puro.	20
Figura 3 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em diferentes concentrações de H ₂ O de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, (d) 5% e (e) 10% em peso em etilenoglicol + 0,5% NH ₄ F por 300 s a 60°C sob um potencial de 50 V.	21
Figura 4 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em diferentes concentrações de NH ₄ F de (a) 0,25%, (b) 0,5%, (c) 1% e (d) 2% em peso em etilenoglicol + 3% H ₂ O por 300 s a 60°C sob um potencial de 50 V.	22
Figura 5 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em etilenoglicol + 0,5% NH ₄ F + 3% H ₂ O por 300 s a 60°C aplicando diferentes potenciais de anodização (a) 10 V, (b) 30 V, (c) 50 V, (d) 70 V e (e) 90 V.	23
Figura 6 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em etilenoglicol + 0,1M NH ₄ F + 1M H ₂ O sob um potencial de 40V por (a) 60, (b) 90 e (c) 120 min.	24
Figura 7 - DRX amostras de ferro puro antes e depois do tratamento térmico de calcinação.	25
Figura 8 - Fluxograma da metodologia empregada.	26
Figura 9 - Sequência dos equipamentos a ser empregados no preparo da liga: (a) forno a arco voltaico (fusão); (b) forno tubular (tratamento térmico) e (c) forja rotativa.	27
Figura 10 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica usada durante a oxidação anódica.	28
Figura 11 - Forno tipo mufla que será utilizado na calcinação.	30
Figura 12 - (a) Microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS15/LAIMat (b) TESCAN MIRA 3/LABAS.	31
Figura 13 - Goniômetro automatizado DSA 100S-Krüss.	31
Figura 14 - Difratorômetro de raio X.	32
Figura 15 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do grupo controle após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH ₄ F e 3% em volume de água (a) sem calcinação e calcinadas a (b) 350°C e (c) 400°C.	33
Figura 16 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH ₄ F e 3% em volume de água a diferentes valores de potencial 20, 30, 40 e 50 V por 30 min e 100 rpm.	35

Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH_4F e 3% em volume de água a diferentes valores de potencial 5, 10, e 50 V por 15 e 30 min.	36
Figura 18 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em três diferentes eletrólitos (a) ET + 2% H_2O + 0,3% NH_4F (b) ET + 5% H_2O + 0,3% NH_4F e (c) ET + 10% H_2O + 0,5% NH_4F	38
Figura 19 - Difratoograma de raios X das amostras do grupo controle anodizadas e calcinadas.	39
Figura 20 - Difratoograma de raios X das amostras de liga Fe35Mn.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas das ligas SS316L, Mg WE43 e Ferro puro para <i>stents</i> ...	13
Tabela 2- Propriedades mecânicas das ligas SS316L e Fe35Mn para <i>stents</i>	14
Tabela 3- Parâmetros empregados para crescimento de nanotubos na superfície das amostras de liga Fe35Mn.....	29
Tabela 4- Eletrólitos empregados para crescimento de nanotubos na superfície das amostras de liga Fe35Mn.....	30
Tabela 5 - Diâmetro interno das nanoestruturas após oxidação anódica e tratamento térmico de calcinação das amostras de ferro puro.....	34
Tabela 6 - Valores de ângulo de contato das amostras de ferro puro.....	40
Tabela 7 - Valores de ângulo de contato das amostras de liga Fe35Mn.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA	17
3.2. TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	18
3.2.1. Oxidação anódica	18
3.2.1.1. Eletrólito	20
3.2.1.2. Potencial de anodização	22
3.2.1.3. Tempo de anodização	23
3.2.1.4. Velocidade de agitação	24
3.2.1.5. Tratamento térmico de calcinação	24
4. METODOLOGIA	26
4.1. PROCESSAMENTO E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	26
4.2. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE	27
4.2.1. Oxidação anódica	27
4.2.2. Tratamento térmico de calcinação	30
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	30
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.3.2. Ângulo de Contato	31
4.3.3. Análise de Difração de Raios-X	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
6. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

O modelo tradicional que envolve o emprego de materiais metálicos em aplicações biomédicas, por exemplo, as ligas de titânio, ligas de cromo cobalto e aço inoxidável além das propriedades mecânicas e boa biocompatibilidade é a elevada resistência à corrosão que esses materiais devem exibir dentro do corpo. No entanto, os metais biodegradáveis, como as ligas a base de magnésio e as ligas à base de ferro quebraram esse paradigma sendo uma nova alternativa para materiais implantáveis. Eles são metais que corroem gradualmente, *in vivo*, dissolvendo completamente após a cicatrização do tecido sem nenhum resíduo, podendo ser metabolizados pelo corpo humano, com taxas de degradação adequadas. Eles podem ser usados na fabricação de implantes cujas funções no corpo são temporárias, como placas de fixação, parafusos e *stents*. Quando materiais bioinertes são usados em placas de fixação, uma segunda cirurgia para retirada é frequentemente necessária após a cicatrização óssea, por outro lado, o emprego dos metais biodegradáveis elimina a realização de uma nova cirurgia uma vez que se degradam e são substituídos pelo novo osso formado (VOJTÌCH et al., 2015).

Dentre os metais biodegradáveis, vem sendo estudado as ligas de magnésio e de ferro para a fabricação de *stents*, visto que ambos os metais apresentam desempenhos biológicos apropriados. No entanto as ligas de magnésio possuem taxas de degradação muito rápidas enquanto que o ferro puro apresenta taxa de degradação lenta (GONG et al., 2015).

O ferro apresenta propriedades mecânicas mais próximas ao do aço inoxidável SS316L, do que as ligas à base de magnésio (Tabela 1). Ademais é possível obter propriedades melhores através de modificações microestruturais e superficiais, podendo atingir uma resistência de até 1450 Mpa e uma alta ductilidade de até 80% de alongamento (HERMAWAN; DUBÉ; MANTOVANI, 2010).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas das ligas SS316L, Mg WE43 e Ferro puro para *stents*

Liga	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência à tração máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
SS316L	190	490	40
Mg WE43	150	250	4
Ferro puro	150	210	40

Fonte: Adaptado de Hermawan; Dubé; Mantovani (2010).

As ligas Fe-Mn se destacam devido à combinação de propriedades mecânicas, de corrosão

e magnéticas que possibilita sua aplicação em dispositivos bioabsorvíveis. Estudos reportados por Hermawn et al. (2010) mostraram que a liga Fe35Mn obtida por metalurgia do pó apresenta propriedades mecânicas comparáveis ao aço SS316L, liga muito utilizada em dispositivos médicos (Tabela 2).

Tabela 2- Propriedades mecânicas das ligas SS316L e Fe35Mn para *stents*.

Liga	σ_{LRT} (MPa)	σ_{LRT} (MPa)	e_{max} (%)	N	HRA
SS316L	580 ± 2	250 ± 2	56 ± 2	$0,37 \pm 0,02$	36 ± 2
Fe35Mn	550 ± 8	235 ± 8	31 ± 5	$0,30 \pm 0,05$	38 ± 2

Fonte: Adaptado de Hermawn et al. (2010).

Através da modificação de superfície do material é possível obter um equilíbrio entre o desempenho biomecânico e biofunção, produzindo estruturas porosas na superfície do implante. É possível alcançar propriedades de osteoindução, biocompatibilidade e biodegradabilidade a partir da produção de nanoestruturas na superfície do material, possibilitando melhor interação do implante com as células (CHEN; THOUAS, 2015; KROPF; LI et al., 2020).

A oxidação anódica é uma técnica eletroquímica bem estabelecida para a obtenção de superfícies nanoestruturadas em metais. Este mecanismo permite a formação de uma camada de óxido sobre o substrato, visto que compreende a adsorção do oxigênio da solução eletrolítica no metal. Como resultado pode-se obter a formação de nanoporos à nanotubos ordenados à depender da composição do material, eletrólito, potencial e outros parâmetros (WANG et al., 2014).

A modificação de superfície a partir da oxidação anódica pode ser usada para funcionalizar os materiais biodegradáveis à base de ferro, através da fabricação de nanoestruturas na superfície anodizada. Arranjos nanotubulares de óxido de ferro foram obtidos em estudos recentes realizados por Rangel (2021) após definir os parâmetros ideais de anodização para o ferro puro. No entanto, o emprego da oxidação anódica na superfície da liga Fe35Mn ainda não foi investigado.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal desse trabalho consiste na modificação da superfície da liga Fe-35Mn a partir do crescimento de nanoestruturas usando oxidação anódica, aplicando técnicas e parâmetros anteriormente estabelecidos pelo grupo de biomateriais do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP, visando aplicações biomédicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Processamento da liga Fe-35Mn;
- Definição dos parâmetros de anodização para o crescimento de nanotubos na superfície da liga Fe-35Mn;
- Caracterização da superfície após oxidação anódica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A maioria dos implantes metálicos é projetada considerando que o dispositivo permanecerá no corpo por toda a vida do paciente ou até que a vida útil do dispositivo chegue ao fim e necessite de uma cirurgia para sua remoção. Entretanto, existem algumas situações clínicas específicas, como fratura óssea e bloqueio de vasos, que necessitam apenas de suporte temporário durante o processo de cicatrização do tecido e a utilização de um dispositivo biodegradável seria favorável. Os materiais biodegradáveis corroem gradualmente in vivo. Os produtos desta degradação não são tóxicos, podendo ser metabolizados ou assimilados por células ou tecido, e após cumprirem sua função no corpo, se dissolvem completamente e são eliminados pelo metabolismo do paciente (VOJTĚCH et al., 2015; WITTE, 2020).

Os metais biodegradáveis podem ser usados quando os tecidos de suporte de carga são acidentalmente ou cirurgicamente feridos e sua cura completa é realizada por dispositivos implantáveis auxiliares, que fornecem suporte mecânico até que processo de cicatrização do tecido seja concluído. Nestes casos os metais biodegradáveis são vantajosos devido à sua força específica (força/densidade), que permite que os implantes metálicos biodegradáveis finos e de baixo volume tenham uma maior resistência em comparação aos polímeros biodegradáveis alternativos (por exemplo, ácido polilático - PLA), que apresentam menor resistência mecânica e dureza. Portanto, essas propriedades mecânicas dos metais biodegradáveis são viáveis, por exemplo, para minimizar a espessura da haste para *stents* cardiovasculares ou para parafusos de fixação de baixo volume em ossos pequenos (WITTE, 2020).

De acordo com a ciência dos materiais, pode-se dividir os metais biodegradáveis em três tipos:

- BM-PM (Biodegradable metals – Pure Metal) - inclui os metais formados por apenas um elemento metálico, com níveis de pureza mais baixos do que os limites de tolerância comercial. As taxas de corrosão de metais biodegradáveis nesta categoria são governadas principalmente pelos traços de impurezas incluídas.
- BM-BA (Biodegradable Metals- biodegradable alloys) – consiste nos metais biodegradáveis com várias microestruturas e com um ou mais elementos de liga e suas quantidades devem ser controladas sem causar efeitos adversos patológicos e toxicológicos. Esta categoria inclui também os metais vítreos e metais monocristalinos.
- BM – MC (Biodegradable Metals - Matrix Composites) – esta categoria requer que todos os componentes dentro dos compósitos sejam biodegradáveis sendo que o maior componente deve ser um metal biodegradável (ZHENG et al., 2014).

Portanto, uma questão importante ao considerar o uso de um metal biodegradável em um dispositivo médico é a escolha do elemento que será usado como metal base. Este componente deve ser selecionado de acordo com uma perspectiva toxicológica, ou seja, não deve apresentar nenhuma resposta adversa ao organismo, e deve demonstrar taxas e modos de degradação adequados ao corpo humano.

Hermawan et al. (2010) reportaram que as ligas Fe-Mn obtidas por metalurgia do pó apresentam propriedades mecânicas similares ao aço inoxidável 316 L e exibem taxa de degradação superior ao ferro puro, a qual pode ser ajustável a partir da concentração de Mn. A liga Fe35Mn exibiu a melhor taxa de degradação, no entanto, inferior às ligas de magnésio e considerada muito lenta para aplicações de implantes temporários, o que levou ao estudo das ligas Fe-Mn com adição de outros elementos de liga como paládio (KRAUS et al, 2014). No entanto, alcançar elevada taxa de degradação para ligas Fe-Mn ainda é um grande desafio sendo um limitante no emprego dessas ligas biodegradáveis em aplicações biomédicas. Dessa forma, além da adição de elementos de liga, o processamento e a modificação da superfície podem ser usados para aumentar a biocompatibilidade e degradabilidade desses metais.

3.1. ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

O desenvolvimento de ligas biodegradáveis envolve basicamente dois tipos de sistemas: ligas a base de magnésio (magnésio puro, ligas a base de Mg-Ca, ligas a base de Mg-Zn) e ligas a base de ferro (ferro puro, Fe-Mn, Fe-W). Estudos realizados por Peuster et al. (2001) avaliaram a taxa de degradação de *stents* de ferro puro, apesar de apresentarem propriedades melhores que as ligas à base de magnésio, a principal desvantagem é a baixa taxa de degradação. Logo, a taxa de corrosão ideal para os metais biodegradáveis está entre o magnésio e o ferro. Os elementos Ga, Ta, Cr, Zn, Nb, V, Mn, Zr, Ti, Al e Be, possuem potencial de corrosão entre magnésio e ferro (CHENG et al., 2013; HERMAWN et al, 2008).

As ligas à base de ferro possuem elevada resistência mecânica (superior a 1400 MPa) e elevada ductilidade (acima de 80% de deformação) tornando viável o seu emprego na fabricação de *stents*, já que sua elevada resistência mecânica permite o uso de suportes mais finos e a elevada deformação plástica auxilia a sua implantação (LI, ZHENG; QIN, 2014).

Uma das soluções encontradas para acelerar a corrosão destes implantes, mantendo sua resistência mecânica, é a partir da adição de elementos de liga, incluindo Mn, Pd, Pt, W, Sn, B, C, S e Si. As composições de ligas mais complexas que contenham metais nobres como Pd e Pt podem ser importantes, uma vez que em pequenas quantidades, estes metais geram fases

intermetálicas dispersas que induzem a corrosão microgalvânica, além de apresentam boas propriedades mecânicas e boa biocompatibilidade (FRANCIS et al., 2015).

Por outro lado, com base nas considerações microestruturais, de degradação, magnéticas e toxicológicas, os resultados da liga com manganês têm sido muito satisfatórios. O Mn reduz o potencial de eletrodo padrão (E_0) do ferro, e como o sistema Fe- Mn forma uma solução sólida, espera-se que o aumento do teor de Mn diminua o potencial padrão da liga. A adição de manganês pode transformar o ferro em ligas não magnéticas (elemento formador de austenita). Além disso, se apresenta como um oligoelemento essencial para muitas reações enzimáticas e em excesso, o manganês não é tóxico no sistema cardiovascular (SCHINHAMMER et al., 2010; WITTE, 2020; ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Estudos reportados por Hermawan et al. (2010), pioneiros em relatar a influência dos elemento de liga no comportamento de materiais biodegradáveis à base de ferro mostraram que ligas Fe-Mn fundidas, conteúdo entre 20 a 35% em peso de manganês são compostas principalmente de fase austenítica (γ) e para ligas com menor teor de manganês aparece também a fase martensítica (ϵ), fases estas que apresentam propriedades antiferromagnéticas (HERMAWAN; DUBÉ; MANTOVANI, 2010).

3.2. TRATAMENTOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Além da adição de elementos de liga, o comportamento de degradação e biocompatibilidade das ligas à base de ferro podem ser aprimorados através de tratamentos de modificação de superfície, produzindo estruturas porosas na superfície do material implantado. Propriedades como osteoindução, bioabsorção, biocompatibilidade e biodegradabilidade podem ser obtidas pela produção de nanoestruturas na superfície do material, proporcionando propriedades que forneçam uma melhor interação do implante com as células (KROPF; M, 2018).

3.2.1. Oxidação anódica

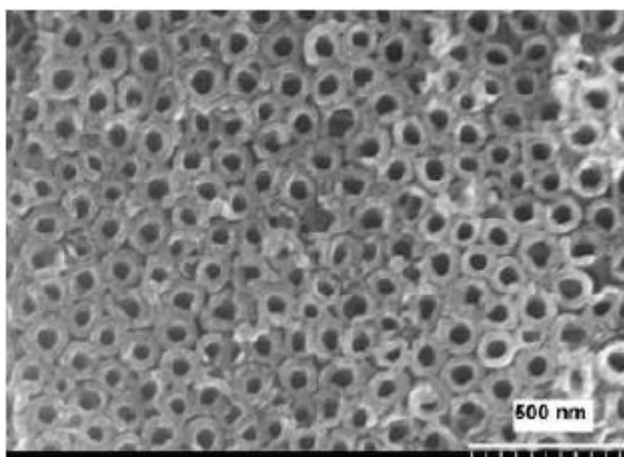
A oxidação anódica é uma técnica eletroquímica que envolve a adsorção do oxigênio da solução eletrolítica no metal, resultando em uma camada de óxido sobre o substrato, trata-se de um mecanismo bem estabelecido para a fabricação de superfícies nanoestruturadas em metais. Considerando a composição do material, potencial, eletrólito entre outros parâmetros, o resultado pode variar de formação de nanoporos a nanotubos ordenados (WANG et al., 2014).

Este tratamento eletroquímico pode ser usado para fabricar nanoestruturas na superfície anodizada, a fim de funcionalizar os materiais biodegradáveis a base de ferro. Esses arranjos

nanotubulares de óxido de ferro ainda não foram investigados como biomateriais. Sendo assim, para considerar a sua aplicação biomédica, é fundamental avaliar a influência das características nanoestruturadas no processo de degradação e biocompatibilidade do substrato de ferro (YANG et al., 2018).

Estudos realizados por Rangaraju et al. (2010) mostraram que estruturas nanoporosas foram obtidas a partir da adição de 1,5% de água, 0,1 M de NH_4F em Etilenoglicol, a um potencial de 60V. Ao aumentar a quantidade de água para 3% em volume a estrutura nanoporosa evoluiu para nanotubular após 15 min de anodização a um potencial de 40V (Figura 1), mostrando assim que o conteúdo de água desempenhou um papel importante na formação da nanoestrutura nanotubular.

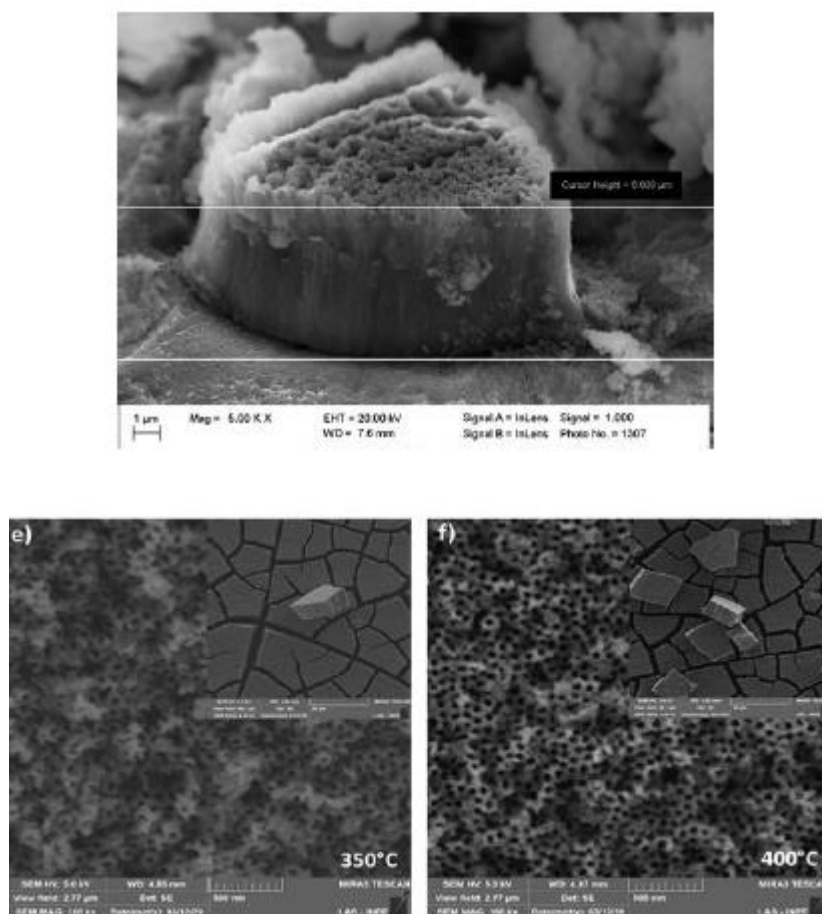
Figura 1 - Formação de nanotubos após anodização do ferro em solução de etilenoglicol + 3% H_2O + 0,1M NH_4F , a um potencial de 40 V por 15 min. A superfície da amostra foi eletropolidada com ácido sulfúrico (0,5 mol/L 6V) antes da anodização.



Fonte: Adaptado de Rangaraju et al. (2010).

Em estudos recentes, Rangel, (2021) avaliou os parâmetros ideais de oxidação anódica para ferro puro. Após a determinação dos parâmetros que possibilitaram o crescimento dos nanotubos na superfície, foi possível verificar a viabilidade do emprego da oxidação anódica na superfície do ferro resultando em melhor degradação do material. A oxidação anódica permite obter uma estrutura nanotubular de óxido de ferro sobre a amostra de ferro puro, a partir do eletrólito à base de etilenoglicol, 0,3% em massa de fluoreto de amônio e 3% em volume de água, aplicando-se um potencial de 50 V e agitação de 100 rpm durante o tempo de 30 min (RANGEL, 2021).

Figura 2 - Crescimento de nanotubos na superfície do ferro puro.



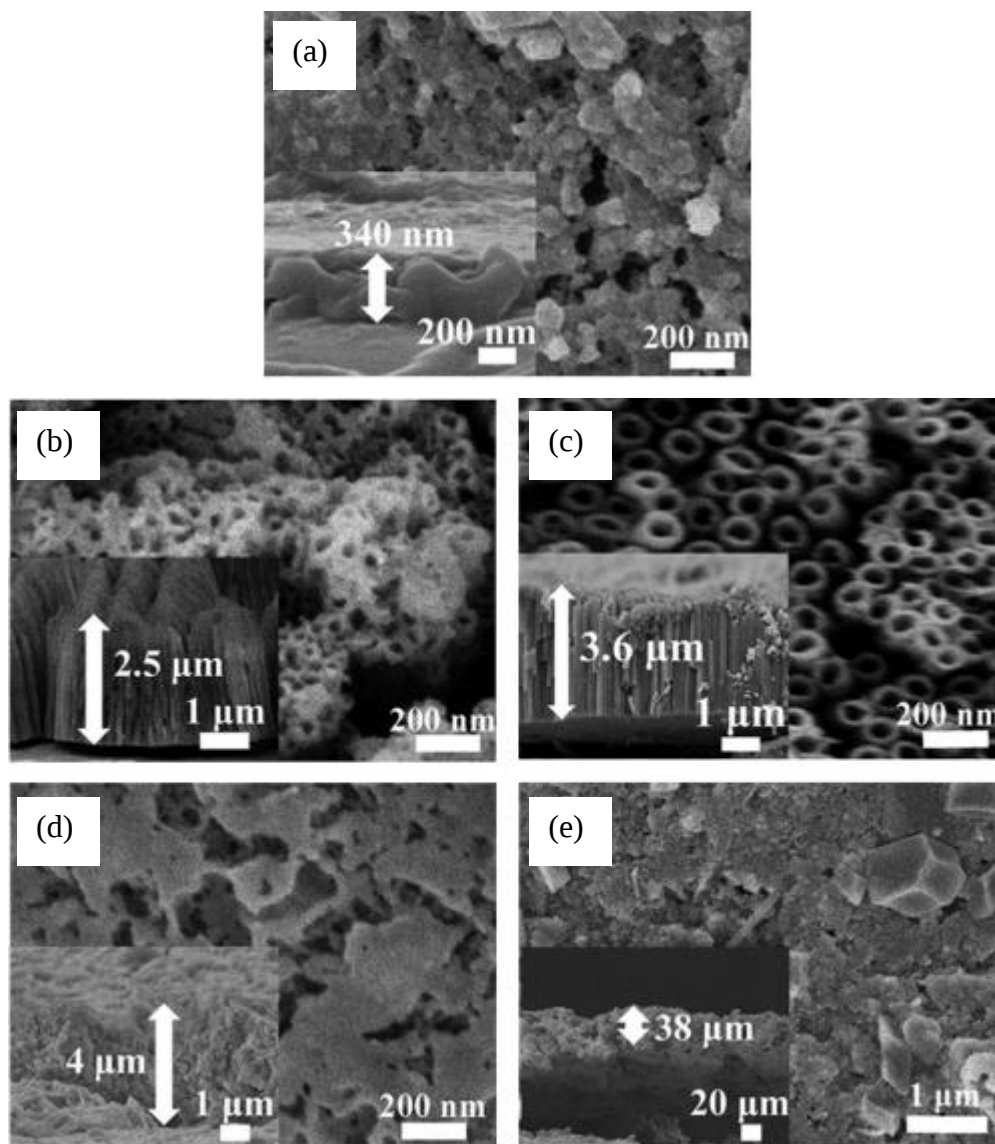
Fonte: Adaptado de Rangel, R. C. R., (2021).

3.2.1.1. Eletrólito

A formação das matrizes nanoestruturadas está diretamente associada à natureza do eletrólito e dependendo da composição podem ser produzidas diferentes intensidades de campo elétrico e variar a taxa de dissolução química da camada de óxido (INDIRA et al., 2015).

Estudos reportados por Xie et al., (2014) demonstraram que a concentração de água é determinante para o desenvolvimento de uma estrutura nanotubular. Foi realizada uma série de experimentos, variando-se o teor de água de 0 a 10% em volume em etilenoglicol e 0,5% em massa de fluoreto de amônio por 300 s a 60°C sob um potencial de 50 V. Os eletrólitos contendo 1 e 3% em vol de água apresentaram nanotubos de óxido de ferro, no entanto o teor de 3% em vol. de água se mostrou ideal para obter um equilíbrio entre a formação e dissolução da camada de óxido (Figura 3).

Figura 3 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em diferentes concentrações de H_2O de (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, (d) 5% e (e) 10% em peso em etilenoglicol + 0,5% NH_4F por 300 s a 60°C sob um potencial de 50 V.



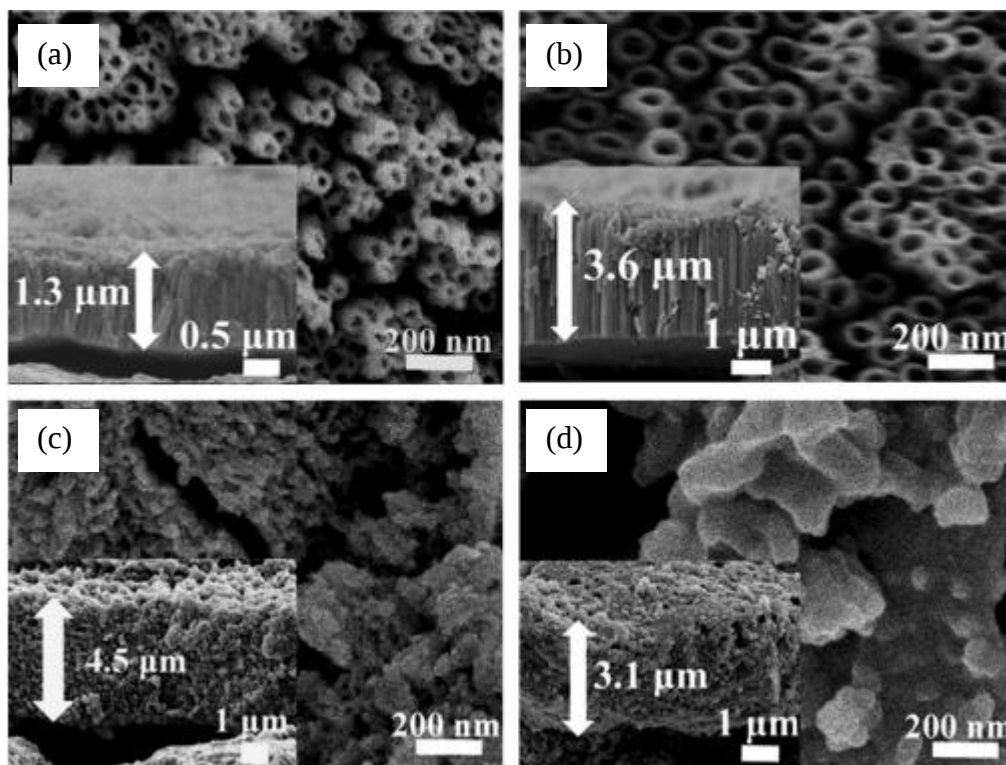
Fonte: Adaptado de Xie et al. (2014).

Além do volume de água, o teor de NH_4F no eletrólito, para a formação de nanoestruturas de óxido de ferro influencia na espessura da camada de óxido (YANG et al., 2018).

A influência do teor de NH_4F no eletrólito também foi avaliada por Xie et al., (2014) em que outra série de experimentos foi realizada variando a concentração de NH_4F de 0,25 a 2,0% em peso em etilenoglicol contendo 3,0% em vol. de água a 50V e 60°C (Figura 4). Foi possível observar um aumento da condutividade iônica dos eletrólitos, bem como um aumento na espessura da camada de óxido com o aumento da concentração de NH_4F . Ademais, verificou-se que a maior concentração de NH_4F leva a maior densidade de corrente, que além de

auxiliar no crescimento de nanotubos também acelera a dissolução das bocas dos tubos. Com 2% em peso de NH_4F o efeito da dissolução é maior e por isso a espessura da camada de óxido diminui (XIE et al., 2014).

Figura 4 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em diferentes concentrações de NH_4F de (a) 0,25%, (b) 0,5%, (c) 1% e (d) 2% em peso em etilenoglicol + 3% H_2O por 300 s a 60°C sob um potencial de 50 V.

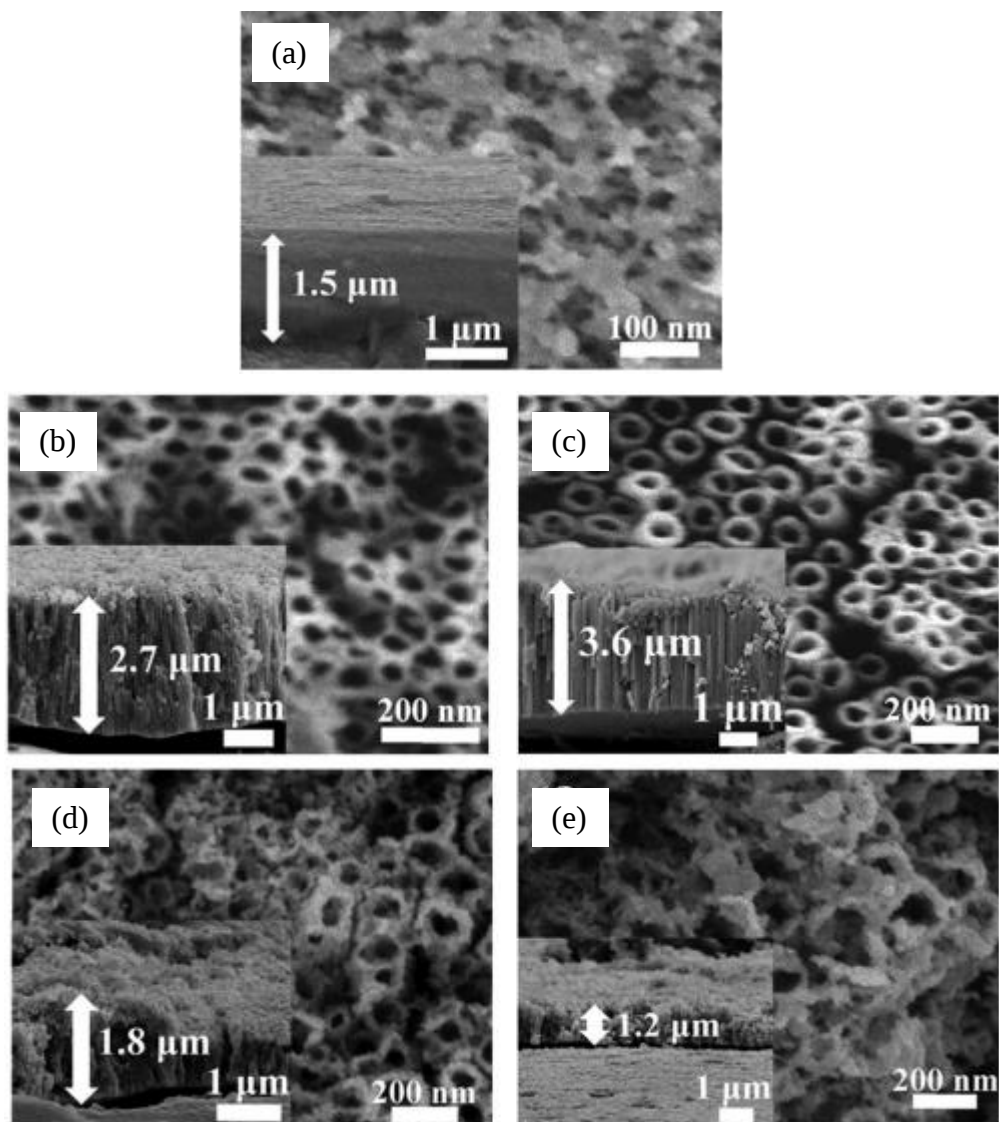


Fonte: Adaptado de Xie et al. (2014).

3.2.1.2. Potencial de anodização

Para avaliar a influência do potencial de anodização na morfologia das nanoestruturas de ferro anódico, foram realizados experimentos variando as tensões aplicadas em 10, 30, 50, 70 e 90 V em etilenoglicol + 0,5% em peso de NH_4F + 3% em vol de água a 60°C por 300 s (Figura 5). Foi possível verificar de um modo geral que os diâmetros internos médios dos nanoporos/nanotubos apresentam uma relação praticamente linear com o potencial de anodização (XIE et al., 2014).

Figura 5 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em etilenoglicol + 0,5% NH_4F + 3% H_2O por 300 s a 60°C aplicando diferentes potenciais de anodização (a) 10 V, (b) 30 V, (c) 50 V, (d) 70 V e (e) 90 V.



Fonte: Adaptado de Xie et al. (2014).

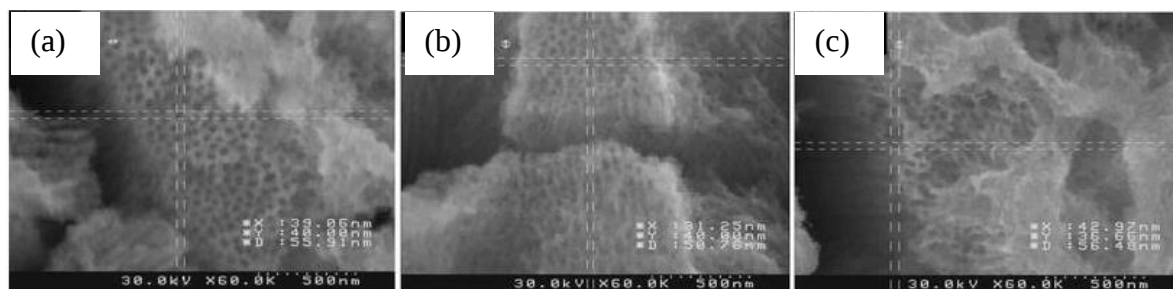
3.2.1.3. Tempo de anodização

O tempo de anodização influencia linearmente na espessura dos nanotubos, mas considerando até determinado período de tempo, pois se a anodização for realizada por períodos de tempo muito longos as paredes dos nanotubos podem ser perfuradas e o topo dos tubos recobertos por uma camada de óxido (WANG et al., 2014).

Estudos realizados por Momeni et al., (2014) obteve nanoestruturas de óxido de ferro em solução de etilenoglicol + 0,1M de NH_4F + 1M de H_2O sob um potencial de 40 V, para dife-

rentes tempos a saber 60 min, 90 min e 120 min (Figura 6). O tamanho médio dos poros foram 39, 31 e 43 nm para os respectivos tempos de 60, 90 e 120 min permitindo observar um aumento do comprimento das nanoestruturas com o aumento do tempo de anodização (MOMENI; GHAYEB; MOHAMMADI, 2014).

Figura 6 - Imagens de camadas de óxido de ferro fabricadas em etilenoglicol + 0,1M NH_4F + 1M H_2O sob um potencial de 40V por (a) 60, (b) 90 e (c) 120 min.



Fonte: Adaptado de Momeni et al. (2014).

3.2.1.4. Velocidade de agitação

Estruturas anodizadas em condições hidrodinâmicas por meio de agitação do eletrólito com uma barra magnética auxiliam na difusão e possibilitam obter nanoestruturas mais homogêneas e bem ordenadas (RANGARAJU et al., 2010; SARMA et al., 2015).

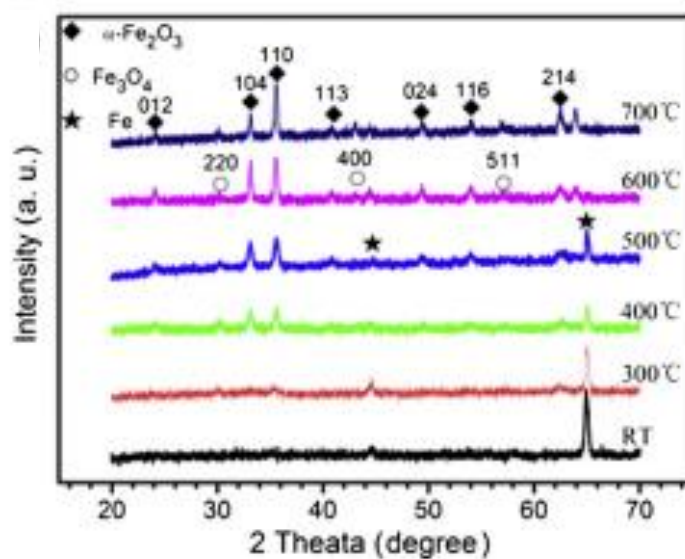
3.2.1.5. Tratamento térmico de calcinação

O tratamento térmico de calcinação é realizado para conduzir a cristalização do óxido de ferro anódico uma vez que estruturas obtidas por anodização em soluções à base de etilenoglicol são amorfas. Além disso, a calcinação reduz o conteúdo de fluoreto da estrutura amorfa, visto que estudos reportados por Albul et al. (2009) mostraram que as estruturas nanoporosas consistem principalmente de FeOx e FeFx , possibilitando obter óxido de ferro, como hematita e magnetita (ALBU; GHICOV; SCHMUKI, 2009; DENG et al., 2015; PAWLIK et al., 2017).

Para estudar o efeito da temperatura de calcinação na morfologia das nanoestruturas de óxido de ferro, Xie et al., (2014) as amostras anodizadas em etilenoglicol +0,5% em peso de NH_4F + 3,0% em vol. de água durante 300s a 50V e 60°C foram calcinadas nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700°C ao ar por 2 h a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/min. As fases formadas das matrizes de óxido de ferro anodizado antes e depois do tratamento térmico de calcinação foram avaliadas por difração de raios X (Figura 7). Foi

possível verificar a formação de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e uma quantidade muito pequena de magnetita (Fe_3O_4) (XIE et al., 2014).

Figura 7 - DRX amostras de ferro puro antes e depois do tratamento térmico de calcinação.

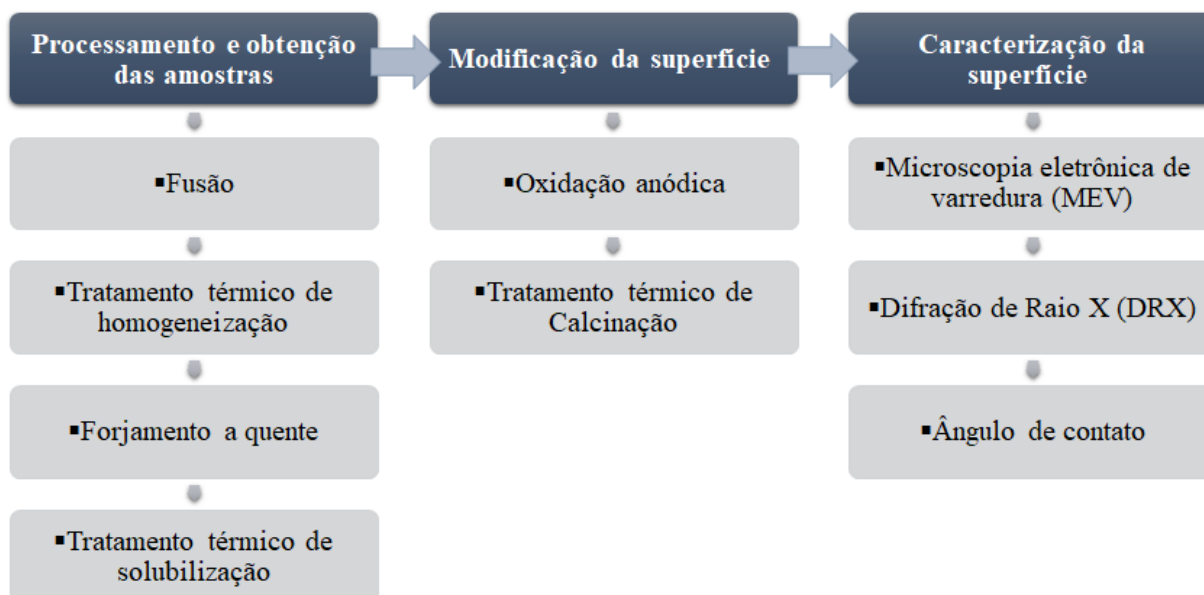


Fonte: Adaptado de Xie et al. (2014)

4. METODOLOGIA

Uma representação esquemática da metodologia proposta pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia empregada.



Fonte: Autoria do próprio autor.

4.1. PROCESSAMENTO E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

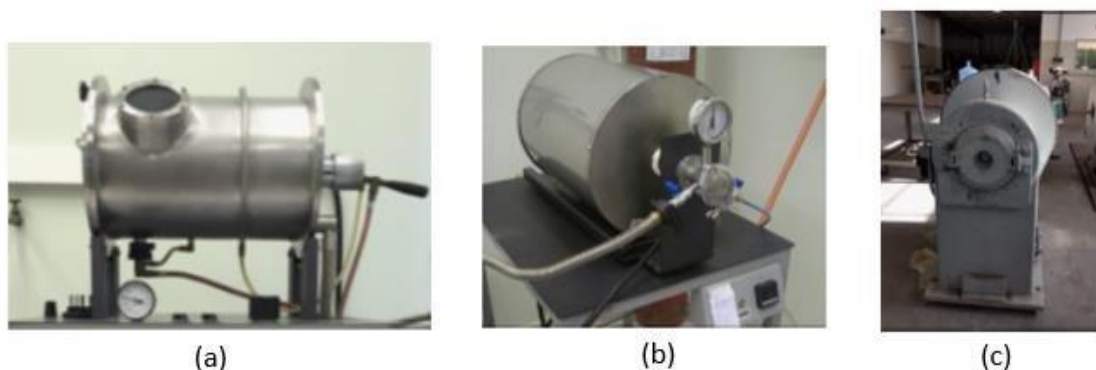
Os lingotes de Ferro puro e de liga Fe35Mn foram obtidos em forno a arco voltaico e foram utilizados elementos precursores metálicos comercialmente puros. Ferro (98% de pureza) e manganês (99% de pureza) na forma metálica foram submetidos a uma decapagem química para remoção de impurezas superficiais. Esse procedimento consistiu em mergulhar o metal em um recipiente contendo uma solução de 21 ml HF, 64 ml HCL, 106 ml HNO₃ e 160 ml H₂O, o metal foi imerso por cerca de 15 segundos, enxaguado com acetona e seco utilizando um secador.

Os materiais foram pesados em balança analítica para obtenção de lingotes com estequiometria de Fe-35%p.Mn. Os materiais previamente preparados foram depositados no cadinho de cobre, dentro do forno, seguido de seu fechamento. Após a purga com argônio foi realizada a fusão, sendo cada lingote refundido pelo menos 10 vezes para garantir a homogeneidade química da liga.

O tratamento de homogeneização foi realizado em forno tubular a uma temperatura de 1000 °C durante um período de 24 horas, seguido do resfriamento lento dentro do forno. Posteriormente foi realizado o forjamento à quente em prensa rotativa 850 °C. Os passes foram

graduais com diversos martelos até que o diâmetro de 10 mm fosse obtido. As barras foram então submetidas a um tratamento térmico de solubilização a 1000 °C por 3 horas. Para obtenção das amostras, as barras de Ferro e de liga Fe-35Mn foram cortadas em discos com espessura de 3 mm, utilizando a máquina de corte ISOMET 4000 - Buehler com disco de corte diamantado.

Figura 9 - Sequência dos equipamentos a ser empregados no preparo da liga: (a) forno a arco voltaico (fusão); (b) forno tubular (tratamento térmico) e (c) forja rotativa.



Fonte: Autoria do próprio autor.

4.2. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE

4.2.1. Oxidação anódica

Antes da oxidação anódica, as amostras foram lixadas utilizando lixas de granulometrias de 220 a 1200. Em seguida, as amostras passaram por um banho ultrassônico em etanol por 15 min e secas com secador. Após este procedimento, as amostras foram levadas para a célula eletroquímica composta por dois eletrodos, um de trabalho (ânodo) e um contra eletrodo de platina, ligados a uma fonte de tensão e um recipiente para conter o eletrólito, sendo esta célula eletroquímica colocada sob um agitador magnético como esquematizado na Figura 10. O eletrólito utilizado foi à base de etilenoglicol, 0,3% de NH_4F e 3% em volume de água.

Figura 10 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica usada durante a oxidação anódica.



Fonte: Autoria do próprio autor.

Para a modificação da superfície do grupo controle (ferro puro) foram empregados os parâmetros de anodização anteriormente estabelecidos pelo grupo de pesquisa, a saber, uma tensão de 50 V, agitação de 100 rpm e tempo de 30 min. E para a liga Fe35Mn foram testadas diversas condições, variando-se inicialmente o potencial e o tempo durante a anodização, mantendo-se o eletrólito e uma agitação de 100 rpm, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros empregados para crescimento de nanotubos na superfície das amostras de liga Fe35Mn.

Potencial (V)	Eletrólito	Tempo (min)
5	Etilenoglicol + 3% H ₂ O + 0,3% em peso de NH ₄ F	15
		30
10		15
		30
20		30
		30
40		
		50
30		

Fonte: Autoria do próprio autor.

Foram realizados ainda experimentos utilizando três eletrólitos variando-se o teor de água, mantendo-se a tensão de 50 V, o tempo de 30 min e agitação de 100 rpm, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4- Eletrólitos empregados para crescimento de nanotubos na superfície das amostras de liga Fe35Mn

Condições de anodização	Eletólito
Potencial: 50 V Tempo: 30 min Agitação: 100 rpm	Etilenoglicol + 2% em vol. de H ₂ O + 0,3% em massa de NH ₄ F
	Etilenoglicol + 5% em vol. de H ₂ O + 0,3% em massa de NH ₄ F
	Etilenoglicol + 10% em vol. de H ₂ O + 0,5% em massa de NH ₄ F

Fonte: Autoria do próprio autor.

4.2.2. Tratamento térmico de calcinação

Para analisar a influência da temperatura de calcinação nas nanoestruturas, as amostras anodizadas foram calcinadas ao ar na temperatura de 350°C e 400°C em um forno do tipo mufla (Figura 11) a uma taxa de 5°C/min e mantidas por 2h seguido de um resfriamento natural dentro do forno, parâmetros estes definidos anteriormente pelo grupo de pesquisa.

Figura 11 - Forno tipo mufla que será utilizado na calcinação.



Fonte: Autoria próprio autor.

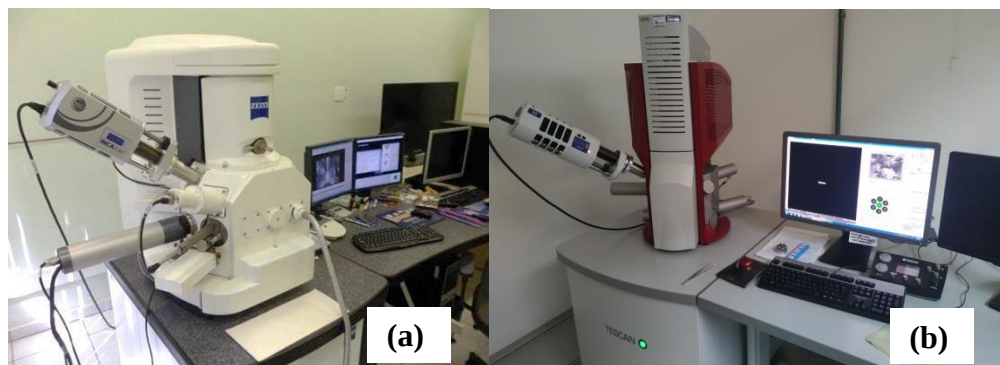
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras de ferro puro após o tratamento de oxidação anódica e calcinação e das amostras de liga após oxidação anódica foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura usando os microscópios EVO LS15- Zeiss, no Laboratório de

Imagens de Materiais, do Departamento de Materiais e Tecnologia, UNESP, e *field emission gun* – FEG do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE (Figura 12).

Figura 12 - (a) Microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS15/LAIMat (b) TESCAN MIRA 3/LABAS.

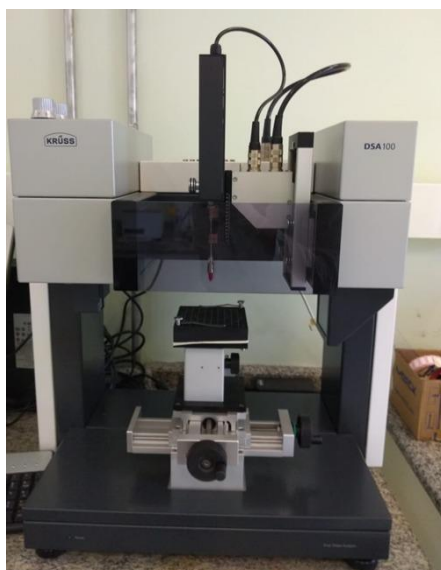


Fonte: Autoria do próprio autor.

4.3.2. Ângulo de Contato

A molhabilidade da superfície foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato em amostras com e sem nanotubos. Um goniômetro automatizado DSA 100S – Krüss (Figura 13) possui uma câmera capaz de captar a imagem de uma gota de solução depositada sobre a amostra e com auxílio de um software definir a curvatura da gota e assim, o ângulo de contato.

Figura 13 - Goniômetro automatizado DSA 100S-Krüss.

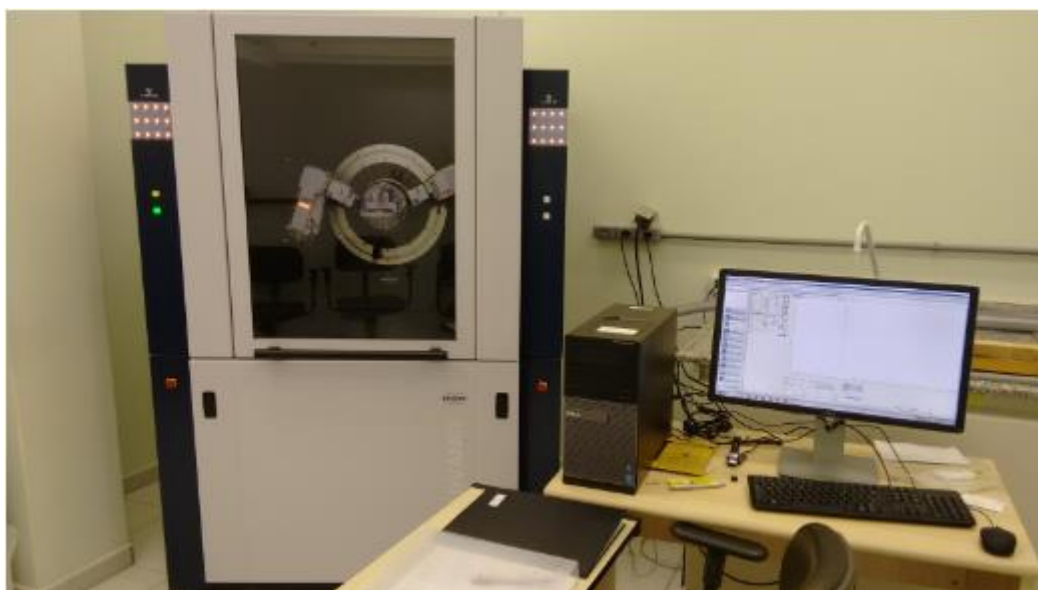


Fonte: Autoria do próprio autor.

4.3.3. Análise de Difração de Raios-X

As fases cristalinas formadas após a oxidação anódica foram analisadas por difração de raios X (equipamento Bruker D8 Advance do Laboratório de Difractometria de Raios X, do Departamento de Materiais e Tecnologia, UNESP). Para realizar as análises foi usado radiação $\text{Cu K}\alpha$, corrente de 25 mA e tensão de 40 kV, com intervalo 2θ de medição de 10° até 90° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 s (Figura 14).

Figura 14 - Difratorômetro de raio X.



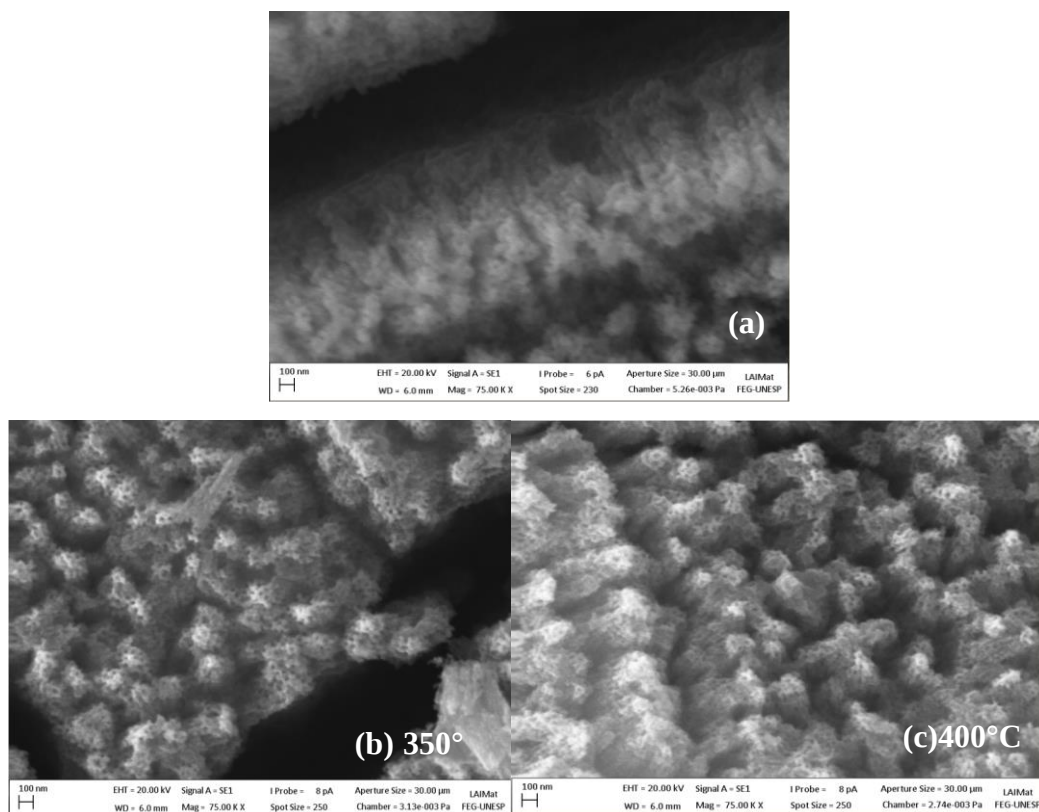
Fonte: Autoria do próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foi avaliado a superfície do ferro puro (grupo controle), anodizado em eletrólito contendo etilenoglicol, 0,3% em massa de NH_4F e 3% em volume de água, na condição de 50 V, agitação de 100 rpm, tempo de 30 min e calcinada ao ar por 2 h a 350°C e 400°C.

Na figura 15 é possível observar a formação de um filme de óxido de ferro com trincas distribuídas sobre a superfície anodizada, semelhantes às encontradas por Yang et al. (2018), cujo estudo mostrou que tais trincas são desenvolvidas durante o processo de anodização devido ao aumento de tensões internas das matrizes de óxido nanoestruturada.

Figura 15 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do grupo controle após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH_4F e 3% em volume de água (a) sem calcinação e calcinadas a (b) 350°C e (c) 400°C.



Fonte: Autoria do próprio autor.

A partir das imagens obtidas apresentadas na Figura 15, com auxílio do ImageJ foi possível obter os valores de diâmetros internos das nanoestruturas obtidas após anodização e calcinação do grupo controle, conforme apresentado na Tabela 5. Estudos reportados por

ZHOU et al. (2018) mostraram que o aumento da espessura das nanoestruturas é proporcional ao aumento da área superficial e esta por sua vez forma matrizes nanoestruturadas com maior capacidade de reservatório de medicamentos.

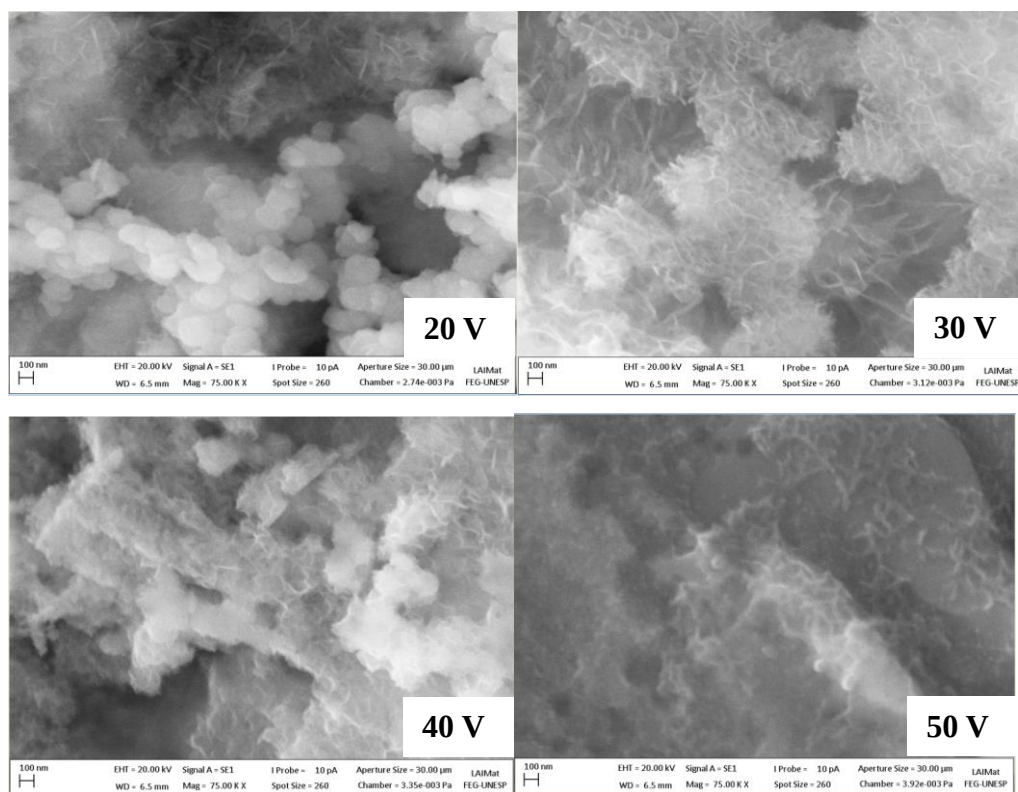
Tabela 5 - Diâmetro interno das nanoestruturas após oxidação anódica e tratamento térmico de calcinação das amostras de ferro puro.

Condições de anodização	Temperatura (°C)	Diâmetro interno (nm)
Potencial: 50 V	350	22,85 ± 3,25
Agitação: 100 rpm	400	18,78 ± 3,40
Tempo: 30 min		

Fonte: Autoria do próprio autor.

Para as amostras de liga Fe35Mn foram aplicados os mesmos parâmetros de anodização definidos anteriormente pelo grupo de pesquisa para o ferro puro, variando-se ainda o potencial de 20 a 50 V, conforme é possível observar na Figura 16.

Figura 16 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH_4F e 3% em volume de água a diferentes valores de potencial 20, 30, 40 e 50 V por 30 min e 100 rpm.

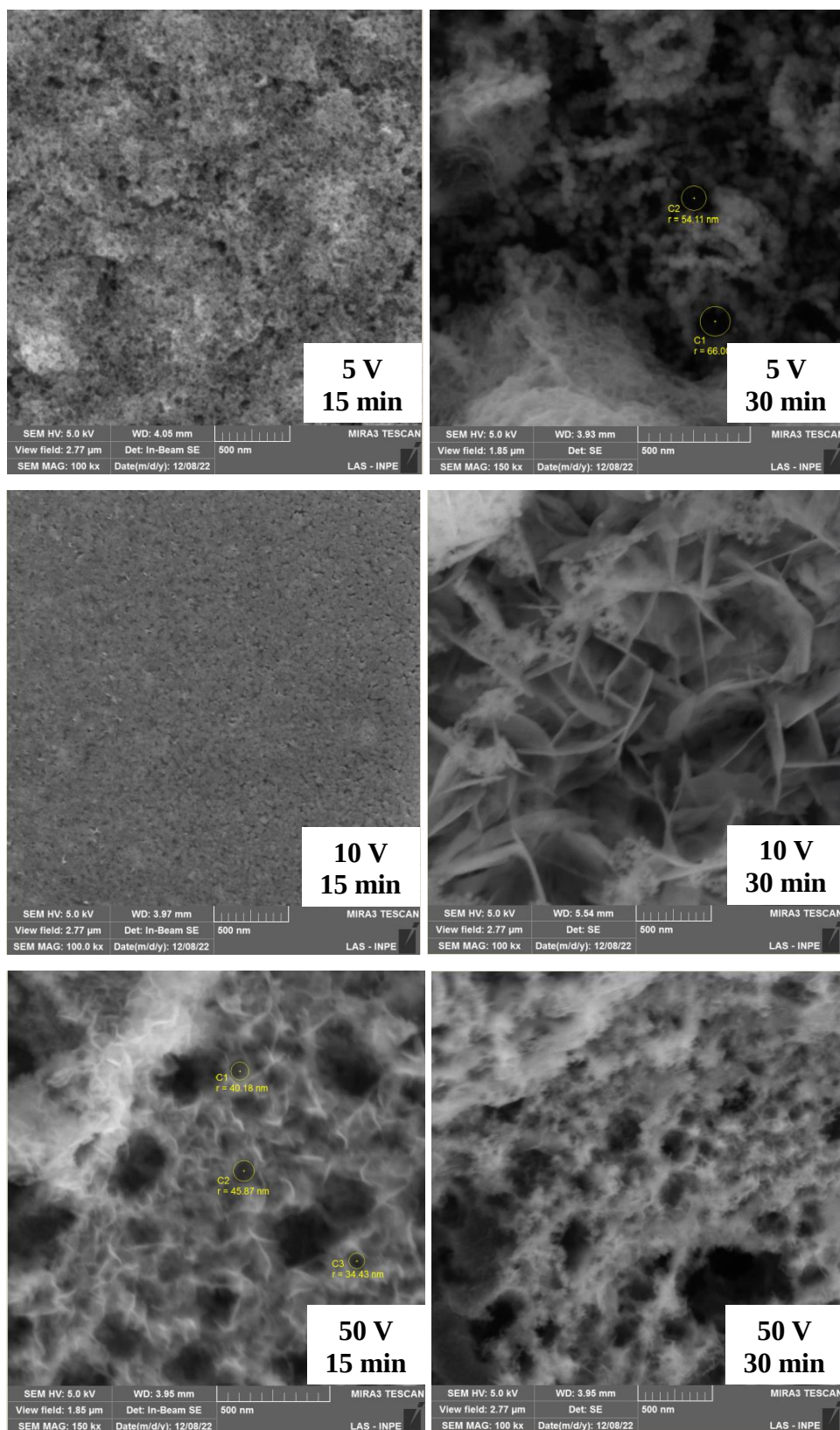


Fonte: Autoria do próprio autor.

Variou-se ainda o potencial em 5, 10 e 50 V por 15 min e 30 min, com agitação de 100 rpm. Foram usados diferentes valores de potencial a princípio visto que Mn reduz o potencial de eletrodo padrão (E^0) do ferro, e como o sistema Fe-Mn forma uma solução sólida, esperava-se que o aumento do teor de Mn diminuísse o potencial padrão da liga e assim formasse uma estrutura nanotubular (SCHINHAMMER et al., 2010; WITTE, 2020; ZHENG; GU; WITTE, 2014).

As morfologias desenvolvidas após oxidação anódica e calcinação também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com filamento *field emission gun* (MEV-FEG) como apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em etilenoglicol, 0,3% em massa de NH_4F e 3% em volume de água a diferentes valores de potencial 5, 10, e 50 V por 15 e 30 min.



Fonte: Autoria do próprio autor.

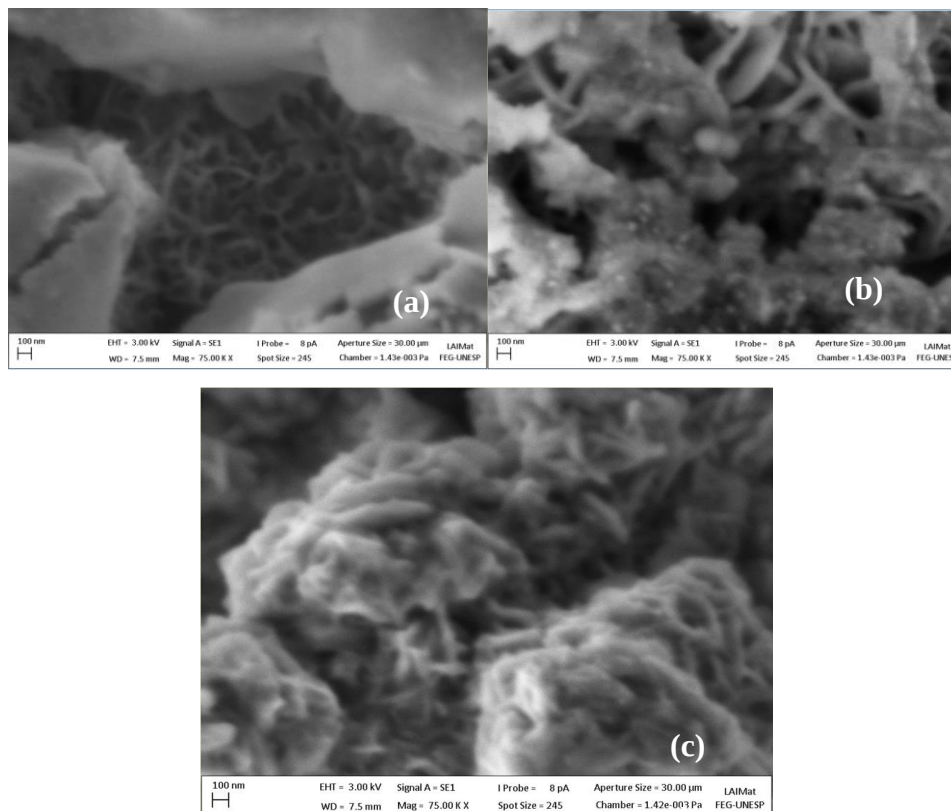
Com base nas imagens da Figura 16 e 17 observa-se a partir do estudo dos parâmetros iniciais adotados que nenhuma condição formou uma estrutura nanotubular ou nanoporos na superfície das amostras de Fe₃₅Mn, mas sim uma morfologia irregular de óxido de ferro.

Estudos reportados por Xie et al., 2014 mostraram que a concentração de água e fluoreto no eletrólito influenciam significativamente na morfologia e estrutura das camadas de óxido formadas durante a anodização de modo que quanto maior a concentração de água, maior é a taxa de formação de óxido de ferro, enquanto que um teor maior de NH₄F leva a dissolução acelerada das bocas dos nanotubos, formando camadas de óxido extremamente espessas e densas.

Assim, sabendo que a escolha do eletrólito é o fator principal para formar uma camada de óxido nanotubular de alta qualidade, foi realizado um segundo grupo de parâmetros de anodização. Para esse grupo foi realizado experimentos, utilizando-se três eletrólitos variando-se o teor de água cujas imagens podem ser observadas na Figura 18:

- 1) Etilenoglicol + 2% em vol. de H₂O + 0,3% em massa de NH₄F
- 2) Etilenoglicol + 5% em vol. de H₂O + 0,3% em massa de NH₄F
- 3) Etilenoglicol + 10% em vol. de H₂O + 0,5% em massa de NH₄F

Figura 18 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de liga Fe35Mn após oxidação anódica em três diferentes eletrólitos (a) ET + 2% H₂O + 0,3% NH₄F (b) ET + 5% H₂O + 0,3% NH₄F e (c) ET + 10% H₂O + 0,5% NH₄F.

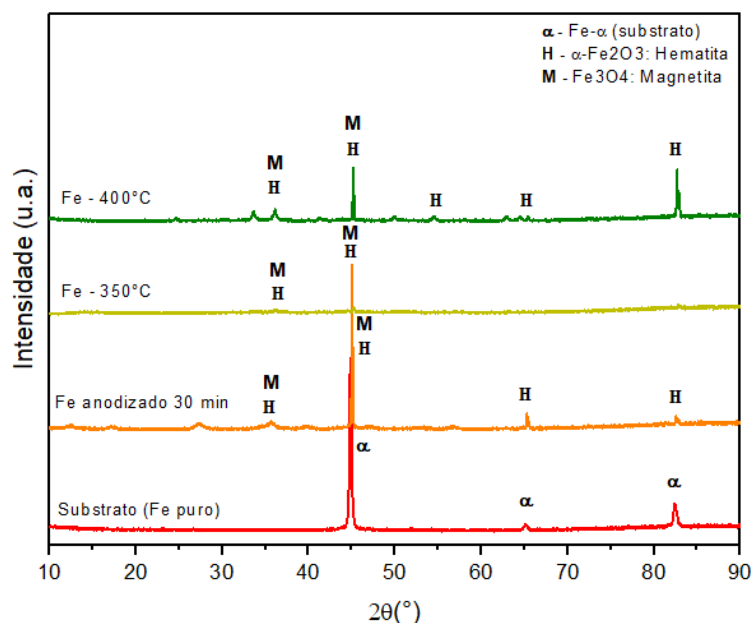


Fonte: Autoria do próprio autor.

Assim como anteriormente, para nenhum dos eletrólitos adotados formou uma estrutura nanotubular ou nanoporos na superfície das amostras de Fe35Mn. Observou-se uma morfologia semelhante a que o grupo de pesquisa obteve quando estudou tratamento alcalino em ligas de titânio. Houve a formação de uma nanoestrutura com a remoção da camada de óxido devido ao elevado teor de água.

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X das amostras de ferro puro anodizadas e calcinadas a 350°C e 400°C. Para o substrato foi possível ver a predominância de fase ferrita e para as amostras anodizadas e calcinadas houve a formação de hematita e magnetita.

Figura 19 - Difrátograma de raios X das amostras do grupo controle anodizadas e calcinadas.



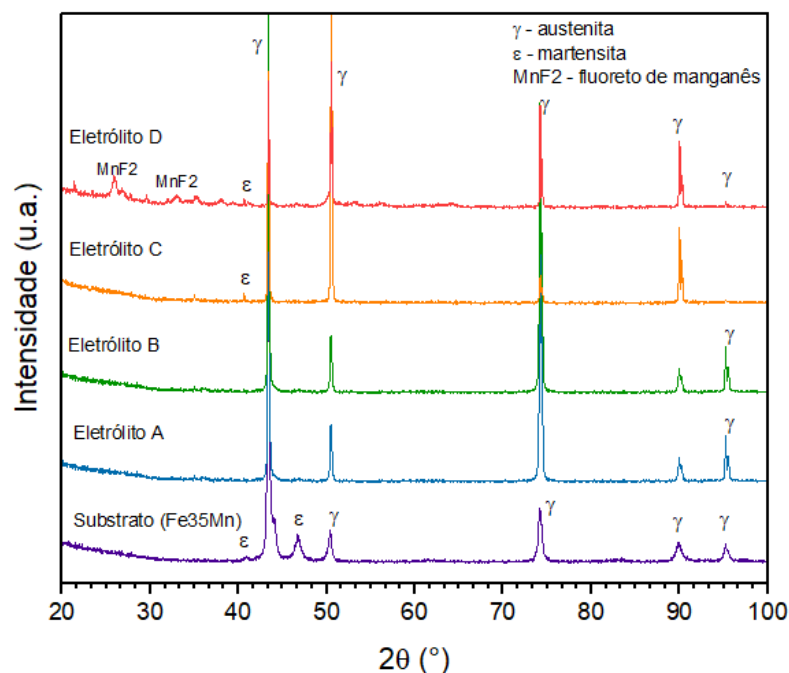
Fonte: Autoria do próprio autor.

A Figura 20 é referente ao difratograma de raios X das amostras de liga Fe35Mn anodizadas utilizando os quatro eletrólitos variando-se o teor de água, a saber:

- Eletrólito A: Etilenoglicol + 2% em vol. de H₂O + 0,3% em massa de NH₄F;
- Eletrólito B: Etilenoglicol + 3% em vol. de H₂O + 0,3% em massa de NH₄F;
- Eletrólito C: Etilenoglicol + 5% em vol. de H₂O + 0,3% em massa de NH₄F e
- Eletrólito D: Etilenoglicol + 10% em vol. de H₂O + 0,5% em massa de NH₄F.

Para o substrato assim como para as amostras anodizadas nos diferentes eletrólitos foi possível ver a predominância de fase austenita visto que a adição de manganês é um elemento formador de austenita (γ), podendo transformar o ferro em ligas não magnéticas o que é vantajoso, pois torna o material compatível com ressonância magnética (WITTE, 2020; ZHENG; GU; WITTE, 2014). Para o substrato também houve a formação de fase martensita (ϵ) que se deve possivelmente ao processamento da liga. Ambas fases γ e ϵ estão condientes com os estudos reportados por Hermawan et al (2008). E para a amostra anodizada com o eletrólito D (Etilenoglicol + 10% H₂O + 0,5% NH₄F) houve a formação de fluoreto de manganês.

Figura 20 - Difratoograma de raios X das amostras de liga Fe35Mn.



Fonte: Autoria do próprio autor.

A molhabilidade é um fator essencial para o espalhamento celular e proliferação eficaz *in vitro*. Geralmente, quanto menor o valor do ângulo de contato, maior é o caráter hidrofílico da superfície e também mais favorável à adesão celular. Quando este ângulo é menor que 90°, o material é denominado hidrofílico e quando é maior que 90°, é denominado hidrofóbico (CHENG et al., 2013). A fim de avaliar a molhabilidade das superfícies das amostras de Ferro puro, obteve-se valores de ângulo de contato apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de ângulo de contato das amostras de ferro puro.

Fe puro	Ângulo de contato (°)
Lixada (substrato)	59,57
Anodizada	7,17
Anodizada e calcinada a 400°C	6,10

Fonte: Autoria do próprio autor.

O ferro puro (substrato) apresentou um ângulo de contato menor que 90°, caracterizando uma superfície hidrofílica. Após a anodização e calcinação foi possível observar uma redução considerável do ângulo de contato, ou seja, a molhabilidade é maior caracterizando superfícies superhidrofílicas.

A molhabilidade das amostras de liga Fe35Mn também foi avaliada considerando os quatro eletrólitos testados, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de ângulo de contato das amostras de liga Fe35Mn.

Fe35Mn	Ângulo de contato (°)
Lixada (substrato)	82,25
Anodizada (Etilenoglicol + 2%H ₂ O + 0,3%NH ₄ F)	33,47
Anodizada (Etilenoglicol + 3%H ₂ O + 0,3%NH ₄ F)	35,8
Anodizada (Etilenoglicol + 5%H ₂ O + 0,3%NH ₄ F)	36,9
Anodizada (Etilenoglicol + 10%H ₂ O + 0,5% NH ₄ F)	34,4

Fonte: Autoria do próprio autor.

Assim como no grupo controle o ângulo de contato das amostras de liga Fe35Mn foi menor que 90°, caracterizando superfícies hidrofílicas. No entanto, o ideal para aplicação em biomaterial é que seja uma superfície hidrofílica com ângulo de contato menor 5°.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir:

a) Os parâmetros utilizados para anodização do Fe puro não se aplicam para a liga Fe35Mn. Por isso, variaram-se os parâmetros de anodização como tensão, tempo e eletrólito a fim de obter o crescimento de nanotubos na superfície da liga Fe35Mn, porém não foi possível a formação de uma estrutura nanotubular.

b) Verificou-se que os principais componentes dos arranjos nanoestruturados de óxido de ferro foram α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ para o grupo controle e para as amostras de Fe35Mn obteve-se predominância de fase austenita que reduz a susceptibilidade magnética e torna esse material compatível com ressonância magnética;

c) Foram obtidas superfícies hidrofílicas para as amostras do grupo controle e para as amostras de liga Fe35Mn.

Atualmente, não existe literatura disponível sobre anodização em ligas Fe-Mn, tornando este estudo inédito e de grande desafio. Porém os resultados obtidos são promissores para a funcionalização de biomaterias à base de ferro.

REFERÊNCIAS

- ALBU, S. P.; GHICOV, A.; SCHMUKI, P. High aspect ratio, self-ordered iron oxide nanopores formed by anodization of Fe in ethylene glycol/NH₄F electrolytes. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 3, n. 2–3, p. 64–66, 2009.
- CAPELLATO, P. *et al.* Fibroblast functionality on novel Ti30Ta nanotube array. **Materials Science & Engineering C**, v. 32, n. 7, p. 2060–2067, 2012.
- CAPELLATO, P. *et al.* Interaction between mesenchymal stem cells and Ti-30Ta alloy after surface treatment. p. 2147–2156, 2013.
- CHENG, J. *et al.* Comparative invitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 7, p. 619–627, 2013.
- DENG, H. *et al.* Photocathodic protection of iron oxide nanotube arrays fabricated on carbon steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 266, p. 183–187, 2015.
- FRANCIS, A. *et al.* Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, n. 3, p. 1–16, 2015.
- GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Self-ordering electrochemistry: A review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2791–2808, 2009.
- HERMAWAN, H. *et al.* Iron–manganese: new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, v. 51, n. 1, p. 38–45, 2008.
- 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.; DUBÉ, D.; MANTOVANI, D. Developments in metallic biodegradable stents. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1693–1697, 2010.
- HERMAWAN, H.; DUBÉ, D.; MANTOVANI, D. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 93, n. 1, p. 1–11, 2010.
- INDIRA, K. *et al.* A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 1, n. 4, p. 1–22, 2015.
- KROPF, M.; MARIA, A.; ANTUNES, D. S. The Nanobiotechnology - Based Development of New Orthopedic Implants. **The Nanobiotechnology - Based Development of New Orthopedic Implants**. n. November 2017, 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, J. *et al.* Materials evolution of bone plates for internal fixation of bone fractures: A review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 36, n. July, p. 190–208, 2020.

MOMENI, M. M.; GHAYEB, Y.; MOHAMMADI, F. Solar water splitting for hydrogen production with Fe₂O₃ nanotubes prepared by anodizing method: effect of anodizing time on performance of Fe₂O₃ nanotube arrays. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 2, p. 685–692, 2014.

PAWLIK, A. *et al.* Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 1084–1093, 2017.

PEUSTER, M. *et al.* A novel approach to temporary stenting : degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal — results 6 – 18 months after implantation into New Zealand white rabbits. **Heart (British Cardiac Society)**, v. 1000, n. 86, p. 563–569, 2001.

PEUSTER, M. *et al.* Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. **Biomaterials**, v. 27, n. 28, p. 4955–4962, 2006.

RANGARAJU, R. R. *et al.* Electrochimica Acta An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron. **Eletrochimica Acta**, v. 55, p. 785–793, 2010.

RANGEL, R. C. R. **Funcionalização da superfície de ferro empregando a oxidação anódica para o processamento de materiais biomédicos biodegradáveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de materiais). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2021.

SARMA, B. *et al.* Influence of annealing temperature on the morphology and the supercapacitance behavior of iron oxide nanotube (Fe-NT). **Journal of Power Sources**, v. 272, p. 766–775, 2014.

SARMA, B. *et al.* Electrochemical capacitance of iron oxide nanotube (Fe-NT): effect of annealing atmospheres. **Nanotechnology**, v. 26, n. 26, 2015.

SCHINHAMMER, M. *et al.* Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1705–1713, 2010.

VOJTĚCH, D. *et al.* Comparative mechanical and corrosion studies on magnesium, zinc and iron alloys as biodegradable metals. **Materiali in Tehnologije**, v. 49, n. 6, p. 877–882, 2015.

WANG, L. N. *et al.* Nanotubular surface modification of metallic implants via electrochemical anodization technique. **International journal of nanomedicine**, v. 9, p. 4421–4435, 2014.

WITTE, F. Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 23, n. S, p. S28–S40, 2015.

WITTE, F. Biodegradable Metals. Fourth Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2020.

XIE, K. *et al.* Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization. **Corrosion Science**, v. 88, p. 66–75, 2014.

YANG, L.; ZHANG, E. Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1691–1696, 2009.

YANG, Y. *et al.* Biodegradable nanostructures: Degradation process and biocompatibility of iron oxide nanostructured arrays. **Materials Science and Engineering C**, v. 85, n. October 2017, p. 203–213, 2018.

ZHEN, Z.; XI, T. F.; ZHENG, Y. F. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** (English Edition), v. 23, n. 8, p. 2283–2293, 2013.

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