

FERRO E LIGAS DE FERRO – MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS PARA USO COMO BIOMATERIAIS

IRON AND IRON ALLOYS – BIODEGRADABLE MATERIALS FOR USE AS BIOMATERIALS

*HIERRO Y ALEACIONES DE HIERRO – MATERIALES BIODEGRADABLES PARA USO
COMO BIOMATERIALES*

Ana Lúcia do Amaral Escada¹

Priscila Fernandes²

Flávio Tajima³

Resumo

O objetivo geral deste estudo foi fazer uma revisão bibliográfica das diversas ligas metálicas que são aplicadas para uso como biomateriais, focando nas ligas biodegradáveis a base de ferro usadas como biomateriais e os diversos tratamentos de superfície propostos nas últimas décadas para melhorar a biocompatibilidade e taxas de corrosão. A metodologia utilizada foi revisão da literatura com pesquisas realizadas em diversas bases de dados como Google Acadêmico, Science Direct e SciELO. A seleção abrangeu artigos científicos, monografias, dissertações e teses em português e inglês. A busca teve como foco as publicações nos últimos 20 anos, no entanto, informações relevantes em publicações anteriores não foram excluídas. As publicações selecionadas incluíram estudos ligados ao ferro e suas ligas utilizadas como biomateriais e aos tratamentos de superfícies nesses metais. Dentro da Pesquisa Bibliográfica foi possível revisar os biomateriais metálicos, as ligas a base de ferro utilizadas como biomateriais biodegradáveis e os tratamentos de superfície para melhorar a biocompatibilidade e taxa de corrosão. Concluiu-se que existem diversos tipos de metais utilizados como biomateriais e que atualmente as pesquisas se voltam para o estudo em metais que tenham a capacidade de se degradar em ambientes fisiológicos como o ferro e suas ligas, e que os tratamentos de superfície nesses metais melhoram sua taxa de corrosão.

Palavras-chave: ferro puro; ligas de ferro; tratamentos superfícies; biomateriais.

Abstract

The general objective of this study was to conduct a literature review of various metallic alloys applied for use as biomaterials, focusing on iron-based biodegradable alloys used as biomaterials and the various surface treatments proposed in recent decades to improve biocompatibility and corrosion rates. The methodology used was a literature review with searches conducted in several databases such as Google Scholar, Science Direct, and SciELO. The selection included scientific articles, monographs, dissertations, and theses in Portuguese and English. The search focused on publications from the last 20 years; however, relevant information from earlier publications was not excluded. The selected publications included studies related to iron and its alloys used as biomaterials and surface treatments applied to these metals. Through bibliographic research, it was possible to review metallic biomaterials, iron-based alloys used as biodegradable biomaterials, and surface treatments aimed at improving biocompatibility and corrosion rate. The study concluded that there are several types of metals used as biomaterials and that current research focuses on metals capable of degrading in physiological environments, such as iron and its alloys, and that surface treatments improve their corrosion rate.

Keywords: pure iron; iron alloys; surface treatments; biomaterials.

Resumen

El objetivo general de este estudio fue realizar una revisión bibliográfica de las diversas aleaciones metálicas aplicadas como biomateriales, enfocándose en las aleaciones biodegradables a base de hierro utilizadas como biomateriales y en los diversos tratamientos superficiales propuestos en las últimas décadas para mejorar la

¹ Acadêmica no curso de Bacharelado em Química no Centro Universitário Internacional - UNINTER.

² Professora no Centro Universitário Internacional - UNINTER.

³ Professor no Centro Universitário - UNINTER.

biocompatibilidad y las tasas de corrosión. La metodología utilizada fue la revisión de literatura con búsquedas realizadas en diversas bases de datos como Google Académico, Science Direct y SciELO. La selección incluyó artículos científicos, monografías, disertaciones y tesis en portugués e inglés. La búsqueda se centró en publicaciones de los últimos 20 años, sin excluir información relevante de publicaciones anteriores. Las publicaciones seleccionadas incluyeron estudios relacionados con el hierro y sus aleaciones utilizadas como biomateriales, así como los tratamientos superficiales aplicados a estos metales. Dentro de la revisión bibliográfica fue posible analizar los biomateriales metálicos, las aleaciones de hierro utilizadas como biomateriales biodegradables y los tratamientos de superficie para mejorar la biocompatibilidad y la tasa de corrosión. Se concluyó que existen diversos tipos de metales utilizados como biomateriales y que actualmente las investigaciones se centran en el estudio de metales con capacidad de degradarse en ambientes fisiológicos, como el hierro y sus aleaciones, y que los tratamientos superficiales mejoran su tasa de corrosión.

Palabras clave: hierro puro; aleaciones de hierro; tratamientos superficiales; biomateriales.

1 Introdução

Os metais biodegradáveis são materiais que podem ser utilizados como biomateriais. Esses metais apresentam vantagens sobre outros tipos de materiais como cerâmicas, polímeros ou vidros bioativos, pois são materiais que apresentam maior resistência à tração e maior módulo de elasticidade, propriedades de extrema importância para aplicação como biomaterial. Além disso, esses materiais devem possuir elementos metálicos que possam ser metabolizados pelo corpo humano, e aí se encaixam o ferro, o zinco e o magnésio (Vojtech *et al.*, 2015).

Neste contexto, quais são as propriedades de superfície do ferro e suas ligas, que esses materiais inteligentes precisam ter, quando inseridos como implantes biodegradáveis no corpo humano? O ferro é um metal que oferece vantagens devido a sua maior resistência mecânica e a menor taxa de corrosão. Além disso, comparando com o magnésio, o comportamento de corrosão de materiais à base de ferro é mais estável em termos de taxa de dissolução (Gąsior *et al.*, 2021).

Os implantes a base de ferro e suas ligas apresentam alta resistência podendo atingir 1450Mpa, alto módulo de elasticidade, alta ductilidade, com alongamento de até 80%, permitindo assim, a produção de hastes finas e importante deformação plástica que contribuem para implantação vascular. No entanto, mesmo apresentando um comportamento de corrosão mais estável em termos de taxa de dissolução, sua baixa taxa de degradação *in vivo*, tem levado ao desenvolvimento de novos tipos de metais biodegradáveis à base de ferro com o foco na modificação da superfície do ferro (Witte, 2020).

Baseado nisso, o objetivo geral deste estudo é fazer uma revisão bibliográfica das diversas ligas metálicas que são aplicadas para uso como biomateriais. Além disso, o estudo traz como objetivos específicos revisar as ligas de ferro usadas como biomateriais biodegradáveis e os tratamentos de superfície propostos nas últimas décadas para investigar a melhor a biocompatibilidade e taxas de corrosão.

Portanto, este estudo teve como metodologia uma pesquisa bibliográfica relacionada as diversas ligas metálicas, principalmente as ligas a base de ferro consideradas biodegradáveis, seus tratamentos de superfície e melhoria nas propriedades para aplicação como biomaterial, com buscas em diversas bases de dados nos últimos 20 anos.

Além disso, este trabalho encontra-se organizado inicialmente com uma Introdução, seguido de sua Metodologia e Pesquisa Bibliográfica. Dentro da Pesquisa Bibliográfica, destaca-se os Biomateriais metálicos, Ferro e ligas de ferro usados como biomateriais e Tratamentos de superfícies em ferros e ligas de ferro. E para finalizar, o trabalho é fechado com as considerações finais.

2 Metodologia

Para a realização do estudo, a metodologia utilizada foi uma revisão da literatura com pesquisas realizadas em diversas bases de dados como Google Acadêmico, Science Direct e Scielo. A seleção abrangeu artigos científicos, monografias, dissertações e teses em português e inglês. A busca teve como foco as publicações nos últimos 20 anos, no entanto, informações relevantes em publicações anteriores não foram excluídas. As publicações selecionadas incluíram estudos ligados ao ferro e suas ligas utilizadas como biomateriais e aos tratamentos de superfícies nesses metais.

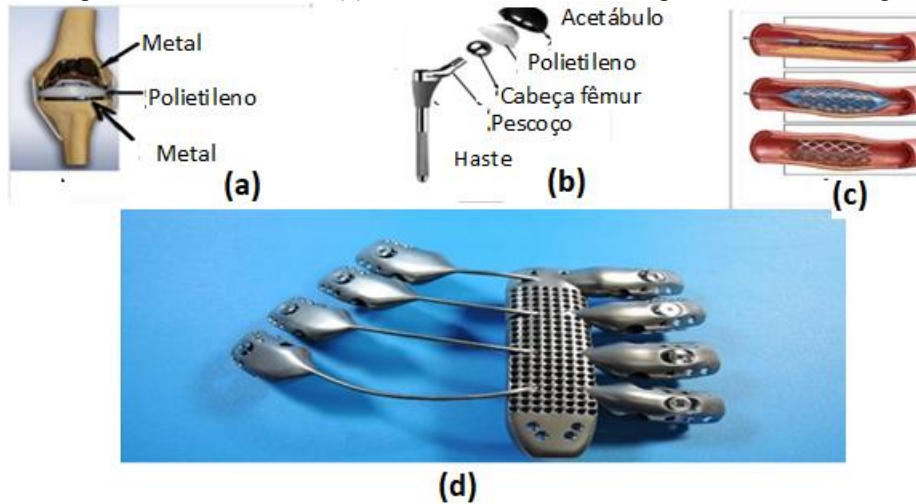
2.1 Biomateriais metálicos

Biomateriais são materiais naturais ou artificiais que podem ser implantados no corpo humano de modo permanente ou temporário, para substituir órgão, tecidos ou funções. Baseado em suas características estruturais, químicas e biológicas, os biomateriais podem ser amplamente classificados em vários tipos, como cerâmicas, vidros, metálicos, poliméricos e sistemas compostos, cada um com um grau variado de bioatividade, como pode ser visto na Figura 1 (Mahajan *et al.*, 2017).

Devido à sua excelente condutividade térmica e elétrica, bem como às propriedades mecânicas, os biomateriais feitos de metais são amplamente utilizados como implantes biomédicos desde o século XX, e embora haja vários metais disponíveis para serem usados como biomateriais, não são todos que atendem os requisitos desejados. O projeto e a seleção de um biomaterial dependem de sua aplicação médica específica e para ser seguro e usado por um longo período de tempo sem rejeição, um implante metálico deve possuir como características a biocompatibilidade, bioatividade, não tóxicos, não alergênicos, não cancerígenos, alta

resistência à corrosão, alta resistência ao desgaste e propriedades mecânicas adequadas para suportar as forças exigidas para seu funcionamento, além de ser capaz de gerar osseointegração em casos de próteses ósseas (Patel *et al.*, 2012).

Figura 1: Algumas aplicações de biomateriais em diferentes sistemas biológicos (a) Articulação do joelho artificial composta por componentes metálicos (ligas de Ti ou Co-Cr) e polímero UHMW (b) Articulação do quadril composta por componentes metálicos, polímeros e cerâmicos de alta resistência ao desgaste (c) “Stent” tipo malha para artéria coronária e (d) Esterno e caixa torácica impressos em 3D em liga de titânio



Fonte: Mahajan *et al.*, 2017.

As propriedades químicas e físicas das ligas e os processos de fabricação de biomateriais metálicos não são exclusivos da indústria de dispositivos biomédicos. Elas envolvem também a ciência de materiais (relação estrutura-propriedade) e a engenharia de materiais (processamento). No entanto, o controle de problemas de materiais, incluindo biocompatibilidade e resistência à corrosão, é o aspecto mais importante da aplicação segura de implantes metálicos, com desempenho mecânico sob condições biológicas de trabalho de importância crítica para a ortopedia em locais de suporte de carga (Chen; Thouas, 2015).

Existem vários elementos considerados biocompatíveis como: Ti, Mo, Nb, Ta, Au, Zr, Sn e W, enquanto como materiais tóxicos podemos destacar o Al, Cr, V, Ni (Zhang *et al.*, 2019). Apesar disso, podemos conseguir uma combinação otimizada entre os elementos escolhendo os materiais não tóxicos e combinando diferentes elementos que podem aumentar a similaridade das propriedades mecânicas dos implantes do órgão ou tecido desejado, como osso ou um vaso sanguíneo, por exemplo. As propriedades mais importantes além da biocompatibilidade são: baixo módulo de elasticidade e alta resistência a corrosão (Mahajan; Sidhu, 2017).

Entre os biomateriais metálicos destacamos aço inoxidável 316L (Say *et al.*, 2023), titânio e ligas de titânio (Verma, 2020), cobalto e ligas de cobalto (Ibrahim *et al.*, 2017), magnésio e ligas de magnésio (Bornapour *et al.*, 2016), ferro e ligas de ferro, este último

constituindo uma nova classe de biomateriais metálicos, os materiais biodegradáveis. Na tabela 1 é possível observar as aplicações clínicas desses biomateriais metálicos.

Os materiais biodegradáveis são aqueles que em contato com o corpo humano são degradados, solubilizados ou fagocitados e após sua degradação são eliminadas pelo organismo. São muito importantes para serem usados como “stents”, evitando assim outra cirurgia (Vojtech *et al.*, 2015). Entre os biomateriais metálicos biodegradáveis temos como exemplo o Ferro (Fe), o Magnésio (Mg), o Zinco (Zn) e o Molibdênio (Mo), que já foram estudados para serem usados como implantes ortopédicos temporários e como “stents” vasculares (Ryu *et al.*, 2021).

Tabela 1: Categorias de biomateriais metálicos e suas principais aplicações como implantes

Biomateriais metálicos	Aplicação
Aços inoxidáveis	- Dispositivos temporários (placas de fratura, parafusos, pregos de quadril, <i>etc.</i>) - Substituição total do quadril
Ligas de titânio	- Haste e cúpula de substituições totais de quadril - Outros dispositivos permanentes (pregos, marcapassos) - Fios ortodônticos dentários - Implantes dentários - Clipes de aneurisma intracraniano - Grampos ortopédicos
Ligas de cobalto-cromo	- Substituições totais de juntas - Fundição odontológica
Ligas de Magnésio	- Implantes ortopédicos biodegradáveis
Ligas de ferro	- “Stents” cardiovasculares

Fonte: Adaptado de Bazaka *et al.*, 2021

2.2 Ferro e ligas de ferro usados como biomateriais

O ferro foi o primeiro metal usado para fazer um “stent” biodegradável, foi testado em animais, porém nenhum estudo chegou à ensaios clínicos. Entre os estudos podemos citar o “stent” NOR-I desenvolvido em Hamburgo, na Alemanha, é um “stent” expansível por balão que foi colocado na aorta descendente de coelhos brancos da Nova Zelândia e após 18 meses, as hastes do “stent” ainda estavam intactas; no entanto, houve algum sinal de degradação na avaliação histológica. Além disso, não foi observada inflamação significativa ou formação neointimal, e não houve estenose “intra-stent” ou formação de trombo (Peuster *et al.*, 2006).

O ferro e suas ligas são materiais com grande potencial para serem aplicados como implantes metálicos, porém, no corpo humano se degradam muito devagar e por isso precisam ter suas propriedades melhoradas. Devido a presença de oxigênio dissolvido, as ligas de ferro sofrem corrosão local, mas não produzem gás hidrogênio (Bowen *et al.*, 2016). Além disso, o ferro tem a menor tendência a se dissolver, com taxas de degradação comparáveis às da remodelação arterial.

Sua baixa taxa de corrosão é devido à presença de uma camada de óxido em sua superfície que funciona como barreira para evitar a degradação rápida (Heiden *et al.*, 2015).

O ferro é também um metal com propriedades superiores e que apresenta uma corrosão lenta, o que faz dele um excelente candidato para biomateriais, no entanto tem algumas consequências indesejadas como por exemplo, a corrosão incompleta dentro do período de acompanhamento estudado para “stents” de ferro, sugerindo a necessidade de aumentar a taxa de degradação (Bowen *et al.*, 2016). Suas propriedades mecânicas são semelhantes às dos “stents” tradicionais de aço inoxidável. O ferro é radiopaco, portanto, a adição de marcadores para tornar o “stent” visível por fluoroscopia não é necessária. Comparado às ligas à base de magnésio, o ferro tem uma ductilidade maior, portanto o corte a laser é menos complicado. O ferro é menos quebradiço que o magnésio, portanto, os “stents” de ferro podem ser feitos com suportes mais finos (Auerbach *et al.*, 2010).

A ingestão diária recomendada de ferro é de 6 a 20 mg e a interação do ferro com o corpo, incluindo seu transporte e armazenamento, é bem compreendida. A produção de subprodutos da degradação do óxido de ferro e o influxo de íons metálicos no tecido circundante também precisam ser cuidadosamente controlados. Esses “stents” contêm apenas 40 mg de ferro puro, aproximadamente a ingestão mensal recomendada de ferro, portanto, devem ter boa biocompatibilidade e não causam inflamação, aumento de radicais livres e danos às membranas lipídicas, proteínas e DNA. Nos estudos publicados com animais, os “stents” de ferro não causaram toxicidade local ou sistêmica de produtos de corrosão e não causaram proliferação neointimal significativa. Eles também tiveram um desempenho tão bom quanto os “stents” tradicionais de aço inoxidável sem reestenose significativa (Hong *et al.*, 2016).

Outro fato importante, é que devido à sua natureza magnética, o ferro em implantes pode interferir em imagens por Ressonância Magnética, que é comumente usada para visualizar a anatomia e os processos fisiológicos do paciente durante o diagnóstico, a cura e a observação de acompanhamento. Os campos magnéticos fortes também podem levar ao aquecimento do implante, fazendo com que ele mude sua forma ou posição. No entanto, esses efeitos podem ser aproveitados para melhorar os resultados terapêuticos do tratamento como por exemplo, em andaimes magnéticos porosos contendo nanopartículas de ferro que estimulam a produção de tecido ósseo atraindo fatores de crescimento, hormônios e polipeptídeos, e promovendo a adesão e proliferação celular. Após a aplicação de um campo magnético externo, as partículas de ferro são deslocadas, aplicando forças de compressão e tração nas células anexadas e, assim, induzindo a deformação do citoesqueleto e ativando as vias de sinalização intracelular associadas aos processos naturais de formação óssea. A aplicação de campo magnético externo

também pode ser usada para desencadear a liberação de medicamentos, enquanto o aquecimento localizado pode ser usado para terapia térmica de câncer e infecções associadas a implantes (Ortolani *et al.*, 2016).

Existem vários estudos usando “stents” de ferro biodegradáveis como por exemplo em coelhos, porcos e ratos e nenhum mostrou toxicidade, resposta inflamatória negativa ou trombose. Esses “stents” de ferro mostraram alta resistência radial, permitindo assim a fabricação de hastes de “stent” extremamente finas, produzindo uma estrutura mais dúctil e facilitando sua implantação na artéria (Bowen *et al.*, 2016).

Apesar da limitação relacionada a baixa taxa de degradação, pois permanecem intactos 53 meses após a implantação (Lin *et al.*, 2017), levando a tempos de retenção prolongados no corpo, os implantes de metal biodegradáveis à base de ferro podem fornecer alta resistência (até 1450 MPa) e alta ductilidade (até 80% de alongamento). A elevada resistência possibilita a fabricação de hastes finas, baixo recuo do “stent” e baixo risco de fratura, enquanto a alta ductilidade permite uma boa deformação plástica que auxilia na implantação vascular (Li; Zheng; Qin, 2014).

Para aplicação ortopédica, a taxa de degradação excessivamente lenta pode dificultar a regeneração do tecido (Hong *et al.*, 2016) e limitar a transferência de forças para o osso em crescimento, resultando em proteção contra estresse, o que por sua vez resulta em densidade óssea reduzida e área transversal. Semelhante aos implantes permanentes, as propriedades mecânicas do ferro oferecem uma correspondência inadequada às de um osso natural. A proteção contra estresse pode ser reduzida pela introdução de porosidade controlada na massa do implante de ferro (Hong *et al.*, 2016). A maior relação superfície/volume também pode aumentar a taxa de degradação deste metal, alinhando-a com as respectivas taxas de regeneração para tecido ósseo e vascular. Além disso, a estrutura porosa fabricada pela impressão 3D pode ser projetada para melhorar a osteogênese e pode ser carregada com materiais de enxerto, tecidos projetados ou medicamentos.

Para melhorar a taxa de degradação, estratégias metalúrgicas e de superfície estão sendo estudadas. Quanto a abordagem metalúrgica, existem dois critérios que influenciam a suscetibilidade à corrosão do metal. O primeiro, é a adição de elementos de liga menos nobres, como Mn dentro do limite de solubilidade em Fe para tornar a matriz de Fe mais suscetível à corrosão (Hermawan *et al.*, 2010); e o outro, é a adição de elementos de liga nobres para gerar precipitados pequenos e finamente dispersos que atuam como sítios catódicos em direção à matriz de Fe, induzindo corrosão microgalvânica (Schinhammer *et al.*, 2010). Já quanto a abordagem

relacionada à superfície, essas podem ser revestidas com metais nobres como platina e ouro e outras e utilizar técnicas como anodização ou PEO (Cheng *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2016).

As ligas de Fe–Mn, contendo entre 20 e 35 % em peso de manganês, exibiram propriedades mecânicas comparáveis às da liga SS316L (Hermawan *et al.*, 2010). Elas possuem uma estrutura de austenita (γ) semelhante, embora os elementos formadores de γ sejam diferentes, pois o níquel foi usado para o SS316L e o manganês para as ligas de Fe–Mn. A presença desta fase austenítica reduz a suscetibilidade magnética em comparação com a liga SS316L, o que dará uma compatibilidade aprimorada com a ressonância magnética (RM). Do ponto de vista biológico, a presença de um elemento de liga como o manganês para uma liga biodegradável à base de ferro parece mais apropriada do que o níquel, sendo o primeiro essencial para o ser humano o último classificado como tóxico e cancerígeno. Uma superdosagem de manganês pode levar à intoxicação e neurotoxicidade (Aschner *et al.*, 2007), no entanto, devido à extensa ligação às proteínas plasmáticas que neutraliza o efeito da toxicidade do manganês, o excesso de manganês não é relatado como tóxico no sistema cardiovascular (Liu *et al.*, 2011). Além disso, considerando o peso muito leve de um “stent” que é de 50–100 mg dependendo do projeto, a liberação do elemento da liga durante uma degradação controlada pode ser esperada ser menor que seu nível tóxico no sangue.

Entre as ligas à base de ferro propostas para aplicações como “stents” cardiovasculares, incluímos as ligas binárias de Fe-metal (metal = Mn, Co, Al, W, Sn, B, C, S, Pd e Pt), Fe₁₀Mn₁Pd (Moszner *et al.*, 2011), Fe₂₁Mn_{0,7}C (TWIP), Fe₂₁Mn_{0,7}C₁ Pd (TWIP-1Pd), (Schinhammer *et al.*, 2012), FeMnSi (Liu *et al.*, 2011) e vidros metálicos a granel à base de Fe (BMG) (Wang *et al.*, 2012). Esses elementos de ligas utilizados para aplicações como implantes temporários, exigem como requisitos a combinação favorável de alta resistência, taxa de corrosão apropriada e boa biocompatibilidade.

A seleção de Mn no sistema de liga Fe–Mn é justificada por causa da essencialidade do manganês para a função corporal de todos os mamíferos, além disso, seu excesso não é tóxico para o sistema cardiovascular. Baseado nisso também, a liga Fe₃₀Mn₆Si (Liu *et al.*, 2011) também foi desenvolvida como um candidato a metal biodegradável, uma vez que o elemento Si é encontrado no corpo humano. Por outro lado, as ligas FePd (Pt) usadas para “stents” vasculares biodegradáveis depende de sua excelente biocompatibilidade e da incompatibilidade de seus potenciais de eletrodo padrão (Pd: –0,126 V vs. SHE, Pt: 1,2 V vs. SHE) com ferro (Fe: –0,44 V vs. SHE), o que pode acelerar a degradação do ferro puro, o que é interessante, uma vez que a taxa de corrosão do ferro puro no ambiente biológico parece ser muito lenta para aplicações de implantes biodegradáveis (Huang *et al.*, 2014).

Vários estudos têm mostrado que a taxa de degradação do ferro pode ser modificada quando ocorre um aumento da porosidade na superfície do material, o que é capaz de criar sítios de degradação mais ativos. Além disso, a produção de nanoestruturas na superfície do material gera propriedades como osteoindução, bioabsorção, biocompatibilidade e biodegradabilidade, que produzem uma melhor interação do implante com as células (Kropf *et al.*, 2018).

Sendo assim, diferentes estratégias, incluindo modificações de superfície, estão sendo desenvolvidas para melhorar as características de degradação do ferro em ambiente fisiológico (Paim *et al.*, 2020).

2.3 Tratamentos de superfícies em ferros e ligas de ferro

Existem várias técnicas de tratamentos de superfícies em metais que visam melhorar as propriedades da superfície do material e melhorar as taxas de degradação e corrosão em ambientes fisiológicos. No entanto, em relação ao número de estudos realizados para alterar a composição de um biomaterial biodegradável à base de ferro, o número de estudos sobre modificações de superfícies é pequeno.

Estudo recente (Zhang *et al.*, 2024), destacou várias abordagens para melhorar a taxa de corrosão do ferro e suas ligas, entre eles:

3.3.1 Aumento da área de superfície ativa de ferro aumentando sua rugosidade e porosidade.

Em 2018, Sharma e Pandei analisaram a fabricação de estruturas porosas empregando moldes pré-fabricados com diferentes topologias de poros para sinterizar ferro puro e avaliando seu potencial dinâmico mostraram que o aumento da microporosidade leva a uma maior suscetibilidade à corrosão.

A fim de entender as influências da estrutura porosa na taxa de corrosão, os mesmos autores, compararam amostras de andaimes porosos de ferro com estrutura microporosa e estrutura porosa ordenada. O aumento da rugosidade ou da porosidade da superfície do ferro levou ao aumento da área de superfície eletroquímica ativa, induzindo melhores taxas de corrosão (Sharma; Pandei, 2019).

Wegener e colaboradores, em 2020, estudaram implantes porosos de ferro fabricados pela técnica de sinterização em pó, e os resultados dos testes em animais demonstraram que a degradação do implante foi detectada, e o material poroso à base de ferro é um candidato promissor para material de implante biodegradável (Wegener *et al.*, 2020).

3.3.2 Criação de microestrutura com grãos finos e com maior volume de contornos de grãos.

A criação de microestrutura com grãos finos e com maior volume de contornos de grãos leva a um maior número de sítios ativos, aumentando assim a suscetibilidade ao ataque de corrosão (Bagherifard *et al.*, 2019).

Ligas de ferro com metais nobres, como ouro, prata, platina e paládio, conseguem estabelecer corrosão microgalvânica por possuírem tamanho de grão menor em relação ao ferro puro, apresentando assim um grande número de poços de corrosão com distribuição uniforme na superfície após os testes de imersão. Em comparação com o Fe puro, o aumento da taxa de corrosão pode ser alcançado de 1,4 a 3,5 vezes nessas ligas (Huang *et al.*, 2016).

Outros elementos como o zinco e o manganês podem reduzir o potencial das ligas de ferro e aumentar a taxa de corrosão. Dentre esses elementos, o zinco tem atraído grande interesse devido à sua biocompatibilidade. Quando o teor de zinco em ferro é maior que a concentração de equilíbrio, pode formar solução sólida supersaturada, aumentando a energia livre de Gibbs e a sensibilidade à corrosão das ligas de ferro. Além disso, a taxa de corrosão das ligas Fe-Zn pode ser 1,3–2,3 maior do que o ferro puro (Xu *et al.*, 2022).

3.3.3 Implantação de íons

Uma técnica que visa modificar as propriedades físicas, químicas ou elétricas da superfície dos materiais, na qual os íons são acelerados eletrostaticamente com uma energia elevada e, em seguida, colidem com um substrato alvo. A penetração média de íons em profundidade, chamada faixa de íons, geralmente varia de 10 nm a 1 µm (Wood; Majumdar, 2016). Em 2017, Wang e colaboradores relataram a implantação de íons de zinco na superfície de ferro puro e conseguiram como resultado a aceleração do processo de corrosão (Wang *et al.*, 2017).

3.3.4 Revestimento de superfície com camada inorgânica ou camada orgânica

O controle da topografia da superfície é uma abordagem eficiente para aumentar a corrosão do ferro e nesse caso, a superfície do ferro é geralmente padronizada por uma camada galvânica.

Entre os revestimento de superfície com camada inorgânica com maior potencial de oxidação destacamos o tântalo (Cheng *et al.*, 2015), o ouro (Huang *et al.*, 2016) e a platina (Lee *et al.*, 2022), enquanto revestimentos com uma camada orgânica, podemos destacar poli (ácido

lático-co-glicólico) (Yusop *et al.*, 2015) e polilactídeo, que diminui o pH local induzido pela hidrólise de polilactídeo e alívio da deposição da camada de passivação (Qi *et al.*, 2018).

Em 2015, Cheng e colaboradores por meio da técnica de litografia, revestiram o ferro puro com platina ou ouro visando estudar o impacto da morfologia da camada. Os resultados derivados das curvas de polarização, como o potencial de corrosão do ferro revestido com platina e revestido com ouro foi deslocado negativamente e a corrente de corrosão foi aumentada em relação à amostra de ferro puro, indicando que a taxa de corrosão aumentou. Além disso, os testes de imersão estática, para ferro revestido com platina foi melhorado 2 a 3 vezes dentro de 28 dias. Já o ferro revestido com ouro liberou cerca de 1,3–1,7 vezes mais íons ferro do que o ferro puro e apresentou a degradação mais rápida no dia 10 e no dia 30 nos testes de imersão (Cheng *et al.*, 2015).

Ainda em 2015, um outro estudo, porém com recobrimento orgânico sobre a superfície de ferro puro, usando poli (ácido lático-co-glicólico) (PLGA) para aumentar a taxa de corrosão em implantes médicos temporários, foi realizado. Relataram que as propriedades mecânicas do ferro puro tratado com PLGA foram apenas ligeiramente aumentadas, em comparação com o ferro não tratado, demonstrando que, a modificação da superfície teve impacto limitado nas propriedades mecânicas na superfície do ferro (Yusop *et al.*, 2015).

4 Considerações finais

Os metais biodegradáveis são materiais que podem ser utilizados como biomateriais e entre eles destacamos o ferro e suas ligas, um metal que oferece vantagens devido a sua maior resistência mecânica e a menor taxa de corrosão. Suas propriedades mecânicas são semelhantes às dos “stents” tradicionais de aço inoxidável. Além disso, comparando com o magnésio, o comportamento de corrosão de materiais à base de ferro é mais estável em termos de taxa de dissolução, tem uma ductilidade maior, e é menos quebradiço que o magnésio, portanto, os “stents” de ferro podem ser feitos com suportes mais finos.

Para melhorar a taxa de degradação, estratégias metalúrgicas como a adição de elementos de liga, como manganês, tornam o ferro mais susceptível a corrosão. Já os tratamentos de superfície são importantes pois conseguem associar as propriedades de volume do ferro com superfícies otimizadas capazes de melhorara a biocompatibilidade e taxa de corrosão.

Entre os tratamento de superfície podemos destacar o aumento da área de superfície ativa de ferro aumentando sua rugosidade e porosidade, a criação de microestrutura com grãos

finos e com maior volume de contornos de grãos, a implantação de íons e os revestimento de superfície com camada inorgânica ou camada orgânica, realizados com técnicas promissoras.

Portanto conclui-se que existem várias técnicas de tratamentos de superfície realizadas em ferro puro e ligas a base de ferro que visam melhorar as propriedades da superfície do material e melhorar as taxas de degradação e corrosão em ambientes fisiológicos, tornando este elemento promissor para aplicação como um biomaterial biodegradável, principalmente como “stent” coronariano.

Referências

ASCHNER, M. *et al.* Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. **Toxicological Applied Pharmacology**, v. 221, p. 131-147, 2007. DOI: 10.1016/j.taap.2007.03.001. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC1950780/>. Acesso em: 24 out. 2025.

AUERBACH, M.; BALLARD, H. Clinical use of intravenous iron: administration, efficacy, and safety. **Hematology**, p. 338-347, 2010. DOI: 10.1182/asheducation-2010.1.338. Disponível em: <https://ashpublications.org/hematology/article/2010/1/338/96129/Clinical-Use-of-Intravenous-Iron-Administration>. Acesso em: 24 out. 2025.

BAGHERIFARD, S. *et al.* Accelerated biodegradation and improved mechanical performance of pure iron through surface grain refinement. **Acta Biomaterialia**, v. 98, p. 88-102, 2019. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.05.033. Disponível em: [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742-7061\(19\)30360-5](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742-7061(19)30360-5). Acesso em: 24 out. 2025.

BAZAKA, O. *et al.* Metallic implants for biomedical applications. In: **The Chemistry of Inorganic Biomaterials**. [S.l.: s.n.], [s.d.]. Cap. 1. DOI:10.1039/9781788019828-00001.

BOWEN, P. K. *et al.* Biodegradable metals for cardiovascular stents: From clinical concerns to recent Zn-alloys. **Advanced Healthcare Materials**, v. 5, p. 1121-1140, 2016. DOI: 10.1002/adhm.201501019. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4904226/>. Acesso em: 24 out. 2025.

BORNAPOUR, M.; MAHJOUBI, H.; VALI, H. Surface characterization, in vitro and in vivo biocompatibility of Mg-0.3Sr-0.3Ca for temporary cardiovascular implant. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 72-84, 2016. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.108. Disponível em: [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928-4931\(16\)30425-8](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928-4931(16)30425-8). Acesso em: 24 out. 2025.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 87, p. 1-57, 2015. DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X14001077?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

CHENG, J.; HUANG, T.; ZHENG, Y. F. Relatively uniform and accelerated degradation of pure iron coated with micro-patterned Au disc arrays. **Materials Science and Engineering C**, v. 48, p. 679-687, 2015. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.053. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493114008510?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

HEIDEN, M.; WALKER, E.; STANCIU, L. Magnesium, iron and zinc alloys, the trifecta of bioresorbable orthopedic and vascular implantation—a review. **Journal of Biotechnology & Biomaterials**, v. 5, n. 2, p. 1–9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4172/2155-952X.1000178>.

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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1742706109005212?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

HONG, D. *et al.* Binder-jetting 3D printing and alloy development of new biodegradable Fe–Mn–Ca/Mg alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 45, p. 375-386, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.08.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1742706116304287?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

HUANG, T.; CHENG, J.; ZHENG, Y.F. In vitro degradation and biocompatibility of Fe–Pd and Fe–Pt composites fabricated by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering C**, v. 35, p. 43-53, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.10.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113005912?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

HUANG, T.; ZHENG, Y. Uniform and accelerated degradation of pure iron patterned by Pt disc arrays. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 23627, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep23627>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep23627>. Acesso em: 24 out. 2025.

HUANG, T. *et al.* Fe–Au and Fe–Ag composites as candidates for biodegradable stent materials. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 104, n. 2, p. 225-240, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33380>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.b.33380>. Acesso em: 24 out. 2025.

IBRAHIM, M. Z. *et al.* Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – a review article. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 636-667, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.231>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583881731441X?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

KROPF, M.; MARIA, A.; ANTUNES, D.S. The nanobiotechnology-based development of new orthopedic implants. **Nanomedicine and Nanotechnology Journal**, v. 1, n. 1, p. 111, 2018. DOI: <https://doi.org/10.24966/NTMB-2044/100006>.

LEE, H. *et al.* Accelerated biodegradation of iron-based implants via tantalum-implanted surface nanostructures. **Bioactive Materials**, v. 9, p. 239-250, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.07.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452199X21003248>. Acesso em: 24 out. 2025.

LI, H.; ZHENG, Y.; QIN, L. Progress of biodegradable metals. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 5, p. 414-422, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.10.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452199X24000276>. Acesso em: 24 out. 2025.

LIN, W. *et al.* Long-term in vivo corrosion behavior, biocompatibility and bioresorption mechanism of a bioresorbable nitrided iron scaffold. **Acta Biomaterialia**, v. 54, p. 454-468, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.03.012>. Disponível em: [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742-7061\(17\)30182-4](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742-7061(17)30182-4). Acesso em: 24 out. 2025.

LIU, B.; ZHENG, Y.F.; RUAN, L. In vitro investigation of Fe₃₀Mn₆Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material. **Materials Letters**, v. 65, p. 540-543, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.056>.

MAHAJAN, A.; SIDHU, S.S. Surface modification of metallic biomaterials for enhanced functionality: a review. **Materials Technology**, v. 33, n. 2, p. 93-105, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/10667857.2017.1377971>.

MOSZNER, F. *et al.* Precipitation hardening of biodegradable Fe–Mn–Pd alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 981-991, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.025>.

ORTOLANI, A. *et al.* The prospective opportunities offered by magnetic scaffolds for bone tissue engineering: a review. **Joints**, v. 4, n. 4, p. 228-235, 2016. DOI: <https://doi.org/10.11138/jts/2016.4.4.228>. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5297347/>. Acesso em: 24 out. 2025.

PAIM, T. C. *et al.* Evaluation of in vitro and in vivo biocompatibility of iron produced by powder metallurgy. **Materials Science and Engineering C**, v. 111, p. 111129, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111129>. Disponível em: [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928-4931\(20\)30145-4](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928-4931(20)30145-4). Acesso em: 24 out. 2025.

PATEL, N.R.; GOHIL, P.P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 1, p. 91-101, 2012. Disponível em: https://www.ijetae.com/files/Volume2Issue1/IJETAE_0112_17.pdf. Acesso em: 24 out. 2025.

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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.05.029>.

QI, Y. *et al.* Strategy of metal–polymer composite stent to accelerate biodegradation of iron-based biomaterials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 1, p. 182-192, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14057>.

RYU, H.; SEO, M. H.; ROGERS, J. A. Bioresorbable metals for biomedical applications: from mechanical components to electronic devices. **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, n. 17, e200223, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.20200223>. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adhm.202002236>. Acesso em: 24 out. 2025.

SAY, Y. *et al.* Influence of chemical etchings on surface properties, in-vitro degradation and ion releases of 316L stainless steel alloy for biomedical applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p. 127139, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127139>.

SHARMA, P.; PANDEY, P.M. A novel manufacturing route for the fabrication of topologically-ordered open-cell porous iron scaffold. **Materials Letters**, v. 222, p. 160–163, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.095>.

SHARMA, P.; PANDEY, P.M. Corrosion behaviour of the porous iron scaffold in simulated body fluid for biodegradable implant application. **Materials Science and Engineering C**, v. 99, p. 838–852, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493119300323?via%3Dihub>. Acesso em: 24 out. 2025.

SCHINHAMMER, M. *et al.* Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1705–1713, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.07.039>.

SCHINHAMMER, M. *et al.* Recrystallization behavior, microstructure evolution and mechanical properties of biodegradable Fe–Mn–C (–Pd) TWIP alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 6–7, p. 2746–2756, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.041>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645412000791>. Acesso em: 24 out. 2025.

VERMA, R.P. Titanium based biomaterial for bone implants: a mini review. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 3148–3151, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635>.

VOJTECH, D. *et al.* Comparative mechanical and corrosion studies on magnesium, zinc and iron alloys as biodegradable metals. **Materials and Technology**, v. 49, n. 6, p. 877–882, 2015. DOI: <https://doi.org/10.17222/mit.2014.249>.

XU, Y. *et al.* Effects of pulse frequency and current density on microstructure and properties of biodegradable Fe-Zn alloy. **J. Mater. Res. Technol.**, 18 (2022), pp. 44-58

WANG, H. *et al.* Improvement of in vitro corrosion and cytocompatibility of biodegradable Fe surface modified by Zn ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 168–176, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.112>.

WANG, Y. B. *et al.* Corrosion performances in simulated body fluids and cytotoxicity evaluation of Fe-based bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 599–606, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.002>.

WEGENER, B. *et al.* Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, p. 9141, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66289-y>.

WITTE, F. Biodegradable metals. In: RATNER, B.D. *et al.* *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 4. ed. San Diego: Elsevier, 2020. p. 271–287.

WOOD, J.; MAJUMDAR, G. Ion implantation. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04001-4>.

YUSOP, A.H.M.; DAUD, N.M.; NUR, H.; KADIR, M.R.A.; HERMAWAN, H. Controlling the degradation kinetics of porous iron by poly(lactic-co-glycolic acid) infiltration for use as temporary medical implants. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 11194, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11194>.

ZHANG, L.C.; CHEN, L.Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. *Advanced Engineering Materials*, v. 21, n. 2, p. 1801215, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>.

ZHANG, Y. *et al.* Recent advances in Fe-based bioresorbable stents: materials design and biosafety. *Bioactive Materials*, v. 31, p. 333-354, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2023.11.010>.

Data de submissão: 30/07/2025

Data de aceite: 22/08/2025