



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS TRINDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Francisco Cavilha Neto

**Espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn produzidas via metalurgia do pó, método *space holder* e sinterização assistida por plasma para aplicações biomédicas**

Florianópolis  
2024

Francisco Cavilha Neto

**Espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn produzidas via metalurgia do pó, método *space holder* e sinterização assistida por plasma para aplicações biomédicas**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação  
em Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal de Santa Catarina  
Orientador: Prof. Cristiano Binder, Dr.  
Coorientador: Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.  
Coorientador: Prof. Bruno Alexandre Pacheco de  
Castro Henriques, Dr.

Florianópolis  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cavilha Neto, Francisco  
Espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn produzidas via  
metalurgia do pó, método space holder e sinterização  
assistida por plasma para aplicações biomédicas / Francisco  
Cavilha Neto ; orientador, Cristiano Binder,  
coorientador, Aloisio Nelmo Klein, coorientador, Bruno  
Alexandre Pacheco de Castro Henriques, 2024.  
145 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. metalurgia do  
pó. 3. space holder. 4. titânio. 5. sinterização assistida  
por plasma. I. Binder, Cristiano. II. Nelmo Klein,  
Aloisio. III. Pacheco de Castro Henriques, Bruno Alexandre  
IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

Francisco Cavilha Neto

**Espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn produzidas via metalurgia do pó, método *space holder* e sinterização assistida por plasma para aplicações biomédicas**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 29 de Fevereiro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudio Aguilar, Dr.  
Universidad Técnica Federico Santa Maria

Prof. Guilherme de Oliveira Neves, Dr.  
Universidade del Bio Bio

Anderson Camargo Moreira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Cristiano Binder, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2024.

Aos meus pais, que foram a base, que sempre estiveram presentes  
e sempre ofereceram apoio para que eu pudesse  
chegar aonde cheguei. Obrigado.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Cristiano Binder, Bruno Henriques e Aloísio Klein pela oportunidade, a autonomia concedida, a confiança e principalmente a disponibilidade de me guiar na realização desse trabalho. Obter conhecimento é uma das grandes dádivas do ser humano e compartilhá-lo de maneira sábia é deixar um pouco de si em cada um.

Ao laboratório LabMat e ao laboratório RPM, através do professor Claudio Aguilar, por oferecer a estrutura e aos meus colegas de pós-graduação e intercâmbio, principalmente ao Maurício Giaretton, Bruno Borges, Patrícia Bodanese, Edgar Pio, Vicente Salinas, Matias Arenas e membros da Sala 2, que sempre estiveram dispostos a me auxiliar durante esses quatro anos. Aos meus alunos de iniciação científica, Thiago dos Santos, Vagner Medeiros e Luiza Kataoka por serem meus fiéis escudeiros nessa caminhada.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por ser uma instituição tão rica em ensino, pesquisa e extensão, possibilitando aos jovens do Brasil o estudo, o desenvolvimento pessoal. À CAPES pelo financiamento no Brasil e através do projeto COOPBRASS no exterior.

À minha família, por todo o apoio incondicional. Por acreditarem na educação, na ciência, por me apoiarem nas minhas escolhas. Agradeço por terem me estimulado desde criança a pensar no mundo e em como as coisas funcionam, ser curioso e interessado.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado nessa trajetória, pelos momentos de prazer, descontração, conversas e relaxamento: Camila, Max, Garcia, Ana, Lucas, Marcos, Zé, Bogo, Tiago, Leo, Rafa, Isabella, Gab, Heitor, Marcelo e Leila.

À minha namorada Livia, amor que nasceu junto com essa pesquisa, há 4 anos, e que me acompanhou em todos os momentos, de euforia a angústia, sempre com muita paciência, sabedoria, sensibilidade e qualidade.

Muito obrigado.

## RESUMO

A metalurgia do pó é uma rota de processamento frequentemente utilizada na indústria devido à sua capacidade de produzir, com reprodutibilidade, componentes complexos próximos da sua forma final com alta precisão dimensional e de composição química. Um exemplo desses componentes são as espumas metálicas, que apresentam uma estrutura altamente complexa resultante de uma macroporosidade aberta e interconectada que têm atraído maior interesse da indústria biomédica devido às excelentes características de biocompatibilidade. Este trabalho consistiu em produzir espumas altamente porosas, com arquitetura porosa controlável, à base de titânio puro (CP-Ti) e de uma nova liga Ti-13Ta-6Sn, com características vantajosas sobre o CP-Ti, para aplicações biomédicas via compactação de pós com adição de *space holders* e sinterização assistida por plasma. Os resultados mostraram que as espumas altamente porosas sinterizadas a plasma exibiram menor retração volumétrica, estabilidade dimensional e maior porosidade quando comparada com a sinterização convencional e foi capaz de extrair o KCl como *space holder* em um único ciclo. A liga de Ti-13Ta-6Sn foi produzida via moagem de alta energia obtendo-se a fase Ti-β, com menor módulo elástico, maior dureza e maior limite de escoamento que o CP-Ti. Após a aplicação do método *space holder*, as espumas exibiram arquitetura porosa interconectada com valores de porosidade em volume equivalentes a adição do *space holder*. Além disso, os poros retiveram a forma e a distribuição de tamanho da partícula (180-600 μm) de KCl, com a liga apresentando maior homogeneidade na estrutura porosa. A adição de porosidade foi capaz de reduzir o valor do módulo elástico das espumas para o intervalo dos ossos cortical (< 30 GPa) e trabecular do corpo humano (< 4 GPa). A liga Ti-13Ta-6Sn demonstrou um potencial de passivação maior que o CP-Ti em fluido corporal simulado, inclusive nas amostras porosas. Por fim, a liga Ti-13Ta-6Sn não exibiu toxicidade em teste *in vitro* com fibroblastos de camundongo, exibindo um potencial promissor para aplicações biomédicas.

**Palavras-chave:** metalurgia do pó; *space holders*; titânio; sinterização assistida por plasma; espumas; moagem de alta energia;

## ABSTRACT

Powder metallurgy is a processing route frequently used in industry due to its ability to reproducibly produce complex components close to their final form with high dimensional and chemical composition precision. An example of these components are metallic foams, which have a highly complex structure resulting from an open and interconnected macroporosity that have attracted greater interest from the biomedical industry due to their excellent biocompatibility characteristics. This work consisted of producing highly porous foams, with controllable porous architecture, based on pure titanium (CP-Ti) and a new Ti-13Ta-6Sn alloy, with advantageous characteristics over CP-Ti, for biomedical applications via compaction of powders with the addition of space holders and plasma-assisted sintering. The results showed that the plasma-sintered highly porous foams exhibited lower volumetric shrinkage, dimensional stability and greater porosity when compared to conventional sintering and were able to extract KCl as a space holder in a single cycle. The Ti-13Ta-6Sn alloy was produced via high-energy milling, obtaining the Ti- $\beta$  phase, with a lower elastic modulus, higher hardness and higher yield strength than CP-Ti. After applying the space holder method, the foams exhibited interconnected porous architecture with porosity values in volume equivalent to the addition of the space holder. Furthermore, the pores retained the shape and particle size distribution (180-600  $\mu\text{m}$ ) of KCl, with the alloy showing greater homogeneity in the porous structure. The addition of porosity was able to reduce the value of the elastic modulus of the foams for the cortical ( $< 30$  GPa) and trabecular bone range of the human body ( $< 4$  GPa). The Ti-13Ta-6Sn alloy demonstrated a higher passivation potential than CP-Ti in simulated body fluid, including porous samples. Finally, the Ti-13Ta-6Sn alloy did not exhibit toxicity in an in vitro test with mouse fibroblasts, showing good potential for biomedical applications.

**Keywords:** powder metallurgy; space holders; titanium; plasma-assisted sintering; foams; mechanical alloying;



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução de biomateriais no reparo e regeneração óssea.....	26
Figura 2 - Metais mais usados para aplicações biomédicas. ....	29
Figura 3 - (a) Próteses de implante de joelho e quadril em liga de titânio fundido e (b) Stent de Nitinol.....	32
Figura 4 - (a) Diagrama pseudobinário de fases dos estabilizadores Ti- $\alpha$ ; (b) diagrama de fases dos estabilizadores Ti- $\beta$ .....	35
Figura 5 - (a) Implante dentário de titânio poroso produzido pela Zimmer Dental com porosidade de até 80%. (b) Haste de matriz porosa U2TM produzida pela United Orthopaedic Corporation. (c) Haste intramedular de titânio porosa para fêmur humano. (d) Concha acetabular porosa Stryker com porosidade superficial de 76%. ....	40
Figura 6 - Imagens de MEV de titânio poroso produzido via metalurgia do pó. a) macroporosidade, b) subestrutura da parede mostrando a microporosidade.....	42
Figura 7 - (a) Combinação de micrografias de seção transversal de imagem óptica (acima) e espumas de modelagem de elementos finitos (inferior), com porosidade de: (a) 30%, (b) 50% e (c) 70%. (b) Variação do módulo de Young compressivo com porosidade para diferentes níveis de porosidade. ....	45
Figura 8 - Curvas esquemáticas de compressão-deformação para espumas metálicas comuns: a) elasto-plástica; b) uma espuma elasto-frágil.....	46
Figura 9 - a) Curvas de tensão-deformação obtidas por compressão estática de amostras de espuma de titânio CP grau 4 com diferentes porosidades. Os cilindros deformados plasticamente são descarregados e recarregados (teste do tipo de histerese). b) Testes de com pressão e flexão para amostras com porosidade entre 50 e 80%. Os dados mecânicos aproximados para osso esponjoso e cortical são mostrados como uma comparação.....	47
Figura 10 - Interações que podem ocorrer durante o processamento a plasma com a amostra posicionada em cátodo.....	63
Figura 11 - Fluxograma de atividades.....	65
Figura 12 - Micrografia dos pós de (a) CP-Ti (b) Ta (c) Sn obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
Figura 13 - (a) Partículas de KCl e (b) distribuição de tamanho das partículas de SH. .	67
Figura 14 - Processo de produção moagem de alta energia para a síntese da liga Ti-13Ta-6Sn.....	69
Figura 15 – Esquema do reator de sinterização à plasma.....	71

Figura 16 – Amostras de CP-Ti densas sinterizadas em (a) reator assistido por plasma e (b) forno tubular tradicional. ....	81
Figura 17 – Análise química da superfície das amostras densas sinterizadas (a) a plasma e (b) em forno tubular. ....	82
Figura 18 – Imagem MEV proveniente de emissão de elétron retroespalhado e análise química via EDS em cortes transversais das amostras CP-Ti densas sinterizadas via (a) reator a plasma e (b) forno tubular. ....	83
Figura 19 – Análise topográfica das amostras de CP-Ti densas sinterizadas a (a) plasma e (b) em forno convencional. ....	84
Figura 20 – Ensaio goniométrico das amostras de CP-Ti densas sinterizadas a (a) plasma e (b) em forno convencional. ....	86
Figura 21 – Amostras de CP-Ti porosas sinterizadas em (a) reator assistido por plasma e (b) forno tubular tradicional. ....	88
Figura 22 – Análise da porosidade volumétrica, medida através do princípio de Arquimedes, em função da adição de SH de espumas sinterizadas a plasma e em forno tubular. ....	89
Figura 23 – Análise química, através de técnica EDS, da extração do SH de dentro de um poro interno acessado via corte transversal. ....	91
Figura 24 – Espumas de CP-Ti sinterizadas a plasma com a) 50%, b) 70% e c) 80% em volume de SH. ....	92
Figura 25 – Pó da liga Ti-13Ta-6Sn após moagem de alta energia. ....	93
Figura 26 – Padrões de difração de raios X dos pós (a) elementares e (b) de Ti-13Ta-6Sn moído com resultados de refinamento Rietveld. ....	95
Figura 27 – Variação da densidade relativa em função da pressão de compressão para os pós de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn com e sem space holders. ....	97
Figura 28 – Seções transversais obtidas via microscopia óptica das amostras densas sinterizadas em reator de plasma, (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. ....	98
Figura 29 – Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada Ti-13Ta-6Sn. ....	99
Figura 30 – Mapa de composição SEM –EDS do Ti-13Ta-6Sn denso sinterizado. ....	99
Figura 31 – Módulo de elasticidade dinâmico medido por ultrassom do CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn densos. ....	100
Figura 32 - Indentações realizadas através do método de análise de dureza Vickers nas amostras densas de (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. ....	101
Figura 33 - Dureza Vickers das amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn. ....	101

Figura 34 – Resultados do ensaio de compressão das amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn.....	103
Figura 35 – Partículas de KCl misturadas com (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. As flechas vermelhas indicam a partícula de KCl, que ocupa quase a totalidade da imagem. As flechas brancas indicam os pós metálicos, aderidos a superfície do KCl.....	105
Figura 36 - Amostras sinterizadas a plasma de CP-Ti (a) densa, (b) 50% SH, (c) 70% SH, (d) 80% SH, e Ti-13Ta-6Sn (e) densa, (f) 50% SH, (g) 70% SH e (h) 80% SH.....	106
Figura 37 – Seções transversais de espumas capturadas por MEV de CP-Ti com (a) 50%, (b) 70% e (c) 80% em volume de SH, e Ti-13Ta-6Sn com (d) 50%, (e) 70%, e (f) 80% em volume de SH. As flechas vermelhas indicam poros comunicantes e as flechas brancas indicam os poros não comunicantes. ....	107
Figura 38 – Análise química via EDS da região dos poros da liga Ti-13Ta-6Sn.....	109
Figura 39 – Porosidade em volume em função da adição em volume de SH para espumas de CP-Ti (■) e Ti-13Ta-6Sn (◇) sinterizadas a plasma. ....	110
Figura 40 - Efeito da fração de volume adicionada de SH na retração volumétrica. ...	111
Figura 41 – Imagens 3D reconstruídas de (a) CP-Ti 50%, (b) CP-Ti 70%, (c) CP-Ti 80%, (d) Ti-13Ta-6Sn 50%, (e) Ti- 13Ta-6Sn 70% e (f) Ti-13Ta-6Sn 80% obtidos por tomografia microcomputadorizada de raios X. ....	112
Figura 42 – Fração de volume de poros por fatia das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) liga Ti-13Ta-6Sn. ....	113
Figura 43 – Distribuição de tamanho dos poros das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. As linhas pontilhadas na parte superior do gráfico indicam o tamanho médio dos poros de cada espuma.....	115
Figura 44 – Distribuição de esfericidade das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn.....	116
Figura 45 – Módulos elásticos dinâmicos medidos das espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn porosos através da técnica de emissão de ultrassom. ....	118
Figura 46 – Curvas de tensão-deformação de engenharia obtidas por testes de compressão de (a) todas as amostras, (b) todas as espumas, (c) espumas CP-Ti e (d) espumas Ti-13Ta-6Sn.....	120
Figura 47 – Curvas de polarização potencioestática obtidas das amostras densas e porosas. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais à base de titânio selecionados desenvolvidos para aplicações médicas e suas propriedades mecânicas. ....	37
Tabela 2 - Space holders utilizados na literatura e suas características.....	56
Tabela 3 - Características dos pós metálicos elementares. ....	66
Tabela 4 - Proporções de pós metálicos e SH para preparação das amostras densas e das espumas. ....	69
Tabela 5 – Parâmetros de extração de SH e sinterização assistidos por plasma. ....	72
Tabela 6 – Técnicas de caracterização utilizados na pesquisa. ....	73
Tabela 7 - Porcentagens de porosidade e retração dimensional das amostras de CP-Ti sinterizadas a plasma e em forno tubular, obtidas usando o princípio de Arquimedes e medição com instrumento de precisão.....	80
Tabela 8 - Análise química, obtida via análise de EDS, da superfície das amostras de CP-Ti densas sinterizadas. ....	83
Tabela 9 – Resultados topográficos das amostras CP-Ti densas sinterizadas a plasma e em forno convencional. ....	85
Tabela 10 – Ângulo de molhamento das amostras densas sinterizadas a plasma e em forno convencional.....	86
Tabela 11 – Retração volumétrica em função da porosidade e do método de sinterização de espumas de CP-Ti. ....	90
Tabela 12 – Análise da extração do SH através da perda de massa das espumas de CP-Ti. ....	90
Tabela 13 – Análise de perda de massa após sinterização. ....	108
Tabela 14 – Propriedades mecânicas de todas as amostras medidas por ensaios de compressão e técnica de emissão de ultrassom. ....	119
Tabela 15 – Valores médios ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) obtidos por extrapolação de Taffel e potencial de ruptura. ....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS

CFC cúbica de face centrada  
IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
SH *space holder*  
MA moagem de alta energia  
UTFSM Universidade Tecnológica Frederico Santa Maria  
CP *commercially pure*  
MP metalurgia do pó  
PADS *plasma-assisted debiding and sintering*  
CCC cúbica de corpo centrado  
HC hexagonal compacta  
DR densidade relativa  
AEF análise por elementos finitos  
ASTM *American Society for Testing and Materials*  
MP metalurgia do pó  
AE ácido esteárico  
GA *Gibson-Ashby*  
DRX Difração de raios-x  
GPa Giga Pascal  
MPa Mega Pascal

## SÍMBOLOS

E	Módulo elástico
$E_d$	Módulo elástico dinâmico
$\mu$	Micron
$\beta$	Beta
$\sigma$	Limite elástico
$\sigma$	desvio padrão
$\mu$	valores médios
$\rho$	densidade

## SUMÁRIO

---

PRODUÇÃO CIENTÍFICA, ACADÊMICA E DE EXTENSÃO .....	16
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>23</b>
3.1 BIOMATERIAIS .....	23
<b>3.1.1 Introdução aos biomateriais .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1.2 Biomateriais Metálicos .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1.3 Titânio como biomaterial .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.4 Implantes Porosos de Titânio .....</b>	<b>39</b>
3.2 METALURGIA DO PÓ COMO ROTA DE FABRICAÇÃO DE ESPUMAS POROSAS DE TITÂNIO .....	50
3.2.1 Introdução a Metalurgia do Pó .....	50
3.2.2 Moagem de alta energia (MA) .....	52
3.2.3 Compactação uniaxial de pós .....	54
3.2.4 Método <i>space holder</i> .....	55
3.2.5 Sinterização .....	57
3.3 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	61
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
4.1 MATERIAIS .....	65
4.1.1 Pós metálicos precursores .....	65
4.1.2 <i>Space-holder</i> .....	66
4.2 MÉTODOS .....	68
4.2.1 Moagem de alta energia (MA) .....	68
4.2.2 Mistura e compactação dos pós .....	69
4.2.3 Sinterização assistida por plasma .....	70
4.2.4 Sinterização em forno convencional .....	72
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	73
4.3.1 Microscopia Óptica .....	74
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	74
4.3.3 Difração de raios-X (DRX) .....	74
4.3.4 Teste por contraste a laser .....	75
4.3.5 Emissão de pulsos de ultrassom .....	75
4.3.6 Testes de compressão e compressibilidade .....	75
4.3.7 Microtomografia de raios-X e princípio de Arquimedes .....	76

4.3.8 Ensaio de corrosão .....	77
4.3.9 Ensaio de citotoxicidade.....	77
4.3.10 Interferometria Óptica .....	78
4.3.11 Goniometria .....	78
4.3.12 Dureza Vickers .....	79
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>80</b>
5.1 ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CP-Ti ASSISTIDO POR PLASMA E EM FORNO TUBULAR.....	80
<b>5.1.2 Amostras densas (sem adição de <i>space holder</i>) .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2.2 Espumas porosas de CP-Ti.....</b>	<b>87</b>
5.2 SÍNTESE DA LIGA Ti-13Ta-6Sn ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA... 92	
<b>5.2.1 Moagem de alta energia, análise termodinâmica e fases .....</b>	<b>92</b>
5.3 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DE AMOSTRAS DENSAS DE CP-Ti E Ti-13Ta-6Sn .....	96
<b>5.3.1 Compressibilidade dos pós .....</b>	<b>96</b>
<b>5.3.2 Porosidade, análise de fases, homogeneidade e propriedades mecânicas de amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn .....</b>	<b>97</b>
<b>5.3.3 Análise de citotoxicidade .....</b>	<b>104</b>
5.4 SÍNTESE DE ESPUMAS DE CP-Ti E Ti-13Ta-6Sn VIA SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA .....	104
<b>5.4.1 Mistura e extração do <i>space holder</i> .....</b>	<b>104</b>
<b>5.4.2 Análise de porosidade e arquitetura porosa .....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.3 Propriedades mecânicas das espumas .....</b>	<b>116</b>
<b>5.4.4 Análise eletroquímica.....</b>	<b>121</b>
<b>6. SÍNTESE GERAL DOS RESULTADOS.....</b>	<b>123</b>
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>128</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>129</b>

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA, ACADÊMICA E DE EXTENSÃO

### Artigos publicados em revistas internacionais:

- 1- F.C. Neto, M.V. Giaretton, G.O. Neves, C. Aguilar, M. Tramontin Souza, C. Binder, A.N. Klein, An Overview of Highly Porous Titanium Processed via Metal Injection Molding in Combination with the Space Holder Method, **Metals** (Basel). 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12050783>.
- 2- F. Cavilha Neto, V.S. Barrera, C. Aguilar, W.D. Silva, C. Binder, A. Klein, Highly porous CP-Ti foams manufactured with powder compaction, the space holder method and plasma-assisted sintering for biomedical applications, **Materials Letters** (2024), doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136091>
- 3- Synthesis and characterization of highly porous CP-Ti and mechanically alloyed Ti-13Ta-6Sn for biomedical applications. (Em revisão)
- 4- Manufacturing porous  $\beta$ -Ti-13Ta-6Sn using high-energy milling and the space holder method for bone replacement. (Em revisão)

### Apresentações em congressos:

- 1- Porosity analysis of CP-Ti foams manufactured for biomedical applications. (6th Brazil Interpore Conference).
- 2- Porous characterization of plasma-assisted sintered CP-Ti and mechanically alloyed Ti-13Ta-6Sn foams for bone replacing (XXI Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, CONAMET-SAM).
- 3- Manufacturing highly porous Ti-13Ta-6Sn for biomedical applications. (International Materials Research Congress).
- 4- Highly porous CP-Ti foams manufactured with powder compaction, the space holder method and plasma-assisted sintering for biomedical applications. (XXI B-MRS Meeting).
- 5- Manufacturing porous  $\beta$ -ti-13ta-6sn using high-energy milling and the space holder method for biomedical applications. (Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica).

### Orientações de trabalho de conclusão de curso:

- 1- Produção de espumas de titânio puro via compactação uniaxial e sinterização assistida por plasma. (Vagner Kretiska Medeiros).



- 2- Produção de espumas de Ti-Ta-Sn via compactação uniaxial, método space holder e sinterização assistida por plasma. (Luiza Kataoka).

Bancas de trabalho de conclusão de curso:

- 1- Definição de método de ensaio clinicamente relevante para a avaliação de resistência à corrosão de sistemas de placas para osteossíntese. (Victor André Vendramini).
- 2- Uso do Nitinol na Cardiologia e na Odontologia. (Juliana Klemba Bristot Oliveira).

Projetos de pesquisa desenvolvidos:

- 1- Espumas de FCC-Ti Produzidas via Metalurgia do pó e Sinterização Assistida por Plasma. (CAPES-COOPBRASS (88887.652053/2021-00)).

Bolsistas de iniciação científica (PIBIC) envolvidos no trabalho:

- 1- Thiago José dos Santos.
- 2- Vagner Kretiska Medeiros.
- 3- Luiza Kataoka.

## 1. INTRODUÇÃO

---

A indústria de materiais biomédicos vem crescendo a um ritmo acelerado ao longo dos últimos anos. Isso se deve ao envelhecimento da população, fato que aumenta a demanda por intervenções médicas devido a problemas ligados a longevidade. Dados do último Censo (2022) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que a população idosa no Brasil subiu 57,4% de 2010 a 2022. Nesse cenário, a expectativa é de que o número de pessoas com 65 anos ou mais triplique, chegando a 58,2 milhões em 2060 – o equivalente a 25,5% da população. Em 2018, essa proporção era de 9,2%, com 19,2 milhões de idosos.

Distúrbios osteomusculares como rupturas e desgaste são problemas de saúde humana extremamente comuns relacionados a desgastes e envelhecimento. Estima-se que o valor de mercado mundial de implantes ortopédicos chegou a 43 bilhões de dólares em 2020, segundo a Fortune Business Insights. No corpo humano, o tecido ósseo é basicamente composto por uma parte orgânica, formada por 90% de colágeno, uma substância amorfa que contém proteínas, e um mineral denominado hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Esse último apresenta-se em duas formas, denominadas estruturas trabecular e cortical, com ambas apresentando estrutura anisotrópica, ou seja, possuem propriedades que dependem da direção de análise. Essa estrutura é responsável pela sustentação do corpo, sendo submetida a diversos esforços e impactos. Esse fato, combinado a maior longevidade, aumenta o número de intervenções médicas necessárias devido a maior incidência de distúrbios.

Nesse sentido, os biomateriais artificiais, por imitarem as funções estruturais dos órgãos naturais do corpo, são uma interessante via de solução para os problemas mencionados acima, pois seu implante cirúrgico auxilia no restabelecimento da função de estruturas comprometidas. Um bom biomaterial estrutural é aquele que atende aos seguintes requisitos: propriedades mecânicas similares a região substituída (módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, resistência à fadiga, resistência ao desgaste), osteointegração e biocompatibilidade (GEETHA, 2009), este último sendo, por definição, a capacidade do material de funcionar como um bom substituto em um determinado ambiente corporal de aplicação que exerce interação com o material introduzido (LEYENS; PETERS, 2003).

Titânio comercialmente puro (CP-Ti) e ligas à base de Ti são, atualmente, os materiais mais explorados pela indústria biomédica para implantes de sustentação, devido

a sua baixa densidade, alta biocompatibilidade e não-toxicidade. Porém, a primeira geração de ligas de Ti apresentava várias desvantagens, como resistência ao desgaste relativamente baixa, menor dureza e maior módulo elástico (E) (45 à 110 GPa) (GEETHA, 2009), do que ossos humanos (0.01 à 25 GPa) (LIU, et al., 2016; TADDEI et al., 2004). A incompatibilidade de propriedades mecânicas entre os materiais do implante e os ossos humanos causa a perda de densidade e reabsorção óssea devido a um fenômeno chamado de *stress shielding*. Esse fenômeno consiste no fato de que um implante com maior módulo elástico absorverá a maior parte dos esforços que antes eram absorvidos pelo osso, inutilizando o tecido adjacente e causando uma eventual soltura dos implantes (NIINOMI, 2012).

Como mencionado, uma das principais dificuldades em se atingir um grau muito elevado de osteointegração está relacionada à diferença entre o módulo elástico do material do implante e a estrutura óssea subjacente. Nesse sentido, a fabricação de componentes e ligas porosas por meio de processos como a metalurgia do pó combinada com o método *space holder* (SH) (LAPTEV et al. 2015) e a manufatura aditiva (AM) (TANIGUCHI, 2016) vem sendo estudada ao longo dos anos para superar essas limitações. Além disso, por produzirem componentes na sua forma final, essas rotas de processamento tem a vantagem de evitar perdas de material com pós-processamentos que usualmente retiram material para moldá-los a forma final. Em relação aos poros, além de reduzirem o módulo elástico efetivo do implante, conferem ao componente uma superfície mais apropriada para proliferação e adesão de células (LI et al., 2007) aumentando a biocompatibilidade. O crescimento do osso para dentro do implante é determinado pela porosidade, tamanho dos poros e sua estrutura (WANG et al., 2017), permitindo uma movimentação adequada de células e fluidos (HOLLISTER, 2009). No entanto, um bom controle sobre o grau de porosidade e da conexão porosa deve ser realizado para atingir um equilíbrio preciso entre as propriedades mecânicas e o desempenho biológico e de adesão do implante.

Em relação ao processamento de peças porosas, o processo de compactação aliado ao método SH exhibe grande potencial, pois permite controlar o tamanho, a forma e a porcentagem de poros na peça devido à capacidade de criação de vazios com materiais temporários. Nesse sentido, o processamento via compactação uniaxial de pós combina algumas características desejáveis, como baixo custo de processamento em larga escala, produção de peças com geometrias complexas em sua forma final e ampla gama de materiais processáveis. Além disso, a compactação uniaxial é caracterizada por uma

produção mais rápida, melhor controle da microestrutura, dispensa necessidade de aplicação de polímero ligante, e tem menor custo e melhor adequação para peças grandes.

A sinterização é a última e uma das etapas mais sensíveis do processamento de materiais particulados, devido à alta temperatura utilizada para que o aglomerado de pós se torne um componente que suporta o carregamento (NOR, 2013), sendo as propriedades dependentes da temperatura, tempo, nível de vácuo ou a natureza da atmosfera protetora. Nessa etapa, o componente fica sujeito a contaminação por elementos presentes na atmosfera de sinterização ou nos lubrificantes, o que pode comprometer as propriedades mecânicas finais (YU et al., 2017; BARIL et al., 2011). Além disso, problemas como instabilidade dimensional na produção de espumas com altas porcentagens de *space holders* (LAPTEV et al. 2015) e selagem da porosidade aberta (DAUDT et al. 2015), foram reportados na literatura como dificuldades atuais. Em estudos recentes (DAUDT et al. 2015, 2017), descobriu-se que o tratamento com plasma aumenta a precisão dimensional e a porosidade aberta de amostras de Ti altamente porosas produzidas por moldagem de pós por injeção. O processo a plasma possui vantagens comparado a processos tradicionais por oferecer um ambiente de sinterização extremamente limpo e reativo, o que elimina impurezas e possibilita um alto controle de processo devido a liberdade de parâmetros como voltagem, natureza da atmosfera, ciclo de trabalho e pressão. Além disso, o processo possibilita a extração de ligantes ou materiais voláteis e o posterior tratamento de superfície de materiais em um único ciclo.

A via de produção de espumas de Ti anteriormente mencionada pode ser aplicada também para ligas de Ti, abrindo um leque ainda maior de exploração de combinação de propriedades para aplicações biomédicas. Do ponto de vista da produção de ligas a base de titânio, alguns elementos se destacam na literatura, como Ta, Sn, Nb, Zr (CUEVAS et al., 2018; KUNII et al., 2019; STENLUND et al., 2015). As ligas binárias Ti-Ta têm atraído grande interesse devido à sua excelente combinação de alta resistência, módulo elástico relativamente baixo devido a formação da fase Ti- $\beta$  e resistência à corrosão superior à do Ti puro (DERCZ et al., 2018). Do ponto de vista da biocompatibilidade, Ta e Sn puros são elementos interessantes, pois são classificados como altamente biocompatíveis (BIESIEKIERSKI et al., 2012). Porém, a utilização de Sn puro ou Ta puro como biomateriais, quando comparados com propriedades de ossos humanos, possuem desvantagens claras em relação ao Ti: valores de densidade mais elevados quando comparados com a densidade óssea humana  $< 1,0 \text{ g/cm}^3$  (densidade de Sn é 7,2

g/cm<sup>3</sup> e densidade de Ta é 16,4 g/cm<sup>3</sup>). No entanto, uma vantagem é que Ta e Sn podem ser usados como elementos de liga em ligas à base de Ti.

De acordo com o acima exposto, espumas de ligas de Ti são vastamente exploradas por possuírem propriedades desejáveis quando aplicadas para fins biomédicos. Considerando as propriedades mecânicas que se visa obter, buscando uma maior biocompatibilidade, a mais importante é o módulo de elasticidade menor que 30 GPa. Além disso, as ligas devem exibir resistência à corrosão possuindo elementos biocompatíveis com o corpo humano. Todas essas características são necessárias para prolongar a vida útil do implante no interior do corpo humano, evitar cirurgias de revisão, reduzir o custo e melhorar a qualidade de vida do seu portador.

Nesse sentido, esse trabalho visa produzir componentes à base de titânio para aplicações biomédicas via metalurgia do pó e sinterização assistida por plasma. Estudos com titânio puro e a liga Ti-13Ta-6Sn foram realizados em amostras densas e porosas a fim de produzir um leque de opções de aplicação desses componentes como implantes biomédicos, explorando suas características de biocompatibilidade em relação ao que se é hoje encontrado na indústria comercial. No sentido mais específico, esse trabalho tem o objetivo de produzir, entender a síntese e analisar a liga Ti-13Ta-6Sn do ponto de vista mecânico, estrutural e de corrosão, procurando obter maiores valores de dureza, limite de escoamento e menor módulo elástico que o CP-Ti. Além disso, o trabalho visa produzir espumas que exibam características morfológicas interessantes do ponto de vista de osteointegração e propriedades mecânicas, que evitem o efeito *stress shielding*. Por fim, o trabalho busca investigar a citotoxicidade da nova liga Ti-13Ta-6Sn procurando viabilizar sua aplicação em estruturas biológicas, buscando mitigar efeitos citotóxicos ao corpo humano (BOYCE et al., 1983; KHADIJA et al., 2018; KAWAHARA et al., 2011).

## 2. OBJETIVOS

---

Esse trabalho tem como objetivo geral desenvolver, via metalurgia do pó, método *space holder* e sinterização assistida por plasma, componentes porosos à base de titânio puro (CP-Ti) e da liga Ti-13Ta-6Sn com mais de 50 vol.% de poros, adequados para aplicações na indústria biomédica, ou seja, que reduzam o fenômeno de *stress shielding*, que tenham a arquitetura porosa altamente controlável e que sejam biocompatíveis do ponto de vista biológico e estrutural. O estudo da liga Ti-13Ta-6Sn objetiva obter um material que exiba vantagens comparado ao CP-Ti.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Explorar a técnica assistida por plasma na sinterização e na extração do *space holder* em uma só etapa, em amostras de CP-Ti densas e porosas, comparando com o método tradicional de sinterização.
2. Desenvolver espumas de CP-Ti com porosidade interconectada, exibindo poros com tamanhos entre 180 e 600  $\mu\text{m}$ , forma definida e com arquitetura porosa homogênea através da adição de *space holders*, obtendo módulo elástico menor que 30 GPa.
3. Sinterizar a plasma amostras densas de liga Ti-13Ta-6Sn produzidas via moagem de alta energia, que exibam menor módulo elástico, maior limite de escoamento e maior dureza que o CP-Ti, e não-citotoxicidade em situações biológicas.
4. Desenvolver espumas da liga Ti-13Ta-6Sn com módulo elástico inferior a 30 GPa, com arquitetura porosa homogênea, poros com forma definida, distribuição de tamanhos de poro controlável (tamanhos entre 180 e 600  $\mu\text{m}$ ), e elevada resistência a corrosão em situações biológicas simuladas e comparar com as propriedades das espumas de CP-Ti.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

Essa seção tem como objetivo revisar e apresentar os conceitos, tecnologias e conhecimentos necessários para a melhor compreensão do objeto de estudo apresentado. Encontram-se detalhados desde a história das técnicas, evolução dos equipamentos e dos materiais, vantagens e desvantagens do uso do titânio, detalhamento do processamento de pós de liga de titânio e o estado da arte da produção de espumas para implantes com alto grau de osteointegração. Esses conhecimentos estes essenciais para uma leitura fluída com entendimento completo das motivações, objetivos e resultados desse trabalho.

#### 3.1 BIOMATERIAIS

##### 3.1.1 Introdução aos biomateriais

Existem diversos significados para o termo “biomaterial” visto que muitas características devem ser tomadas em conta para essa interpretação. Ao longo dos anos, diversos significados foram debatidos a nível de aplicação, estrutura e propriedades para que um material pudesse ser chamado de biomaterial. Hoje, uma definição endossada pela Sociedade Europeia de Biomateriais relata que biomateriais são componentes de metal, cerâmica, polímero ou compósitos de dois ou mais destes, produzidos e designados pelo homem, usados para aplicações dentro do corpo humano, substituindo, monitorando, tratando ou facilitando a regeneração de tecidos (TANZI et al. 2019). Como ciência, os biomateriais datam de aproximadamente 50 anos atrás, embora a técnica de introdução de materiais no corpo humano seja utilizada há séculos.

No corpo humano, o tecido ósseo, basicamente formado por um mineral chamado hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), é encontrado em duas estruturas. A primeira é o osso trabecular ou esponjoso, composto por uma rede porosa interconectada de placas e varetas dispostas em várias configurações, formando uma espuma aberta com densidade em torno de 0,05-1,0 g/cm<sup>3</sup> e um módulo elástico baixo, em torno de 0,76 a 4 GPa (GIBSON, 1985; SINGH, 1978), que varia muito dependendo da direção do esforço. O segundo tipo é o osso cortical ou compacto, caracterizado por possuir maior densidade (1,99 g/cm<sup>3</sup>), menor porosidade, maior atividade celular (CLARKE, 2008; YASZEMSKI et al., 1996) e maior módulo elástico, variando de 17 a 30 GPa na direção longitudinal e de 6 a 13 GPa na direção transversal. Normalmente, as duas formas de osso podem ser encontradas juntas em diferentes configurações fazendo com que o osso tenha uma combinação de

características como uma excelente capacidade de absorção de energia pelo tecido esponjoso e melhor resistência mecânica exercida pelo osso cortical. Por exemplo, o osso cortical constitui a concha tubular externa dos ossos longos e a superfície externa dos ossos pequenos e chatos, enquanto o osso trabecular compõe a parte interna dos ossos pequenos, as extremidades dos ossos longos e entre as superfícies dos ossos chatos (YASZEMSKI et al., 1996). Em alguns casos, como danos graves ou fraturas, os ossos precisam ser substituídos. A substituição bem-sucedida desse tecido por uma estrutura complexa que imite as particularidades anisotrópicas e as propriedades mecânicas pode ser desafiadora sem o uso de materiais biocompatíveis.

Nesse sentido, os biomateriais artificiais são as soluções para esses problemas, pois seu implante cirúrgico ajuda a restaurar a função das estruturas funcionalmente comprometidas. Atualmente no mundo, existe um aumento na demanda por novos implantes de longa duração, pois os dados coletados sobre cirurgias de substituição total da articulação permitem estimar através de projeções que até o final de 2030, o número total de substituições de quadril, por exemplo, aumentará 174% (572.000 procedimentos por ano) e que as artroplastias totais do joelho cresçam 673% em relação a demanda atual (3,48 milhões de procedimentos por ano) (KURTZ et al., 2007). O motivo das substituições articulares é atribuído a doenças relacionadas ao desgaste como osteoporose (enfraquecimento dos ossos), osteoartrite (inflamação nas articulações ósseas) e traumas. Não apenas as cirurgias de substituição por implantes aumentaram, mas também a cirurgia que dá conta da revisão do material implantado no quadril e joelho, por exemplo. Essas informações reforçam o protagonismo dos biomateriais no âmbito da pesquisa e desenvolvimento.

Um bom biomaterial é aquele que atende aos seguintes requisitos: propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e resistência à corrosão) compatíveis com a estrutura substituída e osteointegração, no caso de biomateriais para aplicações ósseas (GEETHA et al., 2009). Por definição, a biocompatibilidade é a habilidade do material de atuar como um bom hóspede em um determinado ambiente de aplicação que exerça interação sobre ele (WILLIAMS, 1999). A resposta biológica é a resposta local e sistêmica do organismo hospedeiro ao biomaterial implantado. Exemplos de respostas apropriadas do biomaterial incluem baixa susceptibilidade a formação de coágulos sanguíneos, resistência à colonização bacteriana e cicatrização normal e sem complicações, resistência a ciclos de esforços mecânicos e corrosão. Nesse contexto, a avaliação das respostas biológicas é uma medida da



magnitude da duração dos biomateriais no corpo humano. Na prática, a avaliação das respostas biológicas é realizada para determinar se o biomaterial funciona como pretendido e não apresenta dano significativo ao paciente, avaliando condições que simulam seu uso (ANDERSON, 2001). Essa definição traz a compreensão de como atuam os mecanismos de biocompatibilidade, e como elas podem ser testadas ou melhoradas.

Dentro do escopo de utilização dos biomateriais em organismos, destacam-se três grandes objetivos: reparação, substituição e regeneração (TANZI et al. 2019).

- **Reparação:** restauração de um corpo contínuo não funcional (processo natural acelerado por produtos regulados como drogas, dispositivos ou objetos biológicos).

- **Substituição:** substituição funcional parcial de um tecido ou órgão doente ou danificado, usualmente sem replicação da estrutura natural (próteses, órgãos artificiais, transplantes ou enxertos).

- **Regeneração:** geração de um novo tecido funcional e estruturalmente análogo ao tecido ou órgão danificado.

Baseado na reação do tecido ao material, os biomateriais podem ser classificados em três possíveis categorias: bioinerte, bioativo, biomimético (TANZI et al. 2019):

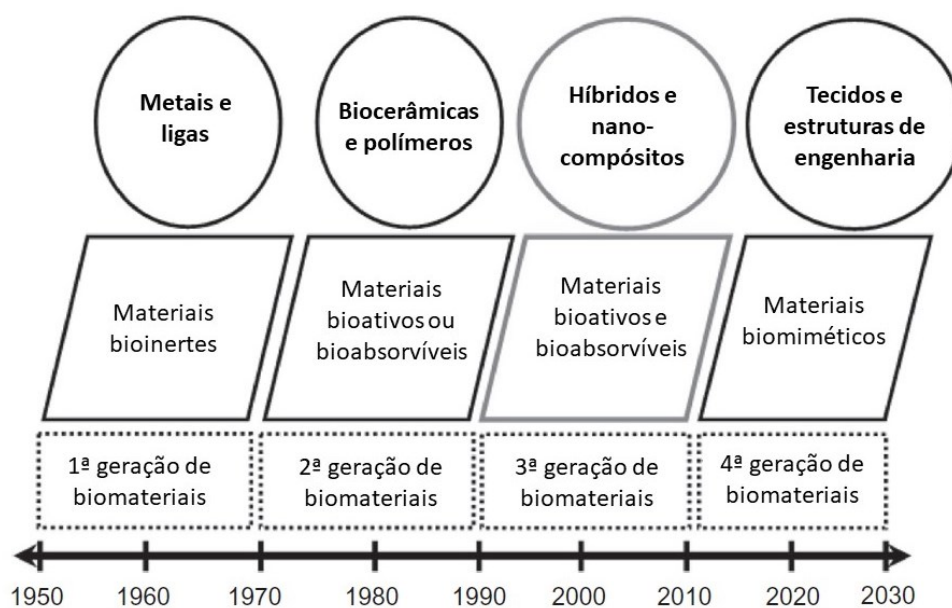
- **Bioinerte:** nenhuma reação química ocorre entre o implante e o tecido. Materiais bioinertes são geralmente separados de tecidos ósseos por uma camada de tecido fibroso, embora em alguns casos eles podem estabelecer contato direto com o tecido adjacente.

- **Bioativo:** o material tem a capacidade de estabelecer ligações químicas com os tecidos. Quando relacionado com tecidos ósseos, essa interação é chamada de osteointegração, consistindo em uma aplicação de colágeno e uma fase mineral na superfície do implante.

- **Biomimético:** os materiais biomiméticos são materiais sintéticos ou não naturais que imitam materiais naturais ou que seguem um design derivado da natureza (ZHANG, et al. 2014).

É apropriado ressaltar que a escolha do material ou a combinação de materiais seguiu, até hoje, uma evolução histórica, conforme mostrado na Figura 1, considerando o tecido ósseo. No entanto, em qualquer caso, a seleção da estratégia depende do tipo de dispositivo ou da aplicação específica.

Figura 1 - Evolução de biomateriais no reparo e regeneração óssea.



Fonte: adaptada de ALLO et al., 2012.

Apesar de todos os avanços no campo dos biomateriais, cirurgias de revisão e reparação de implantes ainda são muito comuns. Essas cirurgias, além de causar dor física, abalos psicológicos e inatividade ao paciente, são muito caras. Portanto, é esperado um grande aumento na fabricação de implantes nos próximos anos, visando substituir os implantes já aplicados. A crescente demanda por implantes torna necessário que os esforços de desenvolvimento de biomateriais sejam acelerados. Atualmente, os materiais utilizados para essas aplicações são aço inoxidável 316L, ligas de cobalto-cromo e ligas à base de titânio. Porém, esses materiais exibiram tendências a falhar após o uso a longo prazo devido a várias razões, como alto módulo elástico em comparação com o osso, baixa resistência ao desgaste, baixa resistência à corrosão e reduzida biocompatibilidade.

Outro motivo para o aumento no número de cirurgias de revisão é devido à maior expectativa média de vida da população mundial. Anteriormente, a substituição total de joelho era mais comumente realizada em pacientes com ao menos de 65 anos de idade e, portanto, a longevidade esperada dos implantes ortopédicos era considerada apenas por cerca de 15 anos [AAOS]. No entanto, o cenário mudou, devido aos avanços na tecnologia médica, fazendo aumentar a expectativa de vida humana. Ao mesmo tempo, o prognóstico de longevidade é ainda maior para aqueles que necessitaram de cirurgias de reparação devido a esportes ou hábitos de exercício incorretos/excessivos ou ainda devido a acidentes. Assim, espera-se que os implantes sirvam por um período muito maior sem a

necessidade de serem substituídos ou revisados. Por esse motivo, o desenvolvimento de um material apropriado com alta longevidade e excelente biocompatibilidade é uma demanda essencial.

### 3.1.2 Biomateriais Metálicos

Dentre os três grandes grupos de materiais e os compósitos, os metais são frequentemente usados no corpo humano para fins de ortopedia, como hastes e bolas de quadril e joelho, onde o tecido duro (estruturas ósseas) deve ser reparado ou substituído. Metais também são utilizados em aplicação de *stents* (em angioplastia), guias (em marcapassos) e cliques cirúrgicos ou grampos. Aplicações no campo da odontologia também são recorrentes como corpos metálicos envoltos por amálgama ou ouro para reparar cavidades ou substituir dentes quebrados (DONACHIE, 1998).

Por possuir diversos tipos de estruturas sensíveis a esforços, suportando pressões e carregamentos em direções e magnitudes variados devido aos inúmeros graus de liberdade de movimento, o corpo humano possui tecidos que se submetem a diferentes funções, desempenhando muitos papéis. Nesse sentido, inúmeras aplicações biomédicas dependem de implantes com um ou mais componentes metálicos, que possuem características diferenciadas se comparadas aos outros grandes grupos de materiais, como alta tenacidade aliada a elevada resistência ao desgaste, ductilidade e resistência mecânica e a fadiga (HSU et al., 2013; WANG et al., 2009). Visto isso, os metais têm uma importância notável no campo de biomateriais.

Algumas aplicações, por exemplo, são específicas para a substituição de tecidos danificados ou disfuncionais para restaurar a funcionalidade, como em aplicações ortopédicas nas quais todo ou parte de osso ou articulação são substituídos ou reforçados por componentes de ligas metálicas (LEYENS; PETERS, 2003).

Em geral, os metais têm características específicas que os tornam adequados para aplicação no corpo humano e devem ter as seguintes propriedades (TANZI et al. 2019):

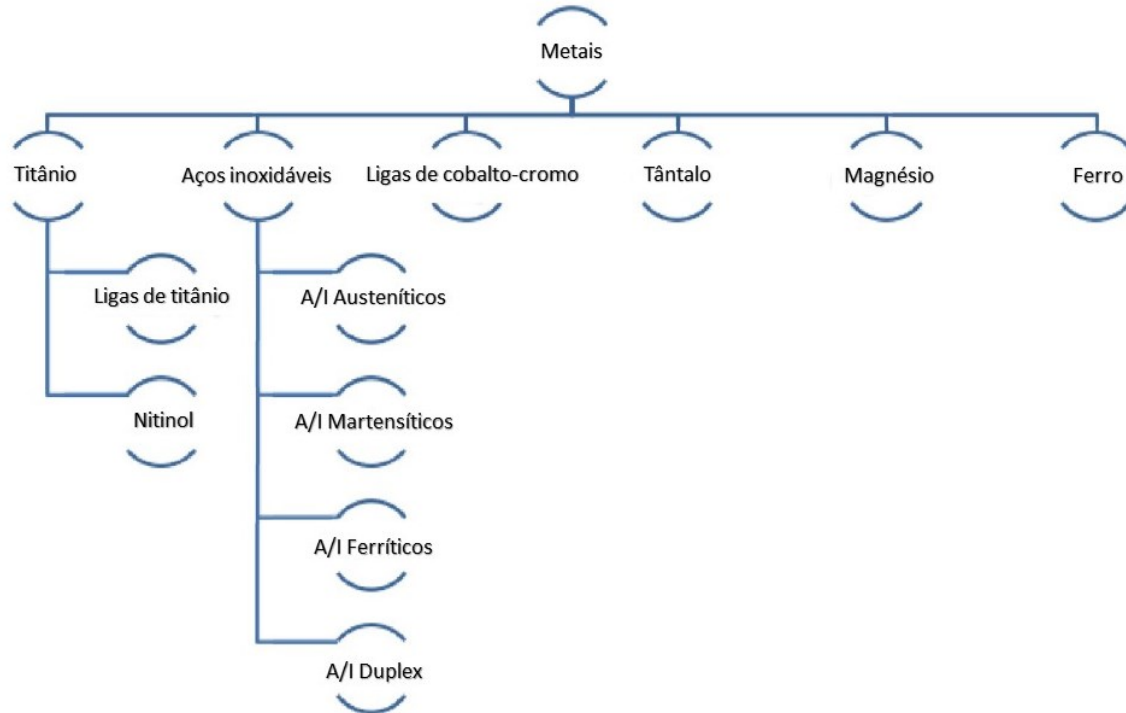
- Biocompatibilidade: capacidade de um material de se integrar com o corpo humano. É medida pela reação do corpo ao implante (WILLIAMS, 2008) e sua degradação; não toxicidade; não alergenicidade;
- Resistência à corrosão (em particular, corrosão por pites e fendas);
- Características mecânicas adequadas;
- Alta resistência ao desgaste.

O ambiente interno do corpo é altamente corrosivo e degrada os materiais do implante, resultando na liberação de íons metálicos nocivos. Assim, é necessário que haja uma proteção entre o material do implante e o ambiente corrosivo. Nos metais, essa proteção é comumente proporcionada por óxidos estáveis na superfície dos biomateriais que tem o poder de aumentar sua resistência à corrosão e que, ao mesmo tempo, deve permitir uma boa biocompatibilidade, em termos, por exemplo, de boa adesão e não toxicidade. Além disso, as propriedades mecânicas de um metal são importantes e precisam atender aos requisitos de uma aplicação específica no corpo humano, como anteriormente mencionado. Pensando-se criticamente, as propriedades necessárias para uma substituição de um quadril devem ser diferentes daquelas necessárias para um *stent* vascular, pois a condição e o padrão de estresse aos quais o metal está sujeito são completamente diferentes. Ademais, uma característica importante está relacionada à resistência a tensões cíclicas de alta repetição em conjunto com o ambiente altamente corrosivo. A importância da resistência à fadiga do metal é diretamente ligada ao fato de que uma pessoa pode experimentar, em média, 1-2,5 milhões de ciclos de estresse no quadril por ano (dependendo da atividade física diária do indivíduo). Portanto, na vida de uma pessoa, isso significa 50 a 100 milhões de ciclos de estresse durante um período de 50 anos.

Vários metais, como mostra a Figura 2, são utilizados para uma grande variedade de aplicações biomédicas, com titânio e suas ligas, aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, sendo estes os metais mais comumente usados para diferentes aplicações implantáveis. Por outro lado, as ligas de Ni-Ti (Nitinol) e tântalo despontam como novas opções de utilização. As primeiras ligas utilizadas como materiais para aplicação em tecidos foram os aços inoxidáveis 316L (316LSS) e as ligas de cromo-cobalto Co-Cr e Co-Cr-Mo (LEYENS; PETERS, 2003). Por muito tempo essas ligas foram amplamente utilizadas como implantes devido a sua, até então, apreciável biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Porém, pesquisas recentes observaram algumas desvantagens. Essas ligas exibiram alto módulo de elasticidade (E) na ordem de 200 GPa, valor de E o qual é mais elevado se comparado com o valor E do osso cortical o que pode causar perda da densidade óssea devido ao baixo nível de sollicitação mecânica do osso. Além disso, essas ligas têm como característica altas densidades ( $7,9 \text{ g/cm}^3$  e  $8,3 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente), se comparadas com ligas de Ti ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), ocasionando maiores cargas de trabalho por parte do portador da prótese. Ademais, pesquisadores reportaram que os elementos químicos presentes nos aços inoxidáveis (Cr e Ni) e nas ligas Co-Cr podem

produzir efeitos tóxicos ao organismo humano (GARCIA et al., 2020; MANAM et al., 2017). Wapner (1991) estudou em suas pesquisas a toxicidade de elementos como Ni, Co e Cr e observou em animais, doenças de pele como dermatites devido a toxicidade do Ni e McGregor et al. (2000) observaram que inúmeros animais testados apresentaram carcinomas devido à presença de Co.

Figura 2 - Metais mais usados para aplicações biomédicas.



Fonte: adaptada de (TANZI et al. 2019)

Os materiais metálicos não estão sujeitos a ambientes uniformes dentro do corpo humano. O ambiente fisiológico normal pode ser generalizado como pH 7,4, com uma solução salina de 0,9% (em peso), a 37 °C. Essas condições variam em certos órgãos por razões metabólicas ou de transporte de íons (GUYTON; HALL, 1996), com o pH do líquido gástrico apresentando valores em torno de 1,5. O pH da urina varia de 4,5 a 8,0 devido ao papel do rim na manutenção do pH sistêmico. O pH no microambiente em torno das bactérias causadoras de cárie dentária pode ser tão baixo quanto 2,2 (BADET et al. 2001). Durante a cicatrização normal de fraturas, por exemplo, o pH dos tecidos locais pode diminuir para 5,5 na ausência de infecção, como observado por LAING em 1973. O mesmo autor observou um aumento para 9,0 na presença de infecção.

Na esfera dos biomateriais, a corrosão de peças metálicas pode levar a efeitos adversos significativos na biocompatibilidade do componente. À medida que a corrosão ocorre, os produtos da corrosão podem se acumular nos tecidos vizinhos ao implante. As espécies iônicas liberadas podem participar de processos metabólicos e podem afetar a função geral do componente no ambiente pretendido. As espécies organometálicas podem ser formadas pela reação de proteínas com os metais, inibindo a função previamente pretendida. Além disso, alguns indivíduos têm hipersensibilidade a certos íons metálicos que podem produzir respostas imunes localizadas ou sistêmicas (JOHN, 2012).

Em geral, metais e ligas metálicas qualificadas para uso em dispositivos médicos alcançam sua compatibilidade através da formação de filmes passivos contínuos que impedem ou limitam significativamente as taxas de corrosão encontradas no ambiente fisiológico. Um mecanismo de falha de biocompatibilidade é a ocorrência de condições que danificam o filme passivo ou impedem sua formação. Alterações nas condições ambientais ao redor do componente, desgaste de superfícies em movimento e desgaste entre os componentes podem contribuir para a perda da proteção contra corrosão. Em alguns casos, o aumento da corrosão pode, por si só, contribuir para mudanças no ambiente fisiológico e causar outros problemas de corrosão (JOHN, 2012). Todos os metais implantados liberam íons metálicos no tecido circundante, e os tecidos devem responder de alguma maneira. Em geral, a resposta é relativamente inócua e os metais são considerados biocompatíveis.

Em relação ao comportamento das ligas metálicas na formação da camada de óxidos, Liang et al. (1967), observaram que a maioria dos elementos usados para produzir as ligas metálicas de implantes usadas na indústria biomédica não são intrinsecamente inertes, mas a formação do filme passivo é devido a um elemento que constitui uma parcela da composição química do componente. As ligas de aço inoxidável e cobalto-cromo, por exemplo, dependem da presença de cromo na liga para sua passividade. A biocompatibilidade desses materiais é determinada *in vitro* (fora do corpo) e *in vivo* (no corpo vivo) sob condições padronizadas e controladas.

A resposta usual à presença de materiais metálicos nos tecidos vivos é a produção de uma camada de tecido fibroso que envolve o implante e fornece uma barreira parcial à interação fisiológica com o metal, criando um microambiente ao redor do implante. Nos testes de biocompatibilidade aceitáveis, a espessura da cápsula de tecido fibroso e a quantidade e identidade das células presentes nos tecidos circundantes são comparadas com as de ligas com um longo histórico de uso bem-sucedido com uma resposta tecidual

aceitável. Alguns materiais, principalmente titânio e tântalo, podem ser implantados no tecido sem a formação de uma cápsula de tecido fibroso reativa (STEINEMANN et al., 1986; SUNDGREN et al., 1986; BLACK, 1994). Essa característica é explorada no uso de implantes de titânio e tântalo no osso porque, na ausência de micromovimentação, o osso volta a crescer para a superfície sem uma cápsula interveniente de tecidos moles, potencializando uma melhor estabilidade mecânica do componente. Os pesquisadores pioneiros Liang et al. (1967) anteriormente mencionados testaram ainda nos anos 60 mais de 40 ligas e 13 metais puros em coelhos para caracterizar as membranas criadas ao redor da prótese. Seus resultados mostraram que as ligas de Ti e Ti puro foram as que apresentaram menor resposta interativa do corpo, sugerindo esses materiais para pesquisas futuras nos anos 90, como de fato foi realizado.

### **3.1.3 Titânio como biomaterial**

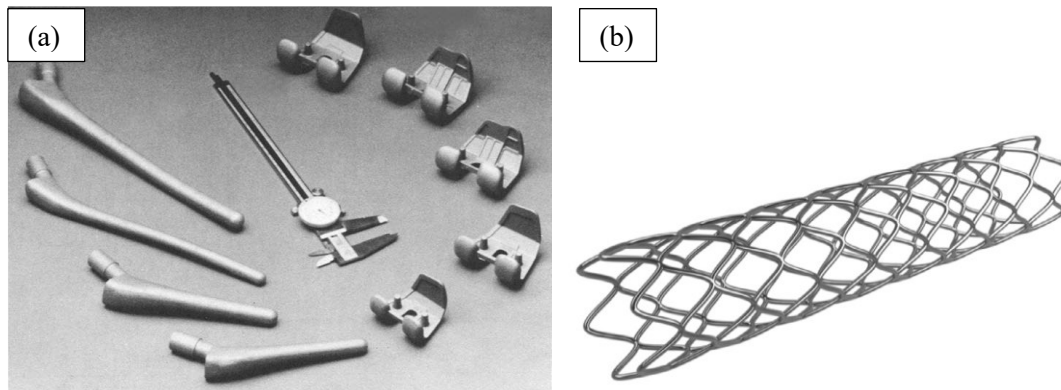
Os componentes de Ti comercialmente puro (CP-Ti) e de ligas de Ti são amplamente utilizados como biomateriais devido à sua excelente combinação de propriedades como alta resistência específica, apresentando apenas 60% da densidade e limite de escoamento da ordem de duas vezes a do aço inoxidável, menor módulo elástico com magnitudes mais compatíveis com o osso humano, adequada rigidez, tenacidade, absorção de energia, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, além da ausência de elementos tóxicos para o corpo humano (HSU et al., 2013; WANG et al., 2009).

As pesquisas sobre titânio como material de implante começaram na década de 1950 na Universidade de Cambridge (LAMPMAN, 2018), onde uma folha de titânio foi incorporada ao tecido mole das orelhas de coelho para um estudo *in vivo* do fluxo sanguíneo. Em 1952, o cirurgião ortopédico sueco Per-Ingvar Branemark adotou o uso de titânio em Cambridge como implante para estudar a cicatrização e regeneração óssea no fêmur de coelhos. Branemark observou que as próteses de titânio não podiam ser removidas do osso após um período de cicatrização e que o osso se conectava ao titânio em uma proximidade tão grande que aderiu efetivamente ao metal. Branemark estudou ainda mais afundo animais e humanos e, em seguida, desenvolveu e testou parafusos de titânio puro para implantes dentários. No final da década de 1960 e no início da década de 1970, Branemark et al. (1971) demonstraram a capacidade do osso natural de aceitar titânio implantado durante seus estágios de remodelação, para que o titânio fique

firmemente fixo ao osso. Isso levou ao conceito de osteointegração, que revolucionou a indústria de implantes dentários.

A partir desses desenvolvimentos iniciais, o titânio e suas ligas são até hoje amplamente utilizados em uma grande variedade de aplicações, como bombas cardíacas artificiais, estojos de marcapasso, peças de válvulas cardíacas e substituições de ossos ou articulações do quadril ou placas ósseas. Atualmente, as substituições do quadril são uma aplicação biomédica comum das ligas de titânio e quase metade de todas as substituições do joelho usam titânio. A Figura 3 mostra alguns dos componentes citados.

Figura 3 - (a) Próteses de implante de joelho e quadril em liga de titânio fundido e (b) Stent de Nitinol.



Fonte: Davis (2008) e Tanzi et al. (2019)

O CP-Ti é um material alotrópico que exibe duas organizações cristalinas estáveis. A temperatura ambiente, o Ti apresenta uma estrutura Ti- $\alpha$  hexagonal compacta (HC) com parâmetros de rede  $a = b = 0.295$  nm,  $c = 0.468$  nm, e  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . A altas temperaturas, a fase Ti- $\beta$  possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) com parâmetros de rede  $a = b = c = 0.332$  nm, e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . A transição para fase  $\alpha$ , de estrutura hexagonal (HC), ocorre quando ao se resfriar, o material atinge temperaturas menores que  $882,5$  °C até a temperatura ambiente. Ligas de titânio podem apresentar a fase  $\beta$  de forma estável a temperatura ambiente com a adição de elementos apropriados, podendo então exibir componentes com fase  $\alpha$ ,  $\beta$  ou uma mistura de ambos.

O titânio e as ligas de titânio, incluindo suas formas alotrópicas, possuem características mecânicas que são atraentes para diferentes aplicações implantáveis. A característica mais importante dessas ligas é sua excelente resistência à corrosão, mesmo em ambientes agressivos como o corpo humano. Além da corrosão por atrito, a resistência



à corrosão das ligas de Ti é superior à das ligas de aço inoxidável e Co-Cr (TANZI et al. 2019). Outra vantagem do titânio como implante biomédico é sua radio-opacidade (isto é, capacidade de bloquear raios-X) o que facilita sua observação através da geração de imagens. O titânio é mais radiopaco que o cobalto e o aço inoxidável.

O CP-titânio (CPF67) é classificado pela ASTM em quatro graus diferentes: Grau 1, Grau 2, Grau 3 e Grau 4, dependendo da quantidade de impurezas (por exemplo, oxigênio, nitrogênio, ferro) presentes no metal. Em particular, a classificação é baseada na quantidade de oxigênio no Ti que pode influenciar suas propriedades mecânicas. Quando a porcentagem de O aumenta de 0,18 (Grau-1) para 0,40 (Grau-4), a resistência à tração aumenta, assim como a resistência ao escoamento. Em geral, a presença de impurezas ou elementos de liga leva ao aumento da resistência, reduzindo a ductilidade. Além disso, a resistência à fadiga é aumentada com o acréscimo da quantidade de oxigênio (TANZI et al. 2019).

Ligas Ti- $\alpha$ : as ligas  $\alpha$  contêm, como estabilizador, alumínio, gálio, e zircônio. O diagrama de fases das ligas de Ti com estabilizador  $\alpha$  é relatado na Fig. 2.4. Essas ligas não podem ser significativamente reforçadas por tratamento térmico e, como resultado, elas não apresentam nenhuma melhora significativa em comparação com as ligas CP. As ligas  $\alpha$  têm aplicações biomédicas limitadas devido à sua baixa resistência mecânica à temperatura ambiente em comparação com as ligas beta e  $\alpha+\beta$ . Uma subdivisão da liga  $\alpha$  se chama liga *near  $\alpha$* , que contém até 10% de  $\beta$ .

Ligas Ti  $\alpha$ - $\beta$  (entre 10% e 30% de  $\beta$ ): as ligas  $\alpha$ - $\beta$  contêm estabilizadores  $\alpha$  (por exemplo, alumínio) e estabilizadores  $\beta$  (por exemplo, tântalo, vanádio, molibdênio). Como resultado, à temperatura ambiente, uma mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexiste. Elas exibem boa conformabilidade e o seu estado em solução pode ser usado para aumentar a resistência dessas ligas em 30% a 50% quando comparado ao estado recozido. As ligas  $\alpha$ - $\beta$  são caracterizadas por alta resistência à tração e não são soldáveis se a fase  $\beta$  for superior a 20%. Exemplos de ligas  $\alpha$ - $\beta$  usadas para aplicações biomédicas são Ti-6Al-4V (F1472), Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe. Em particular, o Ti-6Al-4V é comumente usado para aplicações biomédicas ou aeroespaciais, mas é relatado que o vanádio e o alumínio podem causar, a longo prazo, reações adversas em alguns casos, como Alzheimer, neuropatia e osteomalácia (BOYCE et al., 1983; KHADIJA et al., 2018; KAWAHARA et al., 2011).

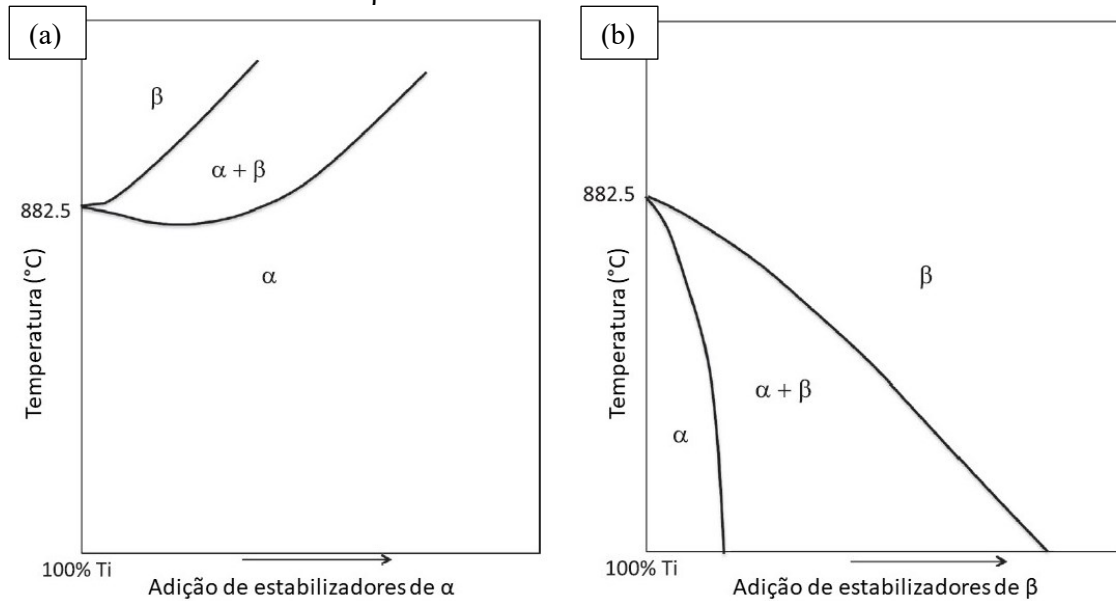
Uma limitação das ligas  $\alpha$ - $\beta$  (em relação às ligas beta) em aplicações ortopédicas é a incompatibilidade de seu módulo de elasticidade em relação ao osso. A distribuição

do estresse ao redor de um osso de implante ortopédico melhora quando o módulo elástico do biomaterial se aproxima mais dos ossos corticais. A proteção contra o estresse (*stress shielding*) ocorre quando há incompatibilidade entre os módulos do implante e o tecido duro adjacente. O movimento relativo ocorre na interface biomaterial-tecido como resultado de uma diferença nos módulos elásticos e pode resultar em grave deterioração da interface do tecido biomaterial ou uma falha total. Idealmente, um material usado para a substituição de tecidos ósseos deve ter um módulo de elasticidade semelhante ao do osso (LAMPMAN, 2012).

Ligas Ti- $\beta$  (> 30% de  $\beta$ ): ligas  $\beta$  contendo elementos de liga (por exemplo, molibdênio, ferro, vanádio, tântalo, nióbio, níquel, cromo, cobalto, cobre, tungstênio, manganês) que permitem estabilizar à temperatura ambiente possuem a estrutura cristalina CCC (Fig. 2.4). As ligas  $\beta$  exibem uma excelente capacidade de forjamento, pois podem ser temperadas e moldadas a frio. No entanto, elas podem ser tratadas com solução sólida e envelhecidas com altos níveis de resistência acima das ligas  $\alpha$ - $\beta$ . As ligas  $\beta$  exibem um módulo de elasticidade menor (devido ao menor empacotamento atômico) entre as ligas de titânio usadas para implantes biomédicos, reduzindo o problema de contraste de valor entre o módulo da prótese e do osso, aumentando a osteointegração, biocompatibilidade e a resistência ao desgaste, e assim também o seu emprego para implantes ortopédicos. Além disso, uma vantagem das ligas  $\beta$  em comparação com as ligas  $\alpha$ -Ti e ligas  $\alpha$ - $\beta$  está relacionada à presença, como estabilizadores  $\beta$ , de elementos como nióbio, zircônio, tântalo e molibdênio, mais biocompatíveis que os usados para formar ligas  $\alpha$ -Ti (por exemplo, alumínio) e ligas  $\alpha$ - $\beta$  (por exemplo, vanádio). As ligas binárias Ti-Ta, em especial, atraíram um grande interesse devido à sua excelente combinação de alta resistência, um módulo relativamente baixo e uma resistência à corrosão superior à do Ti puro (DERCZ et al., 2018). A adição de 13 at.% Ta fornece uma boa combinação de alta resistência e baixo módulo de elasticidade (GEETHA et al., 2009), mas aumentar a adição de Ta além de 13 at.% aumenta significativamente a densidade da liga, o que é desfavorável para muitas aplicações, especialmente como biomaterial. Baseada nessas informações, diversos trabalhos recentes desenvolveram ligas de titânio com esses elementos para aplicações biomédicas (AGUILAR et al., 2019; GUERRA et al., 2020; WANG et al., 2009).

A Figura 4 ilustra o comportamento do diagrama pseudobinário de fase do Ti com a adição de elementos de liga estabilizadores de  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Figura 4 - (a) Diagrama pseudobinário de fases dos estabilizadores Ti- $\alpha$ ; (b) diagrama de fases dos estabilizadores Ti- $\beta$ .



Fonte: adaptada de (TANZI et al. 2019)

O CP Ti é usado principalmente em aplicações ortopédicas que não exigem alta resistência, como parafusos e grampos para cirurgia da coluna vertebral, aplicações maxilofaciais e craniofaciais (por exemplo, placa óssea e parafusos) e aplicações dentárias (por exemplo, implantes osteointegrados). Por outro lado, as ligas de Ti são usadas para uma ampla gama de aplicações, incluindo substituições totais da articulação, implantes dentários, estojos de marcapasso e alojamento para dispositivos de assistência ventricular. Entre as ligas  $\alpha$ - $\beta$ , a liga F1472 (Ti6Al4V) é a mais comum usada em dispositivos implantáveis, como a substituição total da articulação. As outras ligas  $\alpha$ - $\beta$  (isto é, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe) são usadas em hastes, placas, parafusos e pregos do quadril femoral.

Pesquisas recentes (AGUILAR et al., 2019; PRASANTHI et al., 2016; YU et al., 2017) reportaram o aparecimento e a estabilização a temperatura ambiente de uma estrutura alotrópica metaestável em Ti puro e ligas, portando organização atômica cúbica de face centrada (CFC), chamada fase Ti- $\gamma$ , com parâmetros de rede de aproximadamente  $a = b = c = 0.4279$  nm, e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Essa estrutura foi primeiramente observada em filmes finos, contornos de grão e por fim, em pesquisas mais recentes, em todo o volume do componente. Segundo os pesquisadores, duas condições importantes foram necessárias para satisfazer a formação e a estabilização da estrutura CFC: alta deformação plástica e/ou estrutura granular nanométrica, fatores que reduziram significativamente a

energia livre de Gibbs de formação dessa estrutura cristalina (XIONG et al., 2012). Quando uma tensão externa é aplicada, as deformações podem promover uma transformação da estrutura cristalina, denominada transformação induzida pela deformação (SAMIEE et al., 2018). A tensão promove os movimentos dos átomos em planos de cristal específicos para reduzir a energia livre, esse deslocamento incentivando uma transformação de fase. Esses tipos de transformações exibem uma relação de orientação específica (OR), na qual dois cristais (fase pai e fase do produto) estão relacionados em planos e direções específicos.

Para o caso do titânio CP, a transformação metaestável e subsequente estabilização da fase CFC-Ti foi obtida por alguns pesquisadores através de altos graus de compressão criogênica (HONG et al., 2013), abrasão mecânica de alta energia (MANNA et al. 2003) e laminagem de chapas micrométricas a temperatura ambiente (YU et al., 2017). Para ligas de Ti a fase CFC-Ti foi obtida, por exemplo, por moagem de alta energia (AGUILAR et al., 2019). Xiong et al. (2012) estudaram os efeitos do tamanho de grão e da temperatura na transformação de fases do Ti puro de HC para CFC e descobriram que a fase  $\gamma$  é estável em nanopartículas, nanofios e nanofilmes quando os tamanhos são menores que 27, 19 e 9 nm, respectivamente, por volta de 777 K (XIONG et al., 2012).

Aguilar et al. (2020) estudaram a influência da porcentagem de Sn e do tempo de moagem de alta energia na estabilização da fase  $\gamma$ -Ti em pós, observando que para a liga Ti-13Ta-3Sn, a fase  $\beta$ -Ti é formada em maior quantidade,  $\sim 70\%$  à 100 h. Para as ligas Ti-13Ta-6Sn e Ti-13Ta-9Sn, a fase em maior quantidade é o  $\gamma$ -Ti, cerca de 100% à 100 h. Por fim, a liga Ti-13Ta-6Sn mostrou uma maior tendência para formar a fase  $\gamma$ -Ti, uma vez que a quantidade é próxima de 100% em 50 h de tempo de moagem (AGUILAR et al., 2020).

Apesar de muitos estudos já terem obtido a fase metaestável CFC-Ti em pós e filmes finos, ainda é escasso o nível de conhecimento sobre sua estabilização quando submetida a processos de consolidação e sinterização de peças maciças ou com estruturas mais complexas, pois a estrutura CFC tende a retornar rapidamente, devido as altas temperaturas, a um estado mais estável na forma  $\alpha$ -Ti.

A Tabela 1 ilustra algumas propriedades mecânicas de componentes de Ti puro e ligas produzidas via forjamento ou fundição comparados com as propriedades dos dois tipos de ossos encontrados no corpo humano.

Tabela 1 - Materiais à base de titânio selecionados desenvolvidos para aplicações médicas e suas propriedades mecânicas.

<b>Material</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Tensão de escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>
<b>Osso cortical</b>	42-158	120-160	0,55-0,94	4-30
<b>Osso Trabecular</b>	2-5	1,75	2-5	0,3-4
<b>Fase <math>\alpha</math></b>				
<b>CP-Ti grau 1</b>	240	170	24	102,7
<b>CP-Ti grau 2</b>	345	275	20	102,7
<b>CP-Ti grau 3</b>	450	380	18	103,4
<b>CP-Ti grau 4</b>	550	485	15	104,1
<b>Fase <math>\alpha</math>-<math>\beta</math></b>				
<b>Ti-6Al-4V</b>	895-930	825-869	6-10	110-114
<b>Ti-6Al-4V ELI</b>	860-965	795-875	10-15	101-110
<b>Ti-6Al-7Nb</b>	900-1050	880-950	8.1-15	114
<b>Ti-5Al-2.5Fe</b>	1020	895	15	112
<b>Fase <math>\beta</math></b>				
<b>Ti-13Nb-13Zr</b>	973-1037	836-908	10-16	79-84
<b>Ti-12Mo-6Zr-2Fe</b>	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
<b>Ti-15Mo(a)</b>	690-900	480-800	10-20	78
<b>Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr</b>	596	547.1	19	55
<b>Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr</b>	911	864	13	80

Fonte: adaptada de LAMPMAN (2012) e (PAŁKA; POKROWIECKI, 2018).

Além das propriedades mecânicas apresentadas na tabela, o Ti ainda possui um comprimento crítico de trinca muito acima do valor mínimo para detecção em métodos não destrutivos, aumentando sua confiabilidade de aplicação.

As principais desvantagens das ligas de titânio em aplicações médicas implantáveis são as seguintes: menor resistência ao desgaste; alta sensibilidade ao entalhe, ou seja, a presença de um arranhão que reduz a vida à fadiga do implante. Por sua baixa resistência ao desgaste, as ligas de titânio não devem ser usadas em superfícies de suporte de carga, como articulações do quadril e joelho, a menos que tratamentos de superfície adequados (por exemplo, implantação de íons, revestimento) sejam realizados

para melhorar a resistência ao desgaste (TANZI et al. 2019). Além disso, o titânio possui baixa resistência ao cisalhamento, tornando-o menos desejável para parafusos ósseos, chapas e aplicações similares. O titânio também tende a sofrer desgaste severo quando é esfregado entre si ou entre outros metais. Ligas à base de titânio com alto coeficiente de atrito podem levar à formação de detritos de desgaste que resultam em reação inflamatória, causando dor e afrouxamento dos implantes devido à osteólise (LIANG et al. 1967).

O titânio é um material muito difícil e até perigoso para a fundição devido ao alto risco associado à reatividade. Portanto, o Ti é geralmente processado na forma de material particulado (pó), sob proteção de gases inertes, sendo obtido, nas mais recentes técnicas de metalurgia do pó, já no formato final desejada do implante (LUTJERING; WILLIAMS, 2007). O titânio possui uma grande afinidade por elementos intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, e os absorve rapidamente a temperaturas elevadas, o que aumenta a resistência e reduz a ductilidade. O hidrogênio é sempre minimizado nas ligas de titânio porque causa fragilização pelo hidrogênio pela precipitação de hidretos, portanto o limite máximo permitido é de aproximadamente 0,015% em peso (100 ppm). Quando o limite de solubilidade do hidrogênio em titânio (100 a 150 ppm para o titânio comercialmente puro) é excedido, os hidretos começam a precipitar. A absorção de várias centenas de ppm de hidrogênio resulta na possibilidade de rachaduras por estresse. As ligas  $\beta$  com maior teor de elementos de liga têm maior probabilidade de absorver hidrogênio e oxigênio, mas os níveis permitidos podem ser maiores que os das ligas  $\alpha$  ou  $\alpha$ - $\beta$  (LAMPMAN, 2012). Essa característica do titânio o torna um elemento altamente reativo quando submetido a processamentos a quente, sendo necessários cuidados como atmosferas controladas durante esses tratamentos. Além disso, o titânio na forma de pó, por possuir energias de superfície altíssimas, deve ser manuseado em câmaras especiais ou sob proteção a temperaturas maiores que 200 °C (E. BARIL, L. P. LEFEBVRE ;Y. THOMAS, 2011).

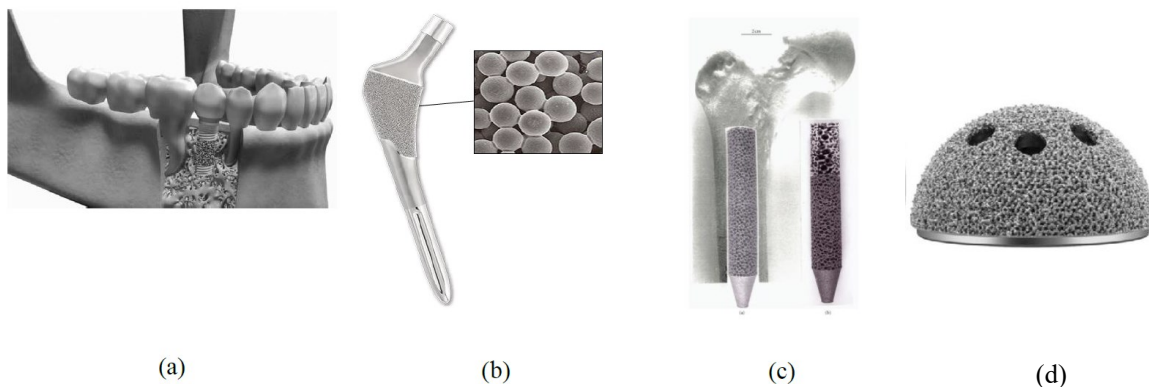
Devido às limitações dos materiais de primeira geração listados na Tabela 1, o período de serviço dos implantes é limitado a 10 a 15 anos. Isso estimula os pesquisadores biomédicos a desenvolverem uma prótese otimizada que imita o osso humano e possua vida útil mais prolongada. Isso levou ao desenvolvimento de ligas de baixo módulo elástico, que podem ser obtidas através da adição de elementos de liga que reduzam o módulo elástico global do componente a um valor mais próximo do osso, ou a adição controlada de porosidade via técnicas de processamento, visto que a estrutura óssea é

composta por material altamente poroso. Essas técnicas serão discutidas em detalhes nas próximas seções. Além disso, as propriedades mecânicas, de desgaste e de corrosão de um material são amplamente ditadas por sua microestrutura. As ligas de titânio são privilegiadas no sentido de que um amplo espectro de microestruturas é possível, dependendo da composição química da liga e do processamento termomecânico. Isso torna as ligas de titânio altamente acessíveis para adequar suas propriedades de acordo com requisitos específicos. Embora as correlações das propriedades estruturais tenham sido bem desenvolvidas e abordadas criticamente para as ligas estruturais de titânio, o papel da microestrutura é escassamente abordado no caso das ligas.

### **3.1.4 Implantes Porosos de Titânio**

Como já mencionado, uma das principais dificuldades para se atingir altíssimo grau de osteointegração é relacionada a diferença entre o módulo elástico do material do implante e o da estrutura óssea subjacente. Nesse sentido, a fabricação de componentes porosos via processamentos como metalurgia do pó e manufatura aditiva podem ser usadas para superar essas limitações. Os poros, além de reduzirem o módulo elástico do implante, conferem ao componente uma superfície mais aderente, apropriada para proliferação e adesão de células (LI et al., 2007) reduzindo o fenômeno de *stress shielding*. Além disso, o crescimento do osso para dentro do implante é determinado pela porosidade, tamanho dos poros e sua estrutura (WANG et al., 2017), permitindo uma vascularização adequada de células e fluidos (HOLLISTER, 2009). Porém, a adição de porosidade reduz drasticamente as propriedades mecânicas e altera as propriedades corrosivas do componente, sendo assim necessário durante a concepção e fabricação, um balanço preciso entre as propriedades mecânicas e a performance biológica (resistência a corrosão) do implante. A Figura 5 mostra componentes porosos fabricados com titânio.

Figura 5 - (a) Implante dentário de titânio poroso produzido pela Zimmer Dental com porosidade de até 80%. (b) Haste de matriz porosa U2TM produzida pela United Orthopaedic Corporation. (c) Haste intramedular de titânio porosa para fêmur humano. (d) Concha acetabular porosa Stryker com porosidade superficial de 76%.



Adaptado de SHBEH (2018) MURR, L.E. (2012), NOURI, A. (2016) UNITED ORTHOPEDIC (2017).

Como mencionado anteriormente, as estruturas ósseas humanas, tais como o osso trabecular, possuem um módulo de elasticidade notavelmente baixo em comparação com a maioria dos metais biocompatíveis, mesmo quando fabricados como espumas. Lascano et al. (2019) fabricaram amostras de titânio com níveis de porosidade variando de 27% a 35% utilizando NaCl e NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> como SH em volumes de 30% e 40%, respectivamente. No entanto, todas as amostras produzidas exibiram módulos elásticos que excederam 4 GPa. Chen et al. (2017) empregaram magnésio como SH para fabricar espumas de titânio apresentando percentuais de porosidade de 30, 40 e 50% em fração volumétrica. Os componentes resultantes exibiram módulos elásticos medindo 44,2 GPa, 24,7 GPa e 15,4 GPa, respectivamente. Aguilar et al. (2019) usaram NaCl como SH em conjunto com Ti-13Zr-13Ta-3Nb moído em MA e empregaram vários modelos para calcular os módulos elásticos (E). Os valores de E calculados variaram de 8 a 40 GPa, 4 a 30 GPa e 2 a 20 GPa para os níveis de porosidade de 40%, 50% e 60%, respectivamente. Os valores experimentais correspondentes para os mesmos níveis de porosidade foram 9, 5 e 4,5 GPa. A incorporação de elementos de liga na liga Ti-13Zr-13Ta-3Nb resultou em um módulo de elasticidade inferior ao do titânio puro devido à estabilização da fase  $\beta$  fornecida pelos elementos de liga.

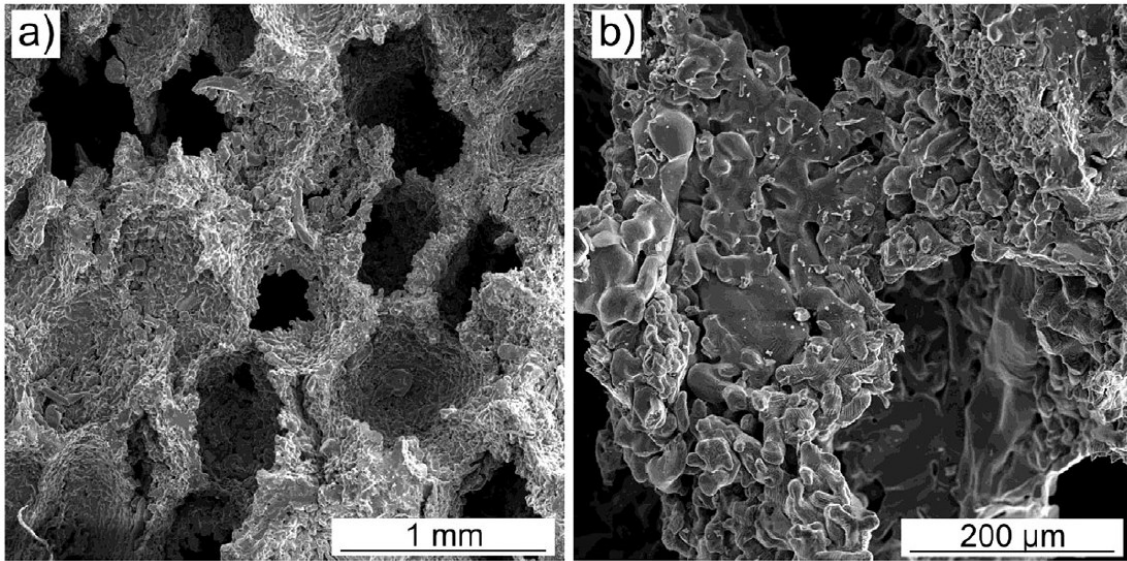
Nas seções anteriores foi relatado que os elementos de liga de titânio, como tântalo, nióbio, zircônio, molibdênio, estanho e silício são biocompatíveis. No entanto, os



metais podem apresentar diferentes comportamentos de citotoxicidade em relação à sua forma: maciços ou em pó. A maioria dos trabalhos diz respeito às formas maciças que foram processadas pelos diferentes métodos acima citados, exceto na metalurgia do pó. Pesquisas no desenvolvimento de ligas de titânio contendo Mo, Nb e Si, produzidas por metalurgia do pó mostraram uma certa citotoxicidade para esses elementos. Pós metálicos de Ti e Nb apresentaram citotoxicidade substancial, mas as amostras maciças desses materiais exibiram biocompatibilidade. Os pós de Mo e Si revelaram citotoxicidade relativamente forte, no entanto, no caso de amostras sólidas, a citotoxicidade foi visivelmente mais baixa. Somente Ta, Zr e Sn exibiram boa biocompatibilidade em ambas as formas: sólidas e pó, o que torna esses elementos muito interessantes para o processamento de materiais particulados para usos biomédicos (OKAZAKI; GOTOH, 2005; OKAZAKI; NISHIMURA, 2000).

Os materiais porosos são caracterizados pela presença de vazios em sua estrutura. Esses espaços vazios podem ser abertos ou fechados e os espaços entre eles preenchidos pelo material base podem exibir estruturas mais ou menos regulares. Estudos recentes indicaram que a porosidade ideal de um implante que estimula eficientemente o crescimento ósseo está na faixa de 20 a 50% (VASCONCELLOS et al., 2010), para um tamanho de poro de 100 a 400  $\mu\text{m}$  (HOLLISTER, 2009) sendo importante uma eficaz regulação de um balanço entre o grau de porosidade e tamanho de poro. Outros autores obtiveram implantes com boas relações entre propriedades mecânicas com graus de porosidade de até 70% ou 80% (CHASTAND et al., 2016; Wu et al., 2014; IMWINKELRIED, 2006). Estudos recentes de (COELHO et al., 2015) e (PAŁKA, ADAMEK; JAKUBOWICZ, 2016) relataram que poros pequenos (188  $\mu\text{m}$ ) são mais propensos a promover a diferenciação celular no início da regeneração do implante, enquanto poros maiores (313  $\mu\text{m}$ ) favorecem mais a proliferação celular e o crescimento do osso. No entanto, a microporosidade presente nas paredes de uma estrutura porosa é influenciada pelo processo de fabricação e pelo tamanho das partículas do pó. Um exemplo dessa porosidade é mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Imagens de MEV de titânio poroso produzido via metalurgia do pó. a) macroporosidade, b) subestrutura da parede mostrando a microporosidade.



Fonte: adaptada de (CHEN et al., 2009).

Esses fatores influenciam as propriedades físico-mecânicas da superfície responsáveis pela formação de apatita (material do osso), como energia livre de superfície. Diminuindo o tamanho das partículas usadas no processo de fabricação, é possível aumentar a energia da superfície do implante, o que estimula a regeneração de apatita (CHEN et al., 2009).

Um modelo matemático desenvolvido por (GIBSON; ASHBY, 1999) definiu a razão entre a densidade do material poroso  $\rho$  e a densidade do metal sólido  $\rho_s$ . A chamada densidade relativa (DR), é o fator mais importante que influencia o módulo elástico das estruturas porosas. Os materiais geralmente têm um valor de DR menor que cerca de 0,3 e tão baixo quanto 0,003; no entanto, no caso de implantes de titânio poroso, esse valor está na faixa de 0,3-0,85 (GIBSON; ASHBY, 1999). A densidade relativa pode ser modificada durante o processo de fabricação.

A elasticidade em pequenas deformações de materiais porosos depende da interconectividade entre os poros, ou seja, abertos ou fechados. A deformação das estruturas celulares abertas ocorre por flexão da parede celular com um valor baixo de DR. Aumentar o valor do DR ( $\rho/\rho_s > 0,1$ ) leva a uma contribuição significativamente maior da tração ou compressão das paredes celulares. Para materiais de porosidade fechada, as bordas dos poros podem dobrar e estender, enquanto as paredes dos poros se esticam, o que aumenta a rigidez. A presença de líquido bloqueado nos espaços também

aumenta sua rigidez aplicando pressão nas paredes, até que a célula, onde se localiza o poro, não se rompa. Deformações mais altas são induzidas pelo aumento da carga axial. Se a carga de compressão exceder a carga de Euler, a borda do poro pode dobrar. Isso leva a uma diminuição do módulo de elasticidade da estrutura porosa (GOODMAN, TOKSVIG-LARSEN; ASPENBERG, 1993).

A porosidade dos implantes é um compromisso, como já mencionado, entre a resistência mecânica e a quantidade e tamanho adequado dos poros para o crescimento do tecido. Os poros do implante fornecem espaço para as células migrarem, formarem conexões e proliferarem e diferenciarem. Simultaneamente, os poros dentro do componente fornecem espaço para vascularização e nova formação de tecido ósseo. Além do tamanho dos poros, mencionado acima, a forma dos poros também afetará o crescimento celular. (MIN et al., 2010) investigaram a influência da forma transversal dos poros no crescimento do tecido. Os implantes com poro esférico mostraram menor crescimento ósseo em relação às amostras com poro cúbico. GIANNITELLI et al., (2014) mostraram que o tamanho e a forma do poro não têm uma influência notável na propriedade elástica da CP-Ti desde que os poros sejam separados um do outro. O design de materiais porosos para aplicação biomédica torna-se complicado pelo fato de que os requisitos de rigidez mecânica são tipicamente contraditórios aos requisitos para o transporte de massa biológica. Embora parâmetros estruturais significativos, incluindo a porosidade do componente, o tamanho do poro, suas dimensões e interconexões sejam geralmente definidos, ainda não foi alcançado um acordo sobre os valores ótimos destes. Torna-se claro que a maneira como o material é organizado em macro e microescala afeta o comportamento das células, desempenhando um papel fundamental na interação célula-implante.

Além da porosidade como indutor de osteointegração, outro fator importante em materiais para implantes é a rugosidade. Características da superfície de implantes dentários como microrrugosidade e nanorrugosidade podem contribuir para a aceleração da osteointegração (ALBREKTSSON & WENNERBERG, 2009). De acordo com a Academia Americana de Implantodontia, a osteointegração é definida como "Contato estabelecido sem interposição de tecido não ósseo entre o osso remodelado normal e um implante, implicando uma transferência sustentada e distribuição de carga do implante para e dentro do tecido ósseo". Apesar das altas taxas de sucesso, falhas podem ocorrer durante ou após a osteointegração em uma pequena quantidade de pacientes (MATOS & GODOY, 2015). A falha primária do implante devido à osseointegração insuficiente

ocorre em 1–2% dos pacientes (CHRCANOVIC et al. 2014). A falha secundária é frequentemente causada por peri-implantite vários anos após a osteointegração bem-sucedida em cerca de 5% dos pacientes (SMEETS et al., 2014).

Várias alterações de superfície foram aplicadas em implantes por métodos de subtração e aditivos, incluindo métodos físicos (torneamento, jateamento), químicos (gravura ácida, alcalina), eletroquímicos (anodização por eletropolimento), deposição (pulverização de plasma, sol-gel) e bioquímicos (proteínas) aumentando a molhabilidade e a osteointegração (BAGNO & DI BELLO, 2004; HOTCHKISS et al., 2019).

Com base na escala, a topografia do implante dentário pode ser dividida em macro, micro e nanoescala. Pesquisas científicas foram enfatizadas principalmente em micro e nanogeometria. A topografia da superfície é fundamental para adesão e diferenciação de osteoblastos na fase inicial da osteointegração (JUNKER et al., 2009).

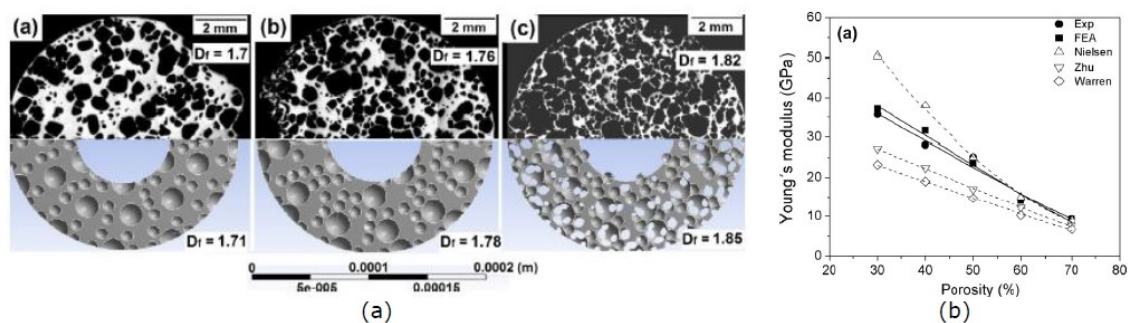
A macrotopografia de um implante é baseada na sua geometria visível (escala milimétrica). Uma macrogeometria adequada associada ao preparo adequado da perfuração do implante dentário é fundamental para o sucesso da implantologia dentária (COELHO et al., 2015). A microtopografia está relacionada à microrugosidade em escala micrométrica (1–100  $\mu\text{m}$ ). Nas últimas décadas, os implantes dentários tiveram principalmente superfícies usinadas (BUSER et al., 2012), o que indica um processo de fabricação torneado, fresado ou polido (ESPOSITO et al., 2014). Nessas superfícies, irregularidades permitem que as células osteogênicas se unam e depositem no osso, produzindo uma interface osso-implante.

Portanto, o desafio constante na engenharia de implantes porosos é a otimização da microarquitetura do componente. A citoarquitetura do tecido ósseo humano é extremamente diversificada e complexa. O tecido ósseo é um micro-nano-composto altamente organizado e funcionalmente classificado que fornecem resistência e flexibilidade (PÉREZ et al., 2015). Deste modo, para simplificar o modelo de tecido e combinar suas características internas e externas à estrutura óssea, a fim de maximizar sua funcionalidade, os cientistas geralmente preferem duas abordagens de design: estruturas irregulares (aleatórias) e regulares, que não terão seus conceitos aprofundados nesse trabalho.

### 3.1.4.1 Propriedades mecânicas típicas de espumas porosas de titânio

O módulo elástico, medido pelo ensaio de compressão, teste mais frequente em materiais porosos para aplicações biomédicas, é, como já mencionado, um parâmetro significativo que contribui para a compatibilidade biomecânica dos materiais. De acordo com o projeto das espumas, modelos teóricos são usados para prever os valores do módulo elástico ( $E$ ) com base na porosidade e outros parâmetros físicos. A Figura 7a mostra uma combinação de micrografias ópticas e os modelos propostos para as espumas à base de Ti com três porosidades (30%, 50% e 70%) (NARAYAN, 2013; WU et al., 2014). Como pode ser observado, as espumas exibem distribuições de tamanho e quantidade de poros semelhantes às modeladas. Além disso, é possível observar que a análise por elementos finitos (AEF) fornece resultados próximos aos dados experimentais. A Figura 7b mostra a alteração do módulo de elasticidade em função da porosidade. Nota-se que o valor  $E$  diminui à medida que a porosidade aumenta.

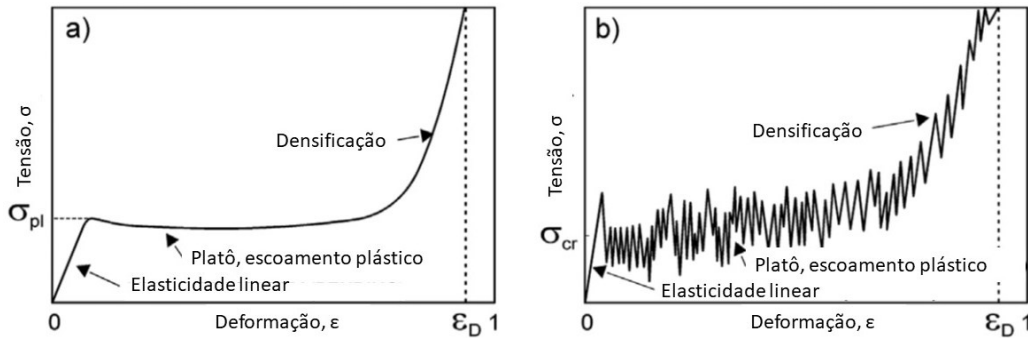
Figura 7 - (a) Combinação de micrografias de seção transversal de imagem óptica (acima) e espumas de modelagem de elementos finitos (inferior), com porosidade de: (a) 30%, (b) 50% e (c) 70%. (b) Variação do módulo de Young compressivo com porosidade para diferentes níveis de porosidade.



Fonte: PÉREZ (2015)

A maioria das estruturas porosas de titânio seguem o comportamento mecânico sob compressão representado na Figura 8: uma região de deformação linear elástica, onde acredita-se que prenomiam movimentos de dobramento e torção, seguida por um platô de escoamento que varia com o tipo de deformação predominante no material, onde os poros são deformados começando com aqueles perpendiculares ao esforço de compressão, e uma região de densificação, a qual o material toma um formato preferencialmente maciço (JAKUBOWICZ et al., 2015; PAŁKA, ADAMEK; JAKUBOWICZ, 2016).

Figura 8 - Curvas esquemáticas de compressão-deformação para espumas metálicas comuns: a) elasto-plástica; b) uma espuma elasto-frágil.



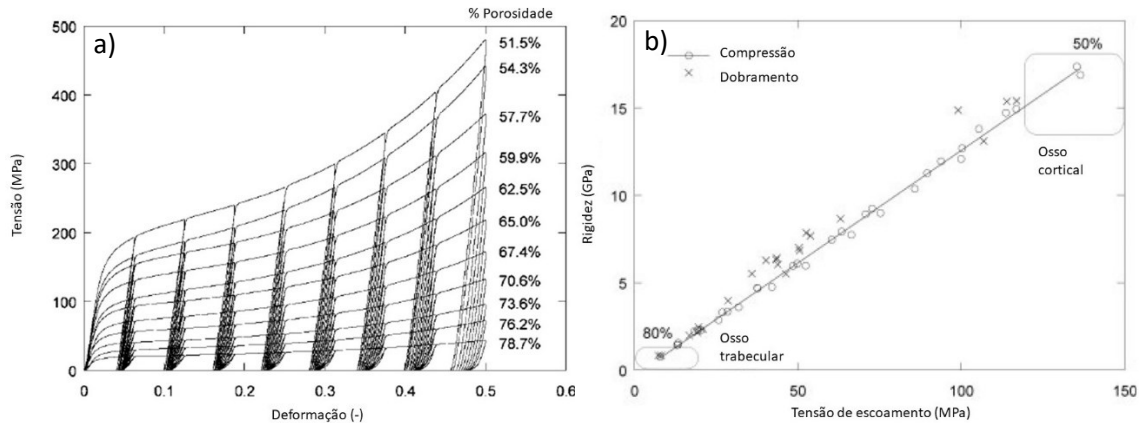
Adaptada de: (GIBSON; ASHBY, 1999)

O valor de  $\sigma_{pl}$  (ou  $\sigma_{cr}$ ) podem ser estimados em função da tensão de escoamento  $\sigma_{ys}$  incluindo a densidade relativa ( $\rho/\rho_s$ ), como mostra a Equação 1:

$$\sigma_{pl} = 0.3 \times (\rho/\rho_s)^{3/2} \times \sigma_{ys} \quad (1)$$

É relatado que a resistência mecânica do osso é igual a 42 a 158 MPa em tração e 30 a 323 MPa em compressão. A resistência à compressão do Ti puro poroso com porosidade entre 50% e 70% pode atingir 25 a 5 MPa, respectivamente (JAKUBOWICZ et al., 2015). Aumentar a porosidade do Ti aumenta o crescimento ósseo em direção ao interior do implante, mas, por outro lado, também diminui a resistência dos materiais e a resistência à fadiga (LAMPMAN, 2018; IMWINKELRIED, 2006) como mostra a Figura 9. Além disso, a presença de microporos, praticamente intrínseca do processamento, pode afetar diretamente as propriedades mecânicas do componente, visto que agem como concentradores de tensões. É importante pontuar também, que as propriedades mecânicas das espumas não são apenas dependentes dos materiais de partida e sim também pelos parâmetros de processamento, que serão discutidos em seções posteriores. Portanto, para obter-se um equilíbrio adequado de porosidade/resistência do componente, torna-se interessante investigar e desenvolver novas rotas de processamento de ligas de Ti biocompatíveis.

Figura 9 - a) Curvas de tensão-deformação obtidas por compressão estática de amostras de espuma de titânio CP grau 4 com diferentes porosidades. Os cilindros deformados plasticamente são descarregados e recarregados (teste do tipo de histerese). b) Testes de compressão e flexão para amostras com porosidade entre 50 e 80%. Os dados mecânicos aproximados para osso esponjoso e cortical são mostrados como uma comparação.



Adaptada de (IMWINKELRIED, 2006)

As desvantagens da redução de resistência pela porosidade podem ser evitadas por materiais com gradiente de porosidade. Essa abordagem biomimética em relação à estrutura dos implantes ósseos ajuda a garantir uma reprodução mais detalhada do biomaterial em termos de microestrutura e propriedades (incluindo densidade, módulo de elasticidade) bem como para melhorar a osseointegração e criar uma ligação óssea-implante mais regular. Uma porosidade maior na superfície facilita o crescimento do tecido no implante em sua periferia, enquanto um núcleo menos poroso pode proporcionar melhor resistência (SZARANIEC; KRZYSZTOF, 2015).

### 3.1.4.2 Resistência a corrosão de espumas de titânio

Compreender o processo de corrosão é essencial para revelar o impacto a longo prazo da composição e da porosidade no comportamento do material nos fluidos corporais, visto a conhecida agressividade de agentes como cloretos e proteínas presentes no corpo. Uma variedade de reações pode ser observada na superfície de ligas implantadas, durante sua utilização, o que pode levar a inflamações ou acelerar falhas por fadiga. Ademais, os elevados graus de porosidade interconectada das espumas aumentam substancialmente a superfície ativa dos implantes acelerando sua taxa de corrosão

medidas pela densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) (ALVES et al., 2016; XIE et al., 2013).

A maioria dos ambientes usados em estudos de corrosão *in vitro* é a solução padronizada de Ringer ou Hank (PAŁKA; POKROWIECKI, 2018) que tenta simular as condições a que são sujeitos os implantes. Esses ambientes não são muito agressivos no que diz respeito ao contato com titânio e suas ligas. Porém, em particular, em condições *in vivo*, o ambiente pode ser alterado significativamente devido a, por exemplo, processos de inflamação, como mencionado em seções anteriores. Logo após o implante, a superfície do biomaterial é revestida com proteínas reconhecidas pelas células inflamatórias do hospedeiro. Horas depois, diversas reações devido à interação com o corpo podem ocorrer, como transporte de íon, espécies, células e produção de ácidos, levando a alterações de pH (PRZEKORA; GINALSKA, 2016). Todos os fatores mencionados aumentam a corrosão dos metais (BROOKS, BROOKS; EHRENSBERGER, 2017; MANIVASAGAM, DHINASEKARAN; RAJAMANICKAM, 2010).

A composição das ligas de titânio são um fator determinante no comportamento anticorrosivo dos implantes. Alguns elementos de liga possuem propriedades que alteram a capacidade de formação da camada de óxidos passivadora ou passiva, responsável pela proteção do componente contra ambientes corrosivos. OKAZAKI et al., (1994) observaram que a adição de zircônio, nióbio e tântalo, diminuíam o valor da densidade de corrente crítica  $I_c$  de formação da camada passiva, protegendo o material. Também foi observado que o nióbio aumenta a reação de passivação formando um pentóxido de nióbio que é altamente estável no ambiente corporal (KOBAYASHI et al., 1998). Um estudo comparativo entre duas ligas de titânio Ti-Ta e Ti-6Al-4V mostrou que a adição de tântalo reduz fortemente a liberação de metais da camada passiva oxidada devido a formação de óxidos de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) muito estáveis (ZHOU et al., 2005). A proteção do implante contra corrosão é altamente dependente da espessura da camada passiva e de sua estabilidade.

Em relação a porosidade, alguns aspectos interessantes foram relatados. DABROWSKI et al., (2011) estudaram a influência da porosidade na corrosão de implantes de Ti, com valores de porcentagens que variaram de 45 a 75%. Notou-se que a porcentagem de 75% apresentou menor tendência a corrosão do que a de 45%. No entanto, ambas as amostras exibiram menor resistência à corrosão do que Ti sólido, ou seja, sem porosidade. ALVES et al., (2016) estudaram o comportamento corrosivo de



dois implantes de titânio com porosidade fechada de 30% e 50% em um ambiente que simulava o corpo humano. Os resultados mostraram que amostras porosas não apresentaram o típico platô de passivação e exibiram maior densidade de corrente de corrosão. Espectroscopia de impedância química mostrou que peças porosas apresentaram uma camada passiva de oxidação menos estável levando a menor proteção. A geometria complexa a altas taxas de porosidade combinada com a interconectividade dos poros provocaram uma menor formação da camada passiva devido à dificuldade de penetração dos eletrólitos através dos poros internos. GUERRA et al., (2020) expuseram uma nova liga Ti-Nb-Ta-Fe-Mn com diferentes teores de porosidade (25, 31 e 37%) a uma solução que simula os fluídos corporais a 37 °C e avaliaram o comportamento de corrosão usando técnicas eletroquímicas e análises de superfície em função do tempo. Os resultados demonstraram que a variação da porosidade afetou apenas a direção do potencial de corrosão para mais negativo com o pequeno acréscimo na corrente anódica. A formação da camada passiva não foi afetada nem pelo tempo de exposição ao fluído nem pelo aumento de porosidade. A estabilidade da camada passiva e a baixa liberação de íons indicaram que essa liga porosa é adequada para fins biomédicos.

Apesar da última afirmação atestar que as estruturas porosa apresentaram menor resistência a corrosão que o titânio sólido, pesquisa de ADAMEK, PAŁKA; JAKUBOWICZ, (2015) afirmou que a atividade corrosiva dos implantes porosos apresentou-se maior devido a maior área de superfície exposta ao material corrosivo e a sucessiva criação da camada de oxidação passivadora, e não efetivamente pelo fato dos poros reduzirem a resistência a corrosão do material, resultado animador do ponto de vista biomédico.

Algumas técnicas como tratamentos de superfície, implantação iônica a plasma, fusão a laser, deposição de vapor e de revestimentos são utilizadas para aumentar a resistência a corrosão de implantes biomédicos, porém, essas técnicas aumentam consideravelmente o tempo e o custo de fabricação reduzindo muitas vezes a viabilidade financeira do processamento (MANIVASAGAM, DHINASEKARAN; RAJAMANICKAM, 2010).

## 3.2 METALURGIA DO PÓ COMO ROTA DE FABRICAÇÃO DE ESPUMAS POROSAS DE TITÂNIO

As ótimas propriedades mecânicas dos materiais metálicos são as principais razões para a sua aplicação em implantes e próteses que suportam esforços mecânicos, como mencionado nas seções anteriores. Os componentes de titânio podem ser produzidos, no geral, na forma de metalurgia forjada, fundida e em pó. Devido a várias desvantagens importantes dos métodos de forjamento ou fundição, como a necessidade de usinagem para obtenção de peças complexas, gerando perda de material, e alta reatividade do titânio no estado fundido, a fabricação de estruturas porosas por metalurgia do pó (MP) e manufatura aditiva foram amplamente desenvolvidos nas últimas décadas com o objetivo de se desviar dessas limitações. Essa seção detalha as rotas de processamento mais atuais que utilizam metalurgia do pó para a obtenção de espumas de titânio.

### 3.2.1 Introdução a Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é um método de obtenção de componentes que produz peças através da utilização de materiais particulados que se encontra em amplo crescimento no que se refere a produção de implantes de titânio. Em suma, existem duas razões principais para esse aumento de exploração da técnica. Comparado a outros métodos como forjamento e fundição, a MP oferece potencial para fabricação mais econômica devido ao menor custo de mão de obra, maior facilidade de aplicação, menor consumo de energia, ao utilizar temperaturas mais baixas que o ponto de fusão do material, em combinação com a melhor utilização da matéria prima, visto que ao se produzir peças complexas em sua forma final, não depende de pós-processamentos como a usinagem. Em segundo lugar, a MP permite a produção de implantes com superfície porosa e núcleo denso ou implantes totalmente porosos, por exemplo, devido ao alto grau de controle das proporções e distribuições dos materiais usados como matéria-prima, possibilitando um controle maior das estruturas macro e microestruturais.

Nesse sentido, componentes com designs complexos com propriedades de alta performance são uma característica marcante de rotas de processamento na MP, visto que moldes podem ser desenhados para aplicações específicas e pós de altíssima pureza conferem a peça final refinado controle microestrutural.

Em utilizações gerais, o processo de MP é desenvolvido em quatro etapas principais, que são:

- Seleção e misturas dos pós de liga ou moagem de baixa ou alta energia para casos que requeiram transformações na estrutura do pó ou das fases, maiores taxas de difusão, deformação, e produção de ligas avançadas (LU et al., 1997).

- Produção e mistura de pós e aditivos orgânicos ou inorgânicos como ligantes e *space-holders*, onde o primeiro servirá para melhorar a homogeneização da mistura e reduzir o atrito na compactação e segundo para o controle preciso das características quantitativa e qualitativas de porosidade.

- Compactação/moldagem (conformação/obtenção da forma) que servirá para o preenchimento e desenho do material na forma designada para aplicação. Essa etapa pode ser feita através de diversas técnicas como: pressão isostática a quente e a frio, compactação de duplo efeito ou moldagem de pós por injeção.

- Extração de aditivos e sinterização: os aditivos e *space holders* podem ser eliminados por decomposição térmica (por exemplo, quando se usa bicarbonato de amônio) ou por dissolução em um solvente (por exemplo, quando se usa cloreto de sódio). No caso de pós de titânio, a temperatura de sinterização, etapa onde ocorre a difusão e transporte de massa entre partículas de pó, geralmente varia entre 1200 °C e 1300 °C, com um tempo de permanência de 1 a 3 horas, dependendo do tamanho da partícula e porosidade aceitável (LAPTEV et al., 2004).

A microestrutura resultante que será obtida no material depende desse conjunto de etapas. Na compactação ou moldagem é definida a geometria do componente. Na sinterização estabelece-se a microestrutura e, por consequência, as propriedades mecânicas. Estas propriedades dependem, além da composição da liga (elementos de liga presentes), dos parâmetros de processamento como: tipo e tamanho do pó utilizado, parâmetros de compactação ou moldagem, temperatura e tempo de sinterização e atmosfera utilizada. (THUMMLER; OBERACKER, 1993).

Nesse sentido, o principal desafio durante a produção de espumas porosas de titânio para implantes torna-se a obtenção de desejáveis propriedades mecânicas, biológicas e micro e microestruturais, combinadas com aceitáveis níveis de elementos intersticiais e níveis controláveis de variações dimensionais como retrações, perdas de forma ou encolhimentos, que permitam ao implante manter sua integridade elevando sua vida útil em serviço.

### 3.2.2 Moagem de alta energia (MA)

A moagem de alta energia é um processo avançado de processamento de materiais em pó que desempenha um papel fundamental em diversas aplicações, desde a fabricação de materiais nanoestruturados até a produção de catalisadores de alta performance e ligas inovadoras. Este método se distingue por sua capacidade de reduzir o tamanho das partículas e modificar a estrutura e microestrutura dos materiais.

A MA funciona através da aplicação de forças mecânicas de alta intensidade a pós ou materiais sólidos, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e modificar a estrutura dos materiais. Partículas de pó durante a moagem são submetidas a colisões de alta energia (BENJAMIN et al., 1992), o que faz com que sejam soldadas a frio e fraturadas. A soldagem a frio e a fratura permitem que as partículas de pó estejam sempre em contato umas com as outras com superfícies atômicamente limpas e com distância de difusão minimizada. Microestruturalmente, o processo MA pode ser dividido em três etapas: na fase inicial, as partículas de pó são soldadas a frio para formar uma estrutura laminada. A composição química das partículas compostas varia significativamente dentro das partículas e de partícula para partícula. No segundo estágio, a estrutura laminada é ainda mais refinada à medida que ocorre a fratura. Na fase final, as lamelas tornam-se mais finas e eventualmente desaparecem. Uma composição química homogênea é alcançada para todas as partículas, resultando em uma nova liga com composição correspondente à mistura inicial de pós (LU et al., 1997).

O processo é geralmente realizado em um dispositivo conhecido como moinho de bolas de alta energia, embora outros tipos de moinhos de alta energia também possam ser usados. O moinho consiste em um recipiente selado, geralmente feito de cerâmicas estabilizadas como a zircônia estabilizada com ítrio (AGUILAR et al., 2021) e bolas de moagem feitas de materiais duros, como cerâmicas ou metais. Para matérias sensíveis a contaminação por oxigênio ou pirofóricos, o manuseio do recipiente deve ser feito em câmaras de gás inerte, geralmente argônio, e o frasco precisa ser muito bem selado para que nenhuma reação com gases do ambiente externo ocorra.

As bolas de moagem são colocadas no recipiente junto com o material em pó. O moinho é então ligado, e as bolas começam a se mover em alta velocidade dentro do recipiente, colidindo repetidamente com o pó. Essas colisões geram uma alta energia cinética que é transferida para as partículas do pó. A alta energia das colisões entre as bolas de moagem e as partículas do pó causa deformação, fratura e, em alguns casos,

fusão das partículas. Isso resulta na redução do tamanho das partículas, no aumento de defeitos cristalinos e conseqüentemente no aumento da difusão, formando novas estruturas e fases cristalinas.

O tempo de moagem pode variar dependendo da aplicação e do material de origem. Pode variar de minutos a várias horas ou até mesmo dias, dependendo dos objetivos do processo. O resultado da moagem de alta energia é um pó fino com partículas de tamanho reduzido e, em muitos casos, uma estrutura cristalina modificada. O produto final pode ser usado em uma variedade de aplicações, dependendo das propriedades específicas desejadas.

Diversos autores utilizaram a MA para sintetizar pós de ligas a base de Ti controlando sua microestrutura final (AGUILAR et al., 2017, AGUILAR et al. 2021, AGUILAR et al. 2020, SALVO et al., 2017, VALVERDE et al., 2023). Pio et al. (2021) estudou ostensivamente a evolução da microestrutura de deformação e as fases de ligas a base de titânio durante a moagem de alta energia com diferentes tempos de moagem. No período de 5 h a 15 h de MA, o conteúdo da fase  $\alpha$ -Ti diminuiu e os valores de microdeformação e tamanho de cristalito aumentaram. O conteúdo da fase  $\beta$ -Ti, microdeformação, tamanho do cristalito e densidade de discordância permaneceram relativamente constantes, indicando sua estabilidade neste intervalo de tempo. No entanto, a microdeformação e o tamanho cristalino diminuíram à medida que a intensidade da deformação aumentou. Estes fatos foram associados à estabilização da fase  $\gamma$ -Ti em longos tempos de moagem. Das 15 às 30 h, foi identificada a ausência total da fase  $\alpha$ -Ti para as ligas Ti-13Ta e Ti-13Ta-6Sn. Exceto para as ligas Ti-13Ta-6Mn e Ti-30Nb-6Sn, este resultado indica que a adição de Mn e Nb estabiliza a fase  $\alpha$ -Ti para longos tempos de moagem. O conteúdo da fase  $\beta$ -Ti começa a diminuir sem alterações no tamanho do seu cristalito (exceto para o Ti-13Ta), mas aumentando sua microdeformação, indicando a instabilidade da estrutura cristalina  $\beta$ -Ti. No entanto, o conteúdo da fase  $\gamma$ -Ti aumentou em todos os tempos de moagem, enquanto a microdeformação, o tamanho do cristalito e a densidade de discordância diminuíram, o que indica as condições estáveis do  $\gamma$ -Ti. A partir de 30 h foram registrados elevados valores de microdeformação da fase  $\beta$ -Ti. Na hora seguinte de moagem foi observado 100% da fase  $\gamma$ -Ti (50 h) para as ligas Ti-13Ta e Ti-13Ta-6Sn. Os resultados mostraram o grande potencial de controle de microestrutura que o método de MA pode oferecer.

### 3.2.3 Compactação uniaxial de pós

A compactação uniaxial de pós é um processo fundamental na metalurgia do pó, desempenhando um papel crucial na fabricação de peças metálicas de alta precisão, complexas ou componentes porosos. Esse método envolve a compressão de partículas de pó metálico em uma matriz rígida por meio de uma única direção de aplicação de força, resultando na formação de um compacto que retém a geometria desejada para manuseio.

Na metalurgia do pó, a natureza do pó desempenha um papel crucial e possui diversos aspectos importantes a serem considerados. Alguns desses aspectos incluem:

- Tamanho de Partícula: O tamanho das partículas de pó é um fator crítico, pois afeta diretamente as propriedades do material final. Partículas menores geralmente resultam em uma maior densidade e uma distribuição mais uniforme das partículas, levando a peças mais homogêneas. Porém, a maior quantidade total de área de superfície pode levar a um maior atrito entre as partículas e entre as partículas e a parede da matriz, levando a heterogeneidades na densificação (GERMAN, 2013). Para isso, pode se adicionar lubrificantes sólidos a mistura.

- Distribuição de Tamanho: A uniformidade na distribuição do tamanho das partículas é fundamental para obter um compacto bem-sucedido. Uma ampla dispersão no tamanho das partículas pode levar a problemas de compactação e qualidade do produto.

- Forma das Partículas: A forma das partículas de pó, que pode variar de esférica a irregular, desempenha um papel importante na compactação e na fluidez do pó. Partículas mais uniformes em forma tendem a se compactar de maneira mais eficaz. Partículas irregulares tendem a produzir componentes porosos com porosidade superficial fechada devido ao encadeamento mecânico.

- Composição Química: pós de materiais mais duros são mais difíceis de compactar, visto que a segunda etapa da compactação consiste na deformação plástica das partículas. Para o caso do titânio, a pureza do pó é um fator primordial no que se refere a compactação e as propriedades mecânicas finais da peça. Por exemplo, pós com contaminação por oxigênio possuem compressibilidade limitada, uma vez que estes resistirão mais a deformação plástica durante a compactação, fazendo com que o compactado a verde final apresente menor densidade e maior porosidade residual.

A técnica de compactação uniaxial de duplo efeito é uma das técnicas mais usadas para a moldagem de pós com geometria simples. Neste processo, o pó preenche a

cavidade de uma matriz presa a uma base flutuante e então é compactado pelos punções superior e inferior. A presença de porosidade é uma condição inerente de processos envolvendo metalurgia do pó. A porosidade final dos compactados é dependente da pressão aplicada, sendo inversamente proporcionais (CASTILLO et al., 2019). Devido ao processo de compactação, os compactados podem apresentar poros achatados em relação à direção de compactação, porém alongados na direção perpendicular. Esse fenômeno não é interessante do ponto de vista de controle de porosidade na produção de materiais para aplicações biomédicas, visto que a morfologia e o tamanho dos poros é um fator importante para a osteointegração e para um apreciável fluxo de fluidos corporais através do implante.

Para a obtenção de porosidade controlada, antes da compactação, os pós e os *space holders* são misturados para garantir uma distribuição homogênea de ambos os componentes na mistura. Essa etapa é crítica para controlar a porosidade e a estrutura do material final. Durante o processo de compactação, as partículas de pós e os *space holders* podem se comportar de maneira diferente devido a suas propriedades físicas e tamanhos. Por exemplo, se as partículas de *space holder* forem significativamente maiores ou mais leves do que as partículas de pó, elas podem se mover para regiões menos densas do material em processo de compactação.

A segregação das partículas de *space holder* pode resultar em uma distribuição não uniforme dos espaçadores vazios dentro do material compactado. Isso leva à formação de porosidade heterogênea, onde algumas áreas do material terão mais espaço vazio do que outras. Essa heterogeneidade na porosidade pode afetar as propriedades do material, como a resistência e a permeabilidade.

### **3.2.4 Método *space holder***

A porosidade em espumas de titânio para implantes biomédicos pode ser obtida através de diversos métodos como sinterização parcial (THIEME et al., 2001), sinterização com esferas ocas (YU et al., 2012), aprisionamento e expansão de gases (OPPENHEIMER; DUNAND, 2010), *slip casting* (NEIRINCK et al., 2009), *tape casting* (RAK; WALTER, 2006), *gel casting* (ERK, DUNAND; SHULL, 2008), *freeze casting* (CHINO; DUNAND, 2008) e impregnação polimérica (WANG et al., 2017). Embora existam muitos métodos, poucos conseguem aliar um altíssimo controle da quantidade e formato da porosidade resultante com a obtenção de peças com formato final, alto

controle dimensional e baixo custo como o método *space holder* (SH). Ele consiste na adição de partículas temporárias à mistura de pós que não interagem com o metal e são removidas em etapas posteriores, conservando o espaço ocupado por ela. Esse espaço resulta na porosidade, que pode ser controlada pela quantidade de *space holder* adicionada.

O SH precisa ter baixo custo, ser facilmente removível, disponível em diversas formas e tamanhos, ser resistente a deformação, não reagir com o material de base e não ser tóxico. A maioria dos SH são removíveis apenas ao entrarem em contato com água ou calor. Alguns SH utilizados na literatura são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - *Space holders* utilizados na literatura e suas características.

Material	Removedor	Comentário	Referência
Cloreto de Sódio (NaCl)	Solução aquosa (60°C por 72h)	Alta temperatura de fusão, não pode ser removido por sublimação.	(Carrenõ-Morelli et al., 2014; Tuncer et al., 2014)
Cloreto de Potássio (KCl)	Solução aquosa (60°C por 48h e 72h)	Disponível em diferentes formatos, solúvel em água e removível por sublimação.	(Tuncer et al., 2014; Laptev et al., 2015)
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Remoção térmica 200-450 °C por 2h	Pode ser usado como ligante. Menos corrosivo. Pode contaminar o pó com seus elementos.	(Carrenõ-Morelli et al., 2014)
Acrawax	Remoção térmica 300 °C por 2h	Pode contaminar o pó com seus elementos.	(Sharma et al., 2018);
Bicarbonato de amônia NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Remoção térmica 175 °C por 2h	Pode contaminar o pó com seus elementos.	Chen et al., 2009)

Nota-se através da Tabela 2, que os SH a base de sais são os que podem ser removidos a menores temperaturas, porém, longos tempos de remoção são necessários, o que pode ser um problema para sua utilização em larga escala, sendo essa característica um espaço para aprofundamento tecnológico. Tuncer et al. (2014) testaram os dois sais mencionados na tabela, com o NaCl sendo em formato cúbico e o KCl em formato esférico. Os pesquisadores observaram que, apesar de ainda tomar muitas horas, o KCl oferece diversas vantagens sobre o NaCl, tanto na facilidade de remoção, observando que o KCl é removido a taxa mais elevadas, quanto na escoabilidade, visto que esse material exibiu menor atrito com as paredes do bico de injeção, o que pode reduzir o fenômeno de segregação entre SH e pó que prejudica a produção de porosidade aberta. Shbeh et al. (2015), investigaram diversos métodos de extração de KCl como SH em amostras



injetadas via MPI. Os pesquisadores observaram que a aplicação de ultrassom na solução aquosa de extração a 70 °C reduziu o tempo de extração a 4 h, observando um ganho imenso em tempo. Os resultados mostraram também que o segundo melhor meio de extração é aplicando agitação à solução através de agitadores magnéticos. Apesar disso, uma desvantagem de utilizar meios aquosos na remoção de SH é a interação desse meio com o titânio, podendo levar a oxidações ou deformações da peça a verde. Para ganhar tempo de processamento e para avaliar a estabilidade dimensional de amostras com 70% de volume de SH, Laptev et al. (2015) utilizaram um forno a vácuo para extrair o KCl utilizado como material temporário. Os pesquisadores observaram que as amostras com grande quantidade de SH colapsavam ao serem submetidas a extração em água. Por isso, a extração foi feita através da sublimação do KCl. Os resultados mostraram que a sublimação ocorreu de maneira satisfatória a temperatura de 750 °C. A contaminação da câmara de sinterização e da bomba de vácuo pelo sal foi observada, fato que pode levar a necessidade de uma adaptação desses equipamentos para aplicações em larga escala. Porém, essa técnica foi capaz de produzir espumas altamente porosas (80%), com alta estabilidade dimensional, economizando cerca de 48 a 72 h de processo.

Morelli et al. (2014) compararam o NaCl e o PMMA como SH. Os autores observaram que o PMMA conferiu melhor retenção de forma ao material a verde. Além disso, as espumas produzidas com PMMA apresentaram maior porosidade com a mesma quantidade em volume de SH. Os autores observaram que as amostras de Ti produzidas com PMMA apresentaram menores teores de carbono e oxigênio, apesar de outros trabalhos terem observado que o PMMA pode aumentar significativamente a contaminação do Ti por esses elementos (ENGIN et al., 2011; KOHL et al., 2009).

O tamanho e o formato de partícula do SH são diretamente ligados ao tamanho e ao formato final do poro, visto que o poro será formado através da remoção desse material. Nesse sentido, esse método se torna muito interessante para um controle preciso da arquitetura porosa final.

### **3.2.5 Sinterização**

A última etapa do processamento de materiais via metalurgia do pó é denominada sinterização, que consiste no transporte de matéria, ativado e catalisado pela introdução de calor, em uma massa de pós previamente modelada ou injetada. Esse transporte é regido por uma força motriz resultante da diminuição da área superficial específica livre

do aglomerado de pós, pelo contato entre as partículas, redução de volume e alteração da geometria dos poros (THÜMMLER, F., OBERACKER, R., 1993). Esta etapa é necessária para conferir ao material as propriedades mecânicas finais ainda não alcançadas pelo material a verde e influencia diretamente nas propriedades finais, na porosidade no aspecto superficial das espumas produzidas. Devido a retração e até eliminação dos poros para o caso de peças maciças, o componente pode sofrer retrações na ordem de 15% a 23% durante a sinterização (GERMAN; BOSE, 1997).

Como mencionado, a força motriz que permite a ocorrência da sinterização é a redução de energia livre do sistema, ( $\Delta \text{Gibbs} < 0$ ), decorrente de uma composição de fatores:

- Geração de pontos de contato entre as partículas de pó reduzindo a energia livre específica de superfície e formando uma continuidade de matéria.
- Eliminação de defeitos da estrutura cristalina que estejam fora do equilíbrio termodinâmico como discordâncias, tensões residuais, vacâncias e outros.
- Eliminação de gradientes de composição na direção da homogeneização química em sistemas multicomponentes.

Como se trata de um processo regido por propriedades termodinâmicas, a sinterização pode ser realizada a diversas temperaturas e tempos de patamar diferentes, dependendo do material que se submeterá ao processo. Para aços, o processo varia entre 1150 e 1300 °C, para materiais cerâmicos pode se chegar a 1800 °C (GERMAN; BOSE, 1997) e para ligas de titânio, comumente se utiliza temperaturas em torno de 1200 e 1300 °C com tempos de patamar de 1-3 horas dependendo do tamanho de partícula e porosidade final desejada (LAPTEV et al., 2004).

Uma série de fatores podem afetar a sinterabilidade de um material, que é uma medida de qualidade de densificação e capacidade de ligação entre o pó a verde (GERMAN; BOSE, 1997):

- Composição química do compactado;
- Formato de distribuição de tamanho do pó;
- Microestrutura e fases possíveis de serem obtidas no intervalo de sinterização;
- Variáveis intrínsecas do processamento como: atmosfera, tempo e temperatura.

Como mencionado, a difusão é o mecanismo predominante no processo de sinterização, e sua ativação, manutenção e alta velocidade são facilitadas devido à alta energia de superfície livre características de aglomerados de pós. Essa energia encontra-

se em maior magnitude no início do processo, visto que os pós se encontram ainda com suas superfícies separadas. Com isso, a movimentação atômica no início se torna muito maior, tendendo a reduzir-se gradualmente até o final da sinterização. O processo de difusão ocorre comumente, dentro do componente, em várias escalas e é caracterizado por movimentações de átomos de maneira individual ou coletiva:

- **Movimentação atômica individual:** difusão superficial, volumétrica via vacâncias, volumétrica via intersticiais, em contorno de grão, vaporização e recondensação;

- **Movimentação atômica coletiva:** fluxo plástico, fluxo viscoso, deslizamento de cortornos de grão e rotação de partículas;

Para a MP e a sinterização, os movimentos mais importantes são a difusão volumétrica via vacâncias, e a difusão em contorno de grãos com a difusão de vacâncias possuindo uma relação direta com o raio de curvatura entre os pós. Nesse sentido, a sinterização pode ser dividida em três etapas principais, que são divididas pelos fenômenos que levam a evolução microestrutural durante a densificação e formação do material compacto:

- Formação de *necks*: formação de continuidade entre as partículas de pó não ocorrendo grandes movimentações de partículas e formando o que serão os contornos de grão do componente;

- Etapa intermediária: a relação entre raio do *neck* e raio da partícula cresce fazendo com que elas percam a aparência de partículas. O componente apresenta sua estrutura contínua de material junto com uma rede conectada de poros. O tamanho de grão cresce e a maior retração de volume é observada.

- Etapa final: os poros são isolados e arredondados devido a difusão. Se os poros forem compostos de gases solúveis no material, a densificação pode chegar a 100%, para componentes desejavelmente maciços. Para o caso de espumas porosas, a densidade é controlada pela quantidade de *space-holders* inserida na etapa de mistura de pós.

Grande parte dos materiais produzidos via MP exhibe graus de retração em torno de 10 a 20%, com um valor típico de cerca de 15%. Esse nível está relacionado com a quantidade de ligante, este que será removido na sinterização, causando maiores retrações se presente em maiores quantidades. Se a peça apresentar um gradiente muito elevado de densidade ao longo de seu volume, variações dimensionais heterogêneas ocorrerão na etapa de sinterização, comprometendo o material. Para o caso de compactados onde não há presença de ligante, a retração pode apresentar valores menores de 10%.

Pesquisa de (NOR et al., 2013) afirma que os parâmetros mais importantes durante a sinterização de peças porosas, da maior para a menor são: temperatura de patamar, taxa de aquecimento, tempo de patamar e taxa de resfriamento. Aumentando a temperatura e o tempo de patamar peças mais densas com menor porosidade são obtidas, e por consequência, maior módulo elástico.

Diversas técnicas de sinterização são reportadas atualmente na literatura como meios de produção de espumas porosas de titânio para a indústria biomédica, baseando-se predominantemente em sinterizações em fornos a vácuo ou com atmosferas protetoras. CHENG et al., (2017) utilizaram uma técnica a laser, chamada de *Selective Laser Sintering* (SLS), para sinterizar pós de Ti-6Al-4V com o objetivo de produzir implantes porosos com superfície rugosa para melhorar a osteointegração. A técnica produz componentes no formato final através de manufatura aditiva com proteção de gás inerte e demanda aparato operacional de alto custo e capacidade técnica especializada por parte dos operadores.

SIVLIN et al., (2019) sinterizaram amostras de pó de TiH<sub>2</sub> em um forno de indução embebido de uma atmosfera de argônio. Os autores utilizaram temperaturas de 1250 °C e polímeros como *space holders*. Os resultados mostraram que as dimensões do componente foram mantidas, porém, reações com o polímero (PU) utilizado resultaram na presença de carbeto TiC o que promoveu mudanças nas propriedades mecânicas do material.

TUNCER et al., (2014) utilizaram fornos à vácuo ( $< 10^{-3}$  Pa) para sinterizar amostras de pós de titânio de formato esférico atomizados a gás, e pós de titânio HDH, de formato irregular, a uma temperatura de 1200 °C por 3 horas. Os resultados mostraram uma grande contaminação por carbono provinda da MPI devido aos ligantes utilizados. Além disso, os componentes com mais de 55% em volume de *space holders* perderam sua forma durante a sinterização, devido a elevada porosidade. O pó atomizado a gás, demonstrou menores quantidade de oxigênio, sendo considerado mais apropriado para a produção de implantes de titânio.

GERLING et al., (2006) estudaram a importância da composição da atmosfera durante a sinterização de componentes de ligas de titânio. Os autores utilizaram vácuo e atmosferas de argônio com 300 e 900 mbar de pressão. A pesquisa concluiu que atmosferas de argônio com pressões de 900 mbar produziram peças com menores graus de contaminação por carbono e oxigênio e microestrutura mais homogênea.

Uma preocupação durante a sinterização é com a superfície das peças produzidas e a presença de microporos, estruturas quase sempre presentes em materiais sinterizados (GHASEMI, HOSSEINI; SADRNEZHAAD, 2012). Os microporos podem ser benéficos em implantes com objetivos biomédicos visando o crescimento do osso em direção ao implante e no transporte de nutrientes e fluídos corporais (WEN et al., 2002). Por outro lado, os microporos podem reduzir as propriedades mecânicas concentrando tensões e induzindo a aparição de trincas (KOTAN; BOR, 2007).

Oh et al. (2018) adicionaram 50% em fluxo de hidrogênio na atmosfera gasosa de argônio durante o processo de sinterização de pós de titânio e analisaram a variação do parâmetro de rede das peças sinterizadas. Os resultados mostraram que a adição de hidrogênio reduziu o tamanho do parâmetro de rede do espaço entre  $a$  e  $c$  da estrutura hexagonal do titânio em comparação ao parâmetro de rede obtido para amostras sinterizadas apenas com atmosfera de argônio. Essa variação foi creditada a supressão da oxidação durante a sinterização a alta temperatura e a redução do oxigênio intersticial devido ao potencial redutor da atmosfera com hidrogênio.

### 3.3 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Dentre as técnicas de sinterização utilizadas pela indústria de materiais em pó, o método assistido por plasma atrai substancial atenção. Graças a características como alto controle de atmosfera, retenção dimensional dos componentes, baixo custo, alta produtividade e baixo impacto ambiental, a sinterização a plasma possui alto grau de competitividade em relação aos demais processos de sinterização. A sinterização a plasma pode ser combinada com a extração de ligantes em um único processo. Essa técnica, denominada *plasma assisted debinding and sintering* (PADS), promove limpeza rápida, remoção de ligante e sinterização de peças produzidas via MPI, em um único passo. A PADS, juntamente com o projeto do reator a plasma, foi desenvolvida, escalonada e patenteada pelo Laboratório de Materiais, LabMat - UFSC sob o código: US7718919B2 (MACHADO et al., 2010) e é descrito em artigo produzido por (MACHADO et al., 2006).

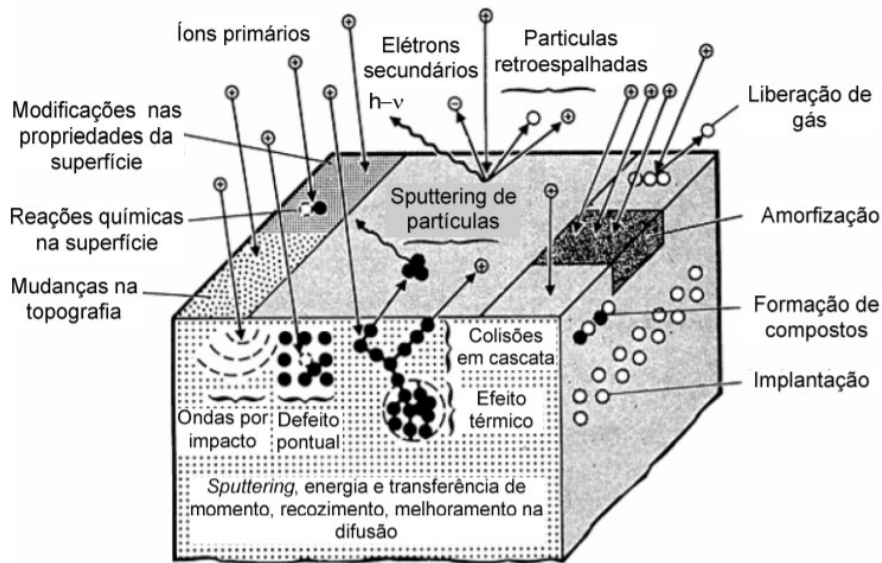
Segundo Brunatto et al. (2017): “*No processo de sinterização assistida por plasma, realizado em uma descarga de regime anormal, as peças de metal a serem sinterizadas são submetidas a um ambiente de plasma altamente reativo. É devido à presença de um grande número de espécies de gases ionizados e excitados, criadas por processos de colisão, que levam as espécies presentes em uma mistura de gases,*

*geralmente constituídas por gases redutores (como H<sub>2</sub>) e neutros (como Ar), a serem ionizado, excitados e/ou dissociados. Devido à interação do plasma e da amostra compactada, as temperaturas suficientemente altas para os metais sinterizados podem ser atingidas, através da transferência de energia das espécies de plasma para a superfície da peça por colisões de espécies aceleradas (este modo de aquecimento é denominado "modo de aquecimento no cátodo"). Também é possível aquecer amostras de forma indireta, na qual a energia do plasma é transferida para a estrutura do reator, atuando como cátodo, aquecendo as amostras a serem sinterizadas principalmente por radiação (aqui denominada "ânodo e/ou potencial flutuante"). Dependendo do projeto da descarga elétrica (disposição dos eletrodos), diferentes configurações elétricas e modos de aquecimento são possíveis. Em cada caso, diferentes potencialidades do processo assistido por plasma podem ser exploradas, dando origem a diferentes técnicas de sinterização de plasma. Além disso, o ambiente físico-químico muito ativo do plasma, além do aquecimento, pode levar as amostras metálicas a apresentar características de superfície diretamente relacionadas ao bombardeio de espécies de plasma e, portanto, exclusivas para o processo de sinterização a plasma. O ambiente de plasma pode promover os fenômenos de reação de redução de óxido, limpeza, pulverização, deposição e redefinição, todos eles podem ser convenientemente explorados para personalizar a superfície da peça sinterizada. Os aspectos acima sugeridos sugerem que, durante a sinterização, vários fenômenos relacionados ao plasma terão influência nos processos de sinterização de peças."*

Esse processo chama a atenção em aplicações sobre peças moldadas por injeção devido a combinação das etapas de limpeza, extração de ligante e sinterização em apenas um ciclo de operação. Isso significa uma redução acentuada de tempo e custo de processamento. Além disso, a sinterização em atmosfera controlada, inerte ou ativa, traz vantagens como redução e até extração de impurezas devido as reações com o plasma.

A Figura 10 ilustra os fenômenos que podem decorrer da interação de amostras posicionadas no cátodo em reatores de plasma durante o processamento.

Figura 10 - Interações que podem ocorrer durante o processamento a plasma com a amostra posicionada em cátodo.



Fonte: ASM, 1994.

Como visto na figura, as amostras em cátodo sofrem um forte bombardeamento seguido do arrancamento de partículas de sua superfície, com a intensidade dessas interações dependente da tensão aplicada pela fonte de plasma.

As amostras a serem processadas também podem ser posicionadas em potencial flutuante (Vf). O potencial flutuante ocorre quando uma placa eletricamente isolada é colocada no meio da região luminescente. Como a placa é eletricamente isolada o fluxo de elétrons que atinge a superfície é igual ao fluxo de íons. Com esta configuração ocorre o bombardeamento de elétrons e íons de baixa energia.

Em resumo, o material colocado em ambiente de plasma, está em contato com espécies reativas tais como: átomos produzidos pela dissociação de moléculas ou átomos e moléculas excitadas. Quando a amostra é colocada no cátodo, ela é submetida ao bombardeamento de íons energéticos e neutros rápidos. Quando a amostra é colocada no anodo, há bombardeamento de íons pouco energéticos e elétrons de alta energia cinética, e no potencial flutuante ocorre o impacto de íons de baixa energia cinética e elétrons em quantidade menor do que no anodo.

Daudt et al., (2015) utilizaram processamento a plasma depois da dessalinização e antes da etapa de sinterização a vácuo visando aumentar a porosidade aberta de espumas porosas de titânio puro produzidas via moldagem por injeção. Os resultados mostraram que o tratamento a plasma limpou a superfície da amostra e aumentou a estabilidade

dimensional das peças com mais de 50% de porosidade devido a um efeito de pré-sinterização conjunto com uma remoção inicial de ligantes a temperaturas baixas, o que permitiu a amostra reter sua forma durante a sinterização, além de aumentar de fato a porosidade aberta devido as colisões das espécies presentes no plasma gerando arrancamentos de material. Os resultados também mostraram que o tratamento a plasma não alterou o teor de impurezas como C e O nas amostras tratadas com atmosfera de Ar e pressão de 75 Pa. Os mesmos pesquisadores, em trabalho realizado em 2018, utilizaram o método PADS para sinterizar amostras porosas de ferro injetadas via MPI, visando entender o comportamento das amostras em plasma. O estudo demonstrou que a remoção de ligantes e sinterização assistida por plasma (PADS) de peças moldadas por injeção é uma rota promissora para a fabricação de peças altamente porosas, aumentando a quantidade de poros e a precisão dimensional, evitando a distorção da superfície das peças moldadas por injeção e diminuindo o tempo de processamento (DAUDT et al. 2018).

Alan Seeber (2008) sinterizou amostras compactadas de titânio puro, sem SH, em um reator a plasma de escala laboratorial sem aquecimento resistivo variando parâmetros e a posição das amostras nos eletrodos (cátodo e ânodo) do plasma. Ambas as configurações utilizadas permitiram a sinterização do titânio. Porém, a configuração “amostra no anodo” apresentou maior instabilidade em relação à manutenção da descarga, devido à elevada potência aplicada, fazendo, desta forma, com que algumas condições não pudessem ser mantidas. Conforme esperado, a variação de pressão da mistura gasosa utilizada no processo e o tempo de pulso ligado para a tensão de alimentação afetam fortemente a temperatura da amostra, principalmente para a amostra sinterizada no cátodo. As amostras sinterizadas à temperatura de 1150 °C nas duas configurações utilizadas para sinterização por plasma apresentaram diferenças muito pequenas em relação aos parâmetros que definem a geometria dos poros. A amostra sinterizada no anodo apresentou poros abertos na superfície.

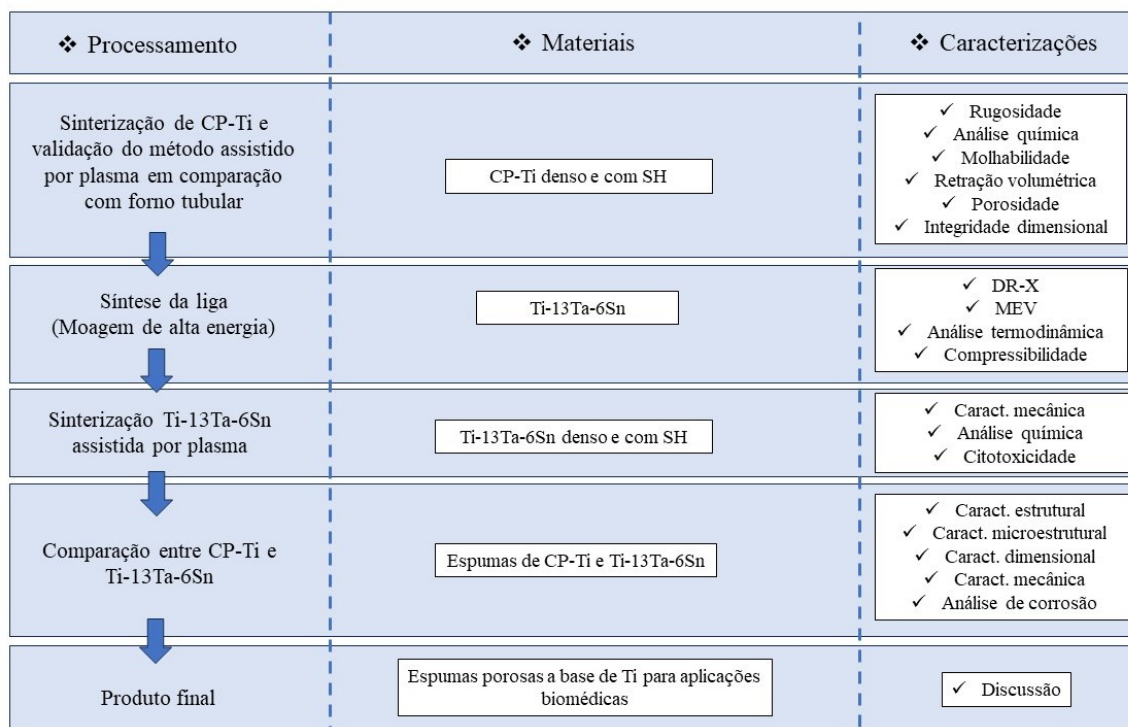
Os últimos trabalhos mencionados tornam claros os benefícios da utilização de tratamentos a plasma na estabilização dimensional, no aumento de porosidade aberta e na remoção de ligantes de amostras porosas. Além disso, a adição de hidrogênio mostra-se com potencial para reduzir a contaminação por oxigênio durante a sinterização de titânio através do potencial redutor do elemento.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir de forma satisfatória os objetivos detalhados na Seção 2, o trabalho foi dividido conforme as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de atividades.



Fonte: autor.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Pós metálicos precursores

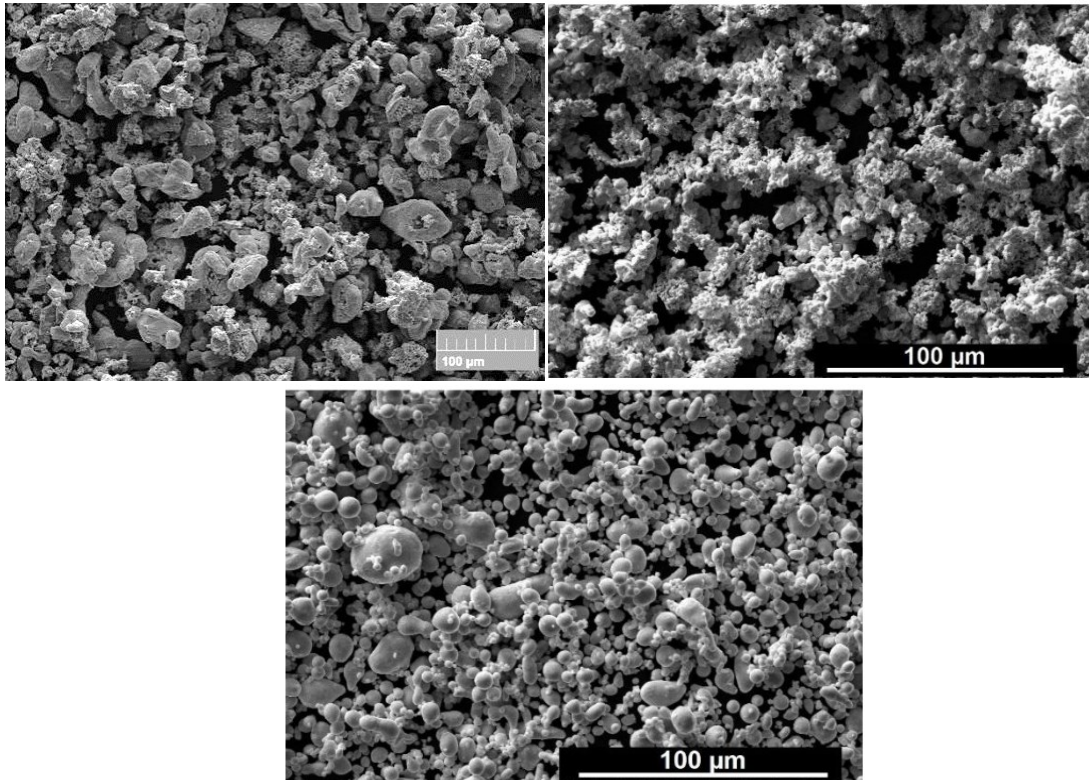
Neste trabalho, três pós elementares foram utilizados: Ti, Ta e Sn. O pó de CP-Ti grau IV para a produção de espumas de Ti e para a preparação da liga Ti-13Ta-6Sn foi adquirido da empresa Alfa-Aesar (Alemanha), visando o respeito das especificações de pureza do Ti para aplicações biomédicas. O uso do CP-Ti de grau IV foi devido ao menor custo comparado as outras graduações. Essas características estão dentro das utilizadas comumente na literatura de Ti. Os pós de Ta e Sn foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. A Tabela 3 exhibe as características dos pós. A Figura 12 apresenta imagens dos pós obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 3 - Características dos pós metálicos elementares.

Material	< D <sub>50</sub> (μm)	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Forma	Pureza (%)
CP-Ti	38.5	4,54	Irregular	99,9
Ta	32	16,65	Irregular	99,9
Sn	20	7,18	Esférica	99,8

Fonte: autor.

Figura 12 - Micrografia dos pós de (a) CP-Ti (b) Ta (c) Sn obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV).



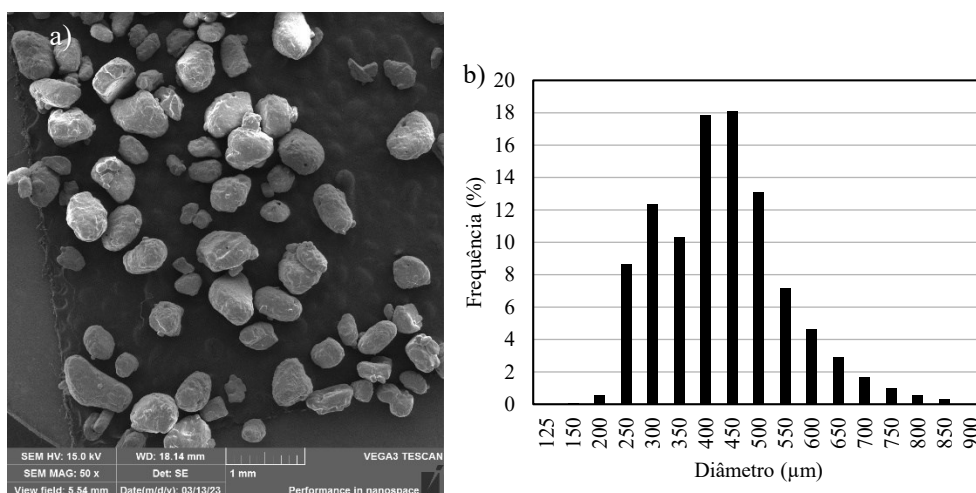
Fonte: autor.

#### 4.1.2 *Space-holder*

Como descrito na seção 3.2.4, diversos tipos de *space-holders* são reportados na literatura de espumas de titânio como capazes de produzirem amostras porosas através da sua capacidade de reter espaços e ser facilmente removível com calor ou processos químicos após a etapa de compactação. Nesse trabalho, cloreto de potássio (KCl), com densidade de 1,99 g/cm<sup>3</sup> e com formato elipsoidal foi adquirido por ser descrito como um sal de mais fácil remoção térmica que o NaCl (TUNCER et al., 2014) além do baixo custo e da boa resistência a pressões. O formato mais arredondado foi visto como melhor a nível

de limite elástico do que o cúbico, elevando-o (SHBEH et al., 2019). A Figura 13(a) mostra imagens de MEV do *space-holder* adquirido e a Figura 13(b) apresenta a distribuição de tamanho de partícula do SH obtida após peneiramento entre peneiras com abertura de 180 a 600  $\mu\text{m}$ . Foi observada uma distribuição quase normal, com um primeiro pico a um diâmetro de partícula de 300  $\mu\text{m}$  e um segundo pico entre 400 e 450  $\mu\text{m}$ . Além disso, uma pequena fração das partículas exibiu diâmetros acima de 600  $\mu\text{m}$ . Isto pode ser explicado pela forma elipsoidal do KCl, que possui diâmetros maiores e menores. Uma peneira com abertura de 600  $\mu\text{m}$  permite a passagem de partículas com diâmetros de até 600  $\mu\text{m}$ , o que significa que partículas que apresentam diâmetro menor de 600  $\mu\text{m}$  e diâmetro maior acima de 600  $\mu\text{m}$  podem passar verticalmente pela peneira. Posteriormente, essas partículas foram medidas pelo seu diâmetro maior via difração a laser, apresentando valores acima de 600  $\mu\text{m}$ .

Figura 13 - (a) Partículas de KCl e (b) distribuição de tamanho das partículas de SH.



Fonte: autor.

Essa distribuição granulométrica foi escolhida conforme descrito na literatura como valores ótimos para o fluxo de fluídos e crescimento ósseo para dentro do implante, com poros de 180  $\mu\text{m}$  sendo melhores para adesão celular, e poros maiores de 300  $\mu\text{m}$  melhores para crescimento ósseo (COELHO et al., 2015; PAŁKA, ADAMEK; JAKUBOWICZ, 2016). Espera-se que, ao final da produção de espumas, a arquitetura porosa replique essa distribuição.

## 4.2 MÉTODOS

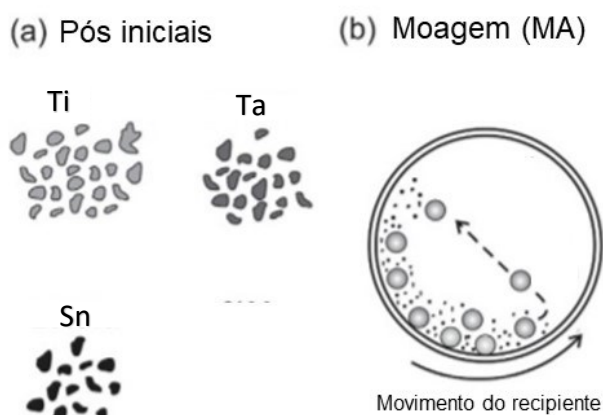
### 4.2.1 Moagem de alta energia (MA)

A liga Ti-13Ta-6Sn foi produzida via moagem de alta energia (MA), realizada em um moinho planetário Retsch PM400 com velocidade de 250 RPM. A proporção atômica da liga foi estabelecida em Ti-13Ta-6Sn (at.%) visando a obtenção de uma liga  $\beta$ -Ti com reduzido módulo elástico. O Ta foi escolhido por ser um elemento biocompatível (BIESIEKIERSKI et al., 2012) estabilizador da fase  $\beta$  (MIKI et al., 2015), enquanto o Sn foi reportado na literatura por ser altamente biocompatível na sua forma óxida e até mesmo em pó (GUO et al., 2012). A escolha desses elementos tem como objetivo substituir os elementos Al e V da liga Ti6Al4V comumente utilizada na indústria e que apresentaram toxicidade a longo prazo (NIINOMI et al., 2012), e promover a estabilização da fase  $\beta$ .

A moagem foi realizada à temperatura ambiente; para resfriar os frascos e manter uma temperatura estável de processo, foi utilizado um ciclo liga/desliga de 30 e 30 min, respectivamente. Misturas com total de 20 g foram colocadas em frascos de 250 ml e foram utilizados dois tamanhos de esferas diferentes de 5 e 10 mm de diâmetro, ambos de Zircônia estabilizada com ítrio (YSZ). A proporção bola para pó (BPR) foi de aproximadamente 10:1 (20 g dos pós). Além disso, 2% em peso de ácido esteárico (AE) foi adicionado à mistura de pó como agente de controle de processo para evitar a soldagem do pó com o recipiente de moagem.

O tempo de moagem escolhido foi de 20 h pois trabalho de Pio et al. (2022) observou que o Ta e o Sn entram completamente em solução na rede do Ti a esses tempos de moagem. Para assegurar uma baixa contaminação, todos os manuseios foram realizados dentro de uma *glovebox* (850-NB/EX Nitrogen Dry Box, Plas-Labs Inc.) com atmosfera controlada de argônio. O processo é ilustrado pela Figura 14. Para minimizar a contaminação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, os frascos foram selados sob atmosfera de argônio extra puro.

Figura 14 - Processo de moagem de alta energia para a síntese da liga Ti-13Ta-6Sn.



Fonte: adaptado de AGUILAR et al., 2020.

#### 4.2.2 Mistura e compactação dos pós

Amostras verdes foram produzidas via compactação uniaxial a frio utilizando uma máquina de compressão manual equipada com matriz flutuante. A pressão de compactação foi ajustada em 1,1 GPa para reduzir a porosidade residual inerente do processo de metalurgia do pó. Esse tipo de porosidade, por possuir menor grau de controle, foi evitada visando buscar uma arquitetura porosa altamente controlável. A mistura dos pós metálicos com o SH foi realizada utilizando um misturador Haake HKD-T0.6D durante 40 min. Frações de 50, 70 e 80 vol.% de SH foram calculados e pesados em uma balança de precisão Metler-Toledo com as massas seguindo a Tabela 4.

Tabela 4 - Proporções de pós metálicos e SH para preparação das amostras.

	Massa (g)	Volume (%)	Massa KCl (g)	Volume KCl (%)
Ti denso	1,3	100	-	-
Ti 50% SH	0,8	50	0,35	50
Ti 70% SH	0,5	30	0,5	70
Ti 80% SH	0,36	20	0,64	80
TiTaSn denso	1,3	100	-	-
TiTaSn 50% SH	0,8	50	0,25	50
TiTaSn 70% SH	0,6	30	0,45	70
TiTaSn 80% SH	0,47	20	0,6	80

Fonte: autor.

As proporções de 50, 70 e 80% de SH foram escolhidas através de consulta na literatura (BARBOSA et al., 2013). Sabe-se que a porcentagem final de porosidade da espuma é diretamente proporcional a adição do SH (SHBEH et al., 2019). Espera-se que essas quantidades de SH em volume resultem em amostras com porosidade similar a quantidade em volume de SH adicionada, visto que outros vazios como os espaços entre os grânulos de pó e a retração dimensional sejam efeitos concorrentes na porosidade residual as amostras. Essa porcentagem se mostrou adequada para a produção de espumas com modulo de elasticidades comparáveis aos das duas estruturas ósseas do ser humano (ZHENG et al., 2019; LAPTEV et al. 2015; CARREÑO-MORELLI et al., 2014).

Foram produzidos trinta compactos cilíndricos de aproximadamente 4,5 mm de altura e 10 mm de diâmetro para cada proporção analisada, para que ao menos uma réplica fosse utilizada para cada método de caracterização realizado. Três compactos cilíndricos de aproximadamente 10 mm de altura e 10 mm de diâmetro foram produzidos para cada condição para testes de compressão, apenas dobrando as massas da Tabela 4. Nenhum tipo de lubrificante sólido foi utilizado durante a compactação, visando a minimização do uso de materiais contendo elementos contaminantes que poderiam reagir com o Ti durante a sinterização.

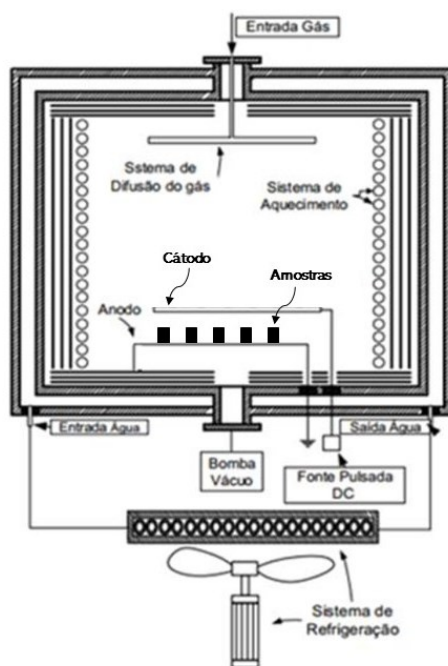
#### **4.2.3 Sinterização assistida por plasma**

Um esquema do reator à plasma é ilustrado na Figura 15, mostrando os componentes do reator e o posicionamento das amostras. Um esquema mais detalhado do reator pode ser encontrado em trabalho de Klein et al. (2013). O reator conta com uma camada de resistores entre a carcaça e as amostras, que auxiliam o ciclo térmico de sinterização, diferentemente do utilizado por Seeber (2008), o qual o ciclo térmico era regido unicamente pelas colisões das espécies de plasma do processo, o que limitava o controle da rampa térmica bem como a estabilidade do processo.

O sistema é constituído de uma câmara de sinterização (reator), confeccionado em aço inox ABNT 304, uma fonte de tensão pulsada, com regulagem de tempo de pulso ligado, e tensão de 400 a 700 V. O bombeamento da câmara de sinterização foi feito através de uma bomba de vácuo EDWARDS de duplo estágio, atingindo-se pressões residuais da ordem de 10 mTorr. A atmosfera do reator foi constituída de uma mistura de Ar (99,999%) + H<sub>2</sub> (99,998%) em proporção de 95% - 5%, respectivamente. O fluxo

gasoso para o interior do reator foi controlado por dois fluxímetros EDWARDS de 500 sccm, sendo mantido em uma vazão de 300 cm<sup>3</sup>/min e a pressão interna do reator foi monitorada através de um sensor capacitivo de pressão do tipo BARATRON com fundo de escala de 10 Torr. A pressão interna do reator foi controlada por uma válvula reguladora posicionada na parte inferior do reator. A medida de temperatura foi feita através de um termopar tipo K acoplado a base do reator.

Figura 15 – Esquema do reator de sinterização à plasma.



Fonte: adaptada de LAMIM, 2016.

A configuração das amostras em cátodo, ânodo ou potencial flutuante pode ser alterada apenas trocando-as do contato de um eletrodo a outro, e adicionando uma placa cerâmica entre a amostra e o ânodo. Porém, a configuração da amostra no cátodo exige que o material deste seja do mesmo elemento das amostras sinterizadas. Por esse motivo, e pelos resultados observados e relatados por Seeber anteriormente mencionados, essa configuração não foi utilizada, sendo a sinterização feita apenas em potencial flutuante. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na Tabela 5. A temperatura de remoção do SH foi escolhida conforme trabalho de Laptev et al. (2015) que removeu partículas de KCl termicamente em um forno tubular. Para o caso das amostras sem SH, a etapa de remoção não foi utilizada, sendo a curva de aquecimento linear até a etapa de sinterização.

Tabela 5 – Parâmetros de extração de SH e sinterização assistidos por plasma.

Etapa	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Duty cycle (50%)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
				H2	Ar	
Aquecimento	20 – 780	5,0				
Remoção SH	780	t90				
Aquecimento	500 a 1200	5,0	50	5 – 95		1,5
Sinterização	1200	t180				
Resfriamento	1200 – 20	-				
	Potência (V)					400

t30 e t90: isotermas a 90 e 180 minutos.

Além da definição da configuração dos eletrodos, outros parâmetros, como voltagem, *duty cycle*, pressão e proporção de gases também não foram variados. A voltagem tem o papel de acelerar as espécies de plasma e aumentar a ionização durante o processamento. Isso auxilia em processos de remoção de ligante ou tratamentos termoquímicos, mas não exerce grande influência em processos de sinterização. Isso também vale para o *duty cycle*, que é o tempo de pulso ligado em relação ao tempo desligado. O fluxo de gases não foi variado pois teve-se o objetivo de utilizar a mesma mistura padrão da sinterização em forno tubular para comparação. Por último, a pressão de 1,5 torr foi utilizada pois foi um valor ótimo encontrado para balancear o fluxo de entrada e saída dos gases através da bomba de vácuo.

#### 4.2.4 Sinterização em forno convencional

Amostras misturadas com SH e compactadas sob as mesmas condições foram sinterizadas em forno convencional com o objetivo de se realizar um estudo comparativo com os resultados obtidos com a sinterização a plasma. Nesta configuração as amostras foram posicionadas sobre um cadinho de alumina e inseridas em um forno tubular de alumina. O tubo foi vedado e a câmara evacuada com o auxílio de uma bomba de vácuo. Na sequência, foi introduzido gás argônio (99,996%) e gás de hidrogênio (99,98%) na mesma proporção do ciclo assistido por plasma, mantendo um fluxo constante de 100 cm<sup>3</sup>/min. O tubo com as amostras foi inserido em um forno de aquecimento resistivo e a temperatura das amostras foi monitorada por um termopar tipo K. O controle da temperatura foi realizado modificando a potência do forno de forma a manter um ciclo térmico idêntico ao ciclo térmico da Tabela 5.



### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas, suas propriedades mecânicas, físicas e químicas de acordo com os procedimentos presentes na Tabela 6 e descritos nas seções seguir.

Tabela 6 – Técnicas de caracterização utilizados na pesquisa.

<b>Técnica de Caracterização</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Disponibilidade</b>	<b>Objetivo</b>
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	TESCAN Vega 3	LabMat	Avaliar os pós e as microestruturas.
Microscopia Óptica (MO)	Leica – DM 4000 M	LabMat	Inspecionar macroestruturas.
Difração de Raios X (DRX)	Philips X’Pert	LabMat/RPM	Avaliar estruturas das amostras.
Interferometria óptica	Zygo Newview 7300	LabMat	Análise de rugosidade
Goniometria	Krüss GmbH, modelo DAS25E	LabMat	Análise de molhabilidade
Teste de contraste por laser	CILAS 1190	LabMat	Tamanho e distribuição de partículas de pó
Emissão de pulso de ultrassom	Tektronix TDS-2012B	Universidad Autónoma de Santiago	Medir módulo elástico
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	Olympus BX60m	LabMat	Avaliar qualitativamente a composição.
Dureza Vickers	LECO LM100AT	LabMat	Medir dureza.
Teste de compressão	Zwick Roell Z030	LabMat	Medir as propriedades em compressão da espuma.
Microtomografia de raios-X	X-Radia/Zeiss	LMPT	Avaliar arquitetura porosa.
Ensaio de corrosão	Autolab PGSTAT302N	LabMat	Avaliação de potencial de corrosão.
Citotoxicidade	Testes in vitro	Ecolyzer	Análise de citotoxicidade em fibroblastos de camundongo

Fonte: autor.

### **4.3.1 Microscopia Óptica**

Após a preparação metalográfica padrão da secção transversal (corte, lixamento, polimento e embutimento), a microscopia ótica permitiu avaliar a macro e microestruturas de forma bastante precisa, além de permitir avaliar, a grosso modo, a porosidade a continuidade e homogeneidades da sinterização. As micrografias foram obtidas com o auxílio do microscópio óptico Leica – DM 4000 M com câmera digital acoplada e software de análise de imagens dedicado.

### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As caracterizações da morfologia das superfícies e secção transversal das amostras foram realizadas com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Olympus BX60m. O microscópio possui detector de elétrons secundários (SE) e de retroespalhados (BSE), além de possuir sonda de microanálise química acoplada. A sonda de microanálise funciona através de espectroscopia de raios X (EDS) por dispersão de energia e permitir fazer análise químicas semi-quantitativas em regiões pontuais, sendo uma ferramenta ágil para determinação de contaminações de superfície.

### **4.3.3 Difração de raios-X (DRX)**

As fases dos pós moídos foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). A caracterização foi realizada utilizando um difratômetro de pó multiuso STOE STADI MP equipado com um detector DECTRIS MYTHEN 1 K e operado com radiação Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Os padrões de difração de raios X foram indexados utilizando o banco de dados PDF-2 e corroborados com o Crystallography Open Database (COD). Os parâmetros de rede foram obtidos a partir de refinamentos de Rietveld dos padrões de pó de raios X usando o software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD) e LaB $_6$  ( $a = 4,1565915(1) \text{ \AA}$ ) como um padrão externo para determinar o alargamento instrumental. Alargamento da linha Debye, deformação de tamanho isotrópico e modelos harmônicos exponenciais foram implementados no MAUD para caracterizar as fases da microestrutura no processo de ajuste de perfil. Amostras de 1 grama de pó foram retiradas de cada ciclo de moagem para análises de DRX.

#### **4.3.4 Teste por contraste a laser**

O tamanho e a distribuição das partículas do pó foram medidos utilizando um sistema de suspensão em água (CILAS modelo 1190) que emprega difração a laser para capturar o contraste dos pós através de um receptor de sinal. Amostras de 2 gramas de pó de CP-Ti, 1 grama de pó de Ti-13Ta-6Sn e 1 grama de KCl foram retiradas para análise morfológica dos pós.

#### **4.3.5 Emissão de pulsos de ultrassom**

O módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) foi determinado utilizando uma técnica de transmissão de pulso, onde uma onda ultrassônica é gerada em uma extremidade da amostra e propagada através de sua estrutura. Medindo o tempo de percurso através da amostra, foram obtidas a velocidade da onda longitudinal ( $v_L$ ) e a velocidade da onda transversal ( $v_T$ ). O módulo de Young dinâmico foi calculado utilizando a norma ASTM D2845-8. Neste estudo, um pulso elétrico composto por três ciclos com frequências variando de 800 kHz a 2,25 MHz e amplitudes de 1V a 7V foi gerado usando um gerador de função Agilent-33250<sup>a</sup>. Para evitar oscilações de alta frequência, o pulso foi modulado em amplitude com uma função gaussiana usando um programa LabVIEW personalizado. O pulso amplificado foi transmitido através de um amplificador NF-HSA4011 para aumentar a intensidade do sinal em 10x. Transdutores ultrassônicos (Olympus V106-RM para ondas longitudinais e Olympus V154 para ondas transversais) converteram os pulsos elétricos em ondas mecânicas que se propagaram pela amostra. Os sinais emitidos e recebidos foram digitalizados utilizando um osciloscópio Tektronix TDS-2012B controlado pelo programa LabVIEW com sensibilidade de 1 ns. Cada condição de amostra, densas e porosas, foram analisadas em cinco amostras cilíndricas diferentes, com dimensões de aproximadamente 4,5 mm de altura x 10 mm de diâmetro, para fins estatísticos.

#### **4.3.6 Testes de compressão e compressibilidade**

Os ensaios de compressão estática para obtenção das propriedades mecânicas das espumas foram realizados em máquina de ensaio universal MTS Criterion modelo C45.105, com avanço de 0,05 mm/min e carga máxima de 9 toneladas. O módulo de

elasticidade foi determinado por regressão linear da porção linear-elástica da curva tensão-deformação. Os valores de limite de escoamento foram determinados com deformação de 0,2%. Foram analisadas três amostras de cada condição medindo 10 x 10 mm. O módulo elástico do aparelho não foi compensado durante os testes. A compressibilidade dos pós foi medida utilizando a mesma máquina despejando 1,5 g de cada pó na cavidade da matriz e aplicando uma pressão inicial de 5 MPa e taxa de deslocamento de 0,1 mm/s.

#### 4.3.7 Microtomografia de raios-X e princípio de Arquimedes

O microtomógrafo de raios X, Xradia/Zeiss modelo Versa XRM 500, foi utilizado para aquisição das imagens tridimensionais (empilhamento de imagens bidimensionais) das amostras porosas. Seu princípio de funcionamento é a emissão de raios X através das amostras gerando dados a partir da diferença de densidade das regiões do corpo de prova. A partir dessas aquisições, com um posterior tratamento e análise de imagens, foram adquiridos parâmetros tanto do meio poroso como da estrutura metálica. A microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ CT) foi realizada utilizando um Zeiss Versa-XRM500 com tamanho de voxel (resolução) de 8  $\mu$ m e 10  $\mu$ m para analisar a arquitetura porosa. Este sistema opera com ampliação geométrica e óptica e produz um feixe de raios X com energia variando de 30 kV a 160 kV e potência máxima de 10 W. As imagens foram processadas utilizando o software Avizo (Thermo Fisher Scientific) versão 8 e o software ImageJ. Conjuntos de fatias 2D foram pré-processados com eliminação de ruído de médias não locais, seguido por filtros de máscara não nítidos. Posteriormente, as imagens foram segmentadas em poros e sólidos (matriz) e depois empilhadas ordenadamente em uma imagem 3D. Para cada espuma, foram analisadas duas amostras com dimensões de 5 mm de altura e 10 mm de diâmetro. A esfericidade ( $\Phi$ ) dos poros foi calculado usando a Equação 2 a seguir:

$$\Phi = \frac{\pi^{1/3}(6V)^{2/3}}{A} \quad (2)$$

Onde  $V$  é o volume e a  $A$  é a área superficial do sólido. A área e o volume dos poros foram calculados pelo software ImageJ utilizando as fatias obtidas via microtomografia.

O teor de porosidade das espumas foi medido utilizando o princípio de Arquimedes de acordo com o Método de Teste Padrão para pós metálicos ASTM B962-17. Cada condição foi analisada em dez amostras diferentes.

#### **4.3.8 Ensaios de corrosão**

As respostas à corrosão das amostras densas e porosas foram avaliadas utilizando polarização potenciodinâmica em um potenciostato Autolab PGSTAT302N. Os corpos de prova foram montados com resina de montagem a frio e lixados com lixa mesh 1200 antes do polimento com partículas de alumina ( $1\ \mu\text{m}$ ). A análise de corrosão foi realizada em célula eletroquímica com 100 ml de solução salina de Hank (HSS) em temperatura ambiente ( $25\ ^\circ\text{C}$ ). Um eletrodo de Calomel saturado (SCE) foi utilizado como eletrodo de referência, uma haste de platina foi usada como contra-eletrodo e uma área exposta da amostra de  $0,5\ \text{cm}^2$  como eletrodo de trabalho. Após a aquisição do potencial de circuito aberto (OCP) (3,6 ks), a polarização foi realizada utilizando uma taxa de varredura de  $0,001\ \text{V/s}$ , e a varredura foi feita entre  $-0,15\ \text{VOCP}$  e  $0,7\ \text{VOCP}$ . Os testes foram repetidos duas vezes para cada condição analisada.

#### **4.3.9 Ensaio de citotoxicidade**

Amostras densas de Ti-13Ta-6Sn foram submetidas à análise de citotoxicidade. As amostras foram extraídas na proporção de  $0,2\ \text{g/mL}$  em Meio Mínimo Essencial (MEM) completo 1X concentrado com Soro Fetal Bovino (FBS) e a extração foi realizada em incubadora a  $37\ ^\circ\text{C}$  por 24 h, seguindo as proporções descritas no ISO 10993-12. A citotoxicidade foi avaliada para o ensaio de eluição 48 horas após a aplicação do item teste. Cada cultura foi examinada microscopicamente observando a morfologia das células na monocamada. A espécie escolhida para este teste foi a linhagem celular de fibroblastos de camundongo (L929). A incubação das células foi realizada em incubadora a  $37 \pm 1\ ^\circ\text{C}$ , em atmosfera úmida e  $5 \pm 1\%$  de  $\text{CO}_2$ , até atingir uma subconfluência de aproximadamente 80%. O processo de descolamento celular ocorre pela ação da solução de Tripsina-EDTA 0,25%. Foi preparada uma suspensão de células L-929 contendo cerca

de  $1 \times 10^5$  células por ml em meio MEM completo. 2 mL da suspensão celular obtida serão colocados em cada orifício da placa plástica de cultura (35 mm de diâmetro), e incubados em estufa a  $37 \pm 1$  °C em atmosfera úmida contendo  $5 \pm 1\%$  de CO<sub>2</sub> por 48 horas. As culturas foram preparadas em triplicado para as amostras densas de Ti-13Ta-6Sn e controles.

#### **4.3.10 Interferometria Óptica**

Para a caracterização topográfica foi utilizado um interferômetro óptico de luz branca Zygo Newview 7300. Este método de determinação de parâmetros de rugosidade é não destrutivo, capaz de adquirir rapidamente dados de áreas amplas e possui resolução lateral entre 4,82 e 0,28  $\mu\text{m}$  e vertical de 0,1 nm.

Cada uma das superfícies analisadas neste trabalho passou por ao menos duas medidas. Para o estudo foram utilizadas imagens em aumentos de 5x e 20x, que possuem resolução lateral respectiva de 2,19  $\mu\text{m}$  e 0,547  $\mu\text{m}$ .

Com o auxílio do programa MountainsMap 7.4.9, foi realizada a extração dos parâmetros topográficos com a seguinte rotina:

- 1) Remoção de Atípicos isolados e em volta das bordas, força do método: normal.
- 2) Preenchimento dos pontos não mensurados;
- 3) Remoção de forma: polinômio de grau 1 (plano inclinado);
- 4) Obtenção de visualização 3D e parâmetros híbridos (ISO 25178);
- 5) Aplicação de filtro gaussiano (ISO 1661061) e cut-off de 80  $\mu\text{m}$ ;
- 6) Separando-se ondulação e aspereza;

#### **4.3.11 Goniometria**

A medição dos ângulos de contato (AC) foi realizada com um goniômetro Krüss GmbH, modelo (c)25E, e consiste na deposição quase estática de uma gota de água com volume de 5  $\mu\text{l}$  sobre uma superfície e do registro através de uma câmera. Água foi escolhida pois exibe valores próximos de tensão superficial ao do sangue e da saliva, agentes presentes no corpo humano. O software Drop Shape Analysis 4 foi utilizado para analisar a imagem da gota, de forma a fornecer o ângulo de molhamento, calculado pelo método de Laplace-Young, permitindo o cálculo da energia livre de superfície quando

medidos mais de um líquido. AC caracteriza a hidrofiliicidade do material. Em princípio, o AC pode variar de 0 a 180°, indicando que o líquido molhante está sendo atraído para a superfície (ou seja, espalhando-se a gota) ou está sendo repelido pela superfície (ou seja, dobrando a gota), respectivamente. ACs de água inferiores a 90° designam superfícies como hidrofílicas, enquanto ACs muito próximos de 0° atribuem às superfícies uma característica superhidrofílica. Superfícies com ACs de água acima de 90° são consideradas hidrofóbicas, e superfícies com ACs acima de 150°, onde o umedecimento é fortemente dificultado, são frequentemente denominadas superfícies superhidrofóbicas. Apenas as amostras densas foram analisadas, com repetição de três amostras para cada material. As superfícies foram analisadas logo após a sinterização, sem nenhuma alteração na superfície, como lixamento ou polimento.

#### **4.3.12 Dureza Vickers**

A caracterização dos corpos de prova sinterizados foi realizada em microdurômetro Vickers da marca Emcotest prüfmaschinen gmbh, realizando 5 indentações por corpo de prova em triplicata, com carga de 98,1 N aplicada por 10s. Após as indentações, as diagonais foram medidas e calculadas de acordo com a norma ISO 6507-1: Metallic materials — Vickers hardness test.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE CP-Ti ASSISTIDO POR PLASMA E EM FORNO TUBULAR

#### 5.1.2 Amostras densas (sem adição de *space holder*)

A Figura 16 exibe amostras de CP-Ti densas sinterizadas em (a) reator assistido por plasma e (b) forno tubular tradicional. É possível notar que as amostras não exibiram superficialmente, a olho nu, diferenças significantes entre si. Ambas possuíram coloração típica do titânio puro e retiveram seu formato proveniente da compactação. A Tabela 7 exibe os valores de porosidade e retração dimensional das amostras sinterizadas.

Tabela 7 - Porcentagens de porosidade e retração dimensional das amostras de CP-Ti sinterizadas a plasma e em forno tubular, obtidas usando o princípio de Arquimedes e medição com instrumento de precisão.

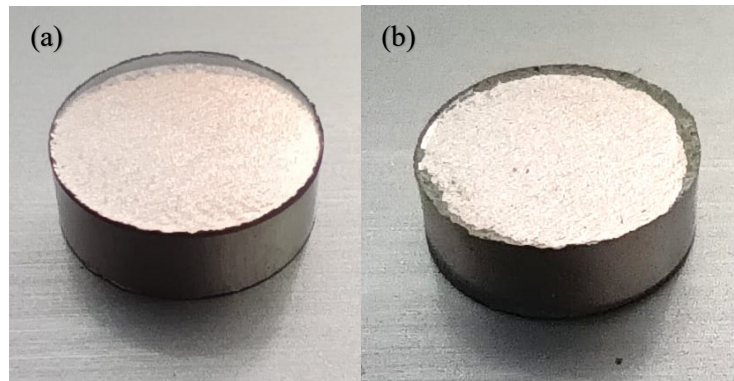
Amostra	Porosidade (%)	Retração dimensional (%)
CP-Ti sinterizada a plasma	7,2 ± 0,9	3,2 ± 0,4
CP-Ti sinterizada em tubular	6,1 ± 0,7	4,4 ± 0,6

Fonte: autor.

Análises utilizando o princípio de Arquimedes revelaram que a amostra sinterizada via plasma exibiu porosidade média de 7,2% enquanto a amostra sinterizada em forno tubular exibiu porosidade média de 6,1%, valores relativamente baixos, quando se trata de metalurgia do pó, alcançados devido à alta pressão de compactação empregada. Em termos de retração dimensional, a amostra sinterizada a plasma exibiu retração média de 3,2% enquanto a sinterizada em forno tubular exibiu retração de 4,4%.



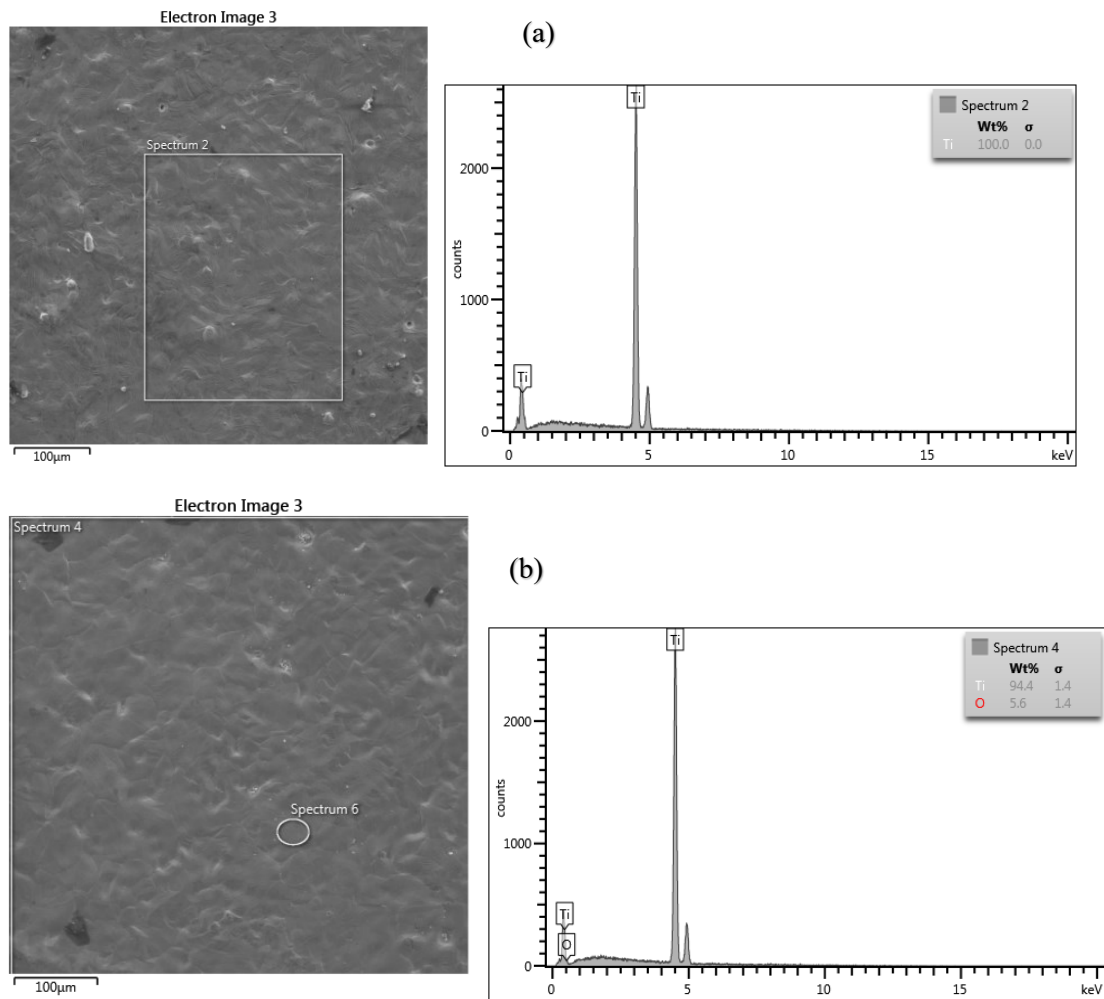
Figura 16 – Amostras de CP-Ti densas sinterizadas em (a) reator assistido por plasma e (b) forno tubular tradicional.



Fonte: autor.

Análises químicas e topográficas de superfície das amostras foram realizadas para avaliar as diferenças entre os dois processos de sinterização, visto que a técnica assistida por plasma age principalmente sobre a superfície dos compactados. A Figura 17(a) mostra imagens de superfície, obtidas via microscopia eletrônica de varredura, das amostras de CP-Ti denso sinterizados a plasma e em forno tubular. A Figura 17(b) mostra análises EDS das mesmas superfícies. Nota-se a presença de oxigênio na superfície da amostra sinterizada em forno tubular. O oxigênio possui grande afinidade com o titânio, formando uma camada passiva instantaneamente quando este material entra em contato com o ar, logo, espera-se uma pequena quantidade desse elemento seja encontrada na superfície, visto que os fornos podem apresentar pequenas quantidades de ar atmosférico adsorvido em suas paredes durante o ciclo de sinterização, e os gases não possuem 100% de pureza. A presença de ar, somado as elevadas temperaturas do ciclo térmico, aumentam o potencial de oxidação do Ti, levando a formação de finas camadas de óxidos. Por outro lado, a amostra sinterizada a plasma não apresentou, em um primeiro momento, oxigênio em sua superfície, provavelmente devido as limitações que a técnica possui para quantificar elementos leves em superfícies com baixa espessura.

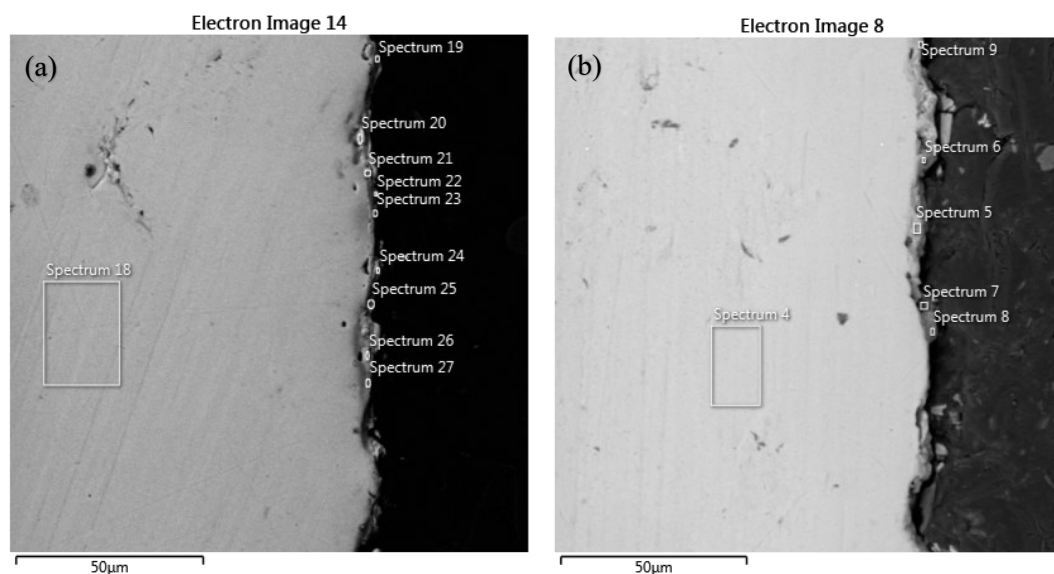
Figura 17 – Análise química da superfície das amostras densas sinterizadas (a) a plasma e (b) em forno tubular.



Fonte: autor.

A mesma análise química foi realizada em um corte transversal para analisar se houve a presença de uma camada de óxido de titânio na amostra sinterizada a plasma bem como observar a espessura de camada presente na amostra sinterizada em forno tubular. A Figura 18 mostra a seção analisada e a Tabela 8 mostra os valores de cada elemento encontrados na superfície e em uma região mais próxima do centro da amostra.

Figura 18 – Imagem MEV proveniente de emissão de elétron retroespalhado e análise química via EDS em cortes transversais das amostras CP-Ti densas sinterizadas via (a) reator a plasma e (b) forno tubular.



Fonte: autor.

Tabela 8 - Análise química, obtida via análise de EDS, da superfície das amostras de CP-Ti densas sinterizadas.

Amostra CP-Ti denso	Ti (%)	O (%)
Plasma superfície	95,22 ± 3,2	4,78 ± 3,2
Plasma centro	100	0
Tubular superfície	89,88 ± 4,8	10,12 ± 4,8
Tubular centro	100	0

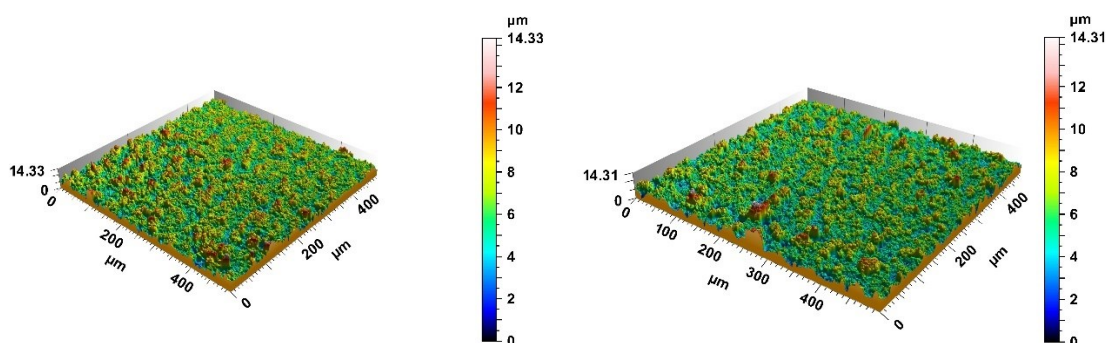
Fonte: autor.

É possível observar, através das imagens obtidas via emissão de elétron retroespalhado, uma camada muito fina ( $< 5 \mu\text{m}$ ) na superfície das amostras. A análise química mostrou que essa camada é composta por Ti e O, como mostrava a análise anterior, realizada na superfície. Na análise de seção transversal, foi revelada a presença de O também para as amostras sinterizadas a plasma em algumas regiões analisadas. Todavia, em ambas as amostras, as análises realizadas em região afastada da superfície não apontaram a presença de óxidos. Os óxidos na superfície não são prejudiciais para a implantação de titânio, visto que o osso também é composto por estruturas com óxidos. Porém, se a presença de TiO e TiO<sub>2</sub> em toda a extensão da amostra poderia alterar

significativamente a propriedades mecânicas do produto final. Apesar destes resultados apresentarem valores dentro do esperado, é importante ressaltar que eles devem ser analisados apenas de maneira qualitativa, devido a limitação da técnica na análise quantitativa de elementos químicos.

A Figura 19 mostra uma análise topográfica realizada por interferometria das amostras densas sinterizadas. Nota-se que o perfil topográfico das amostras exibe uma rugosidade semelhante, com vales e picos dentro de um intervalo de 0 a 14  $\mu\text{m}$ . A rugosidade da superfície de implantes de titânio é uma característica crucial que pode influenciar significativamente a osteointegração e o desempenho clínico desses dispositivos médicos. A presença de micro e macro irregularidades na superfície é desejável, pois proporciona uma área maior para a adesão celular e promove a formação de uma camada de fibrina que ajuda na ancoragem inicial das células (GITENS et al., 2014).

Figura 19 – Análise topográfica das amostras de CP-Ti densas sinterizadas a (a) plasma e (b) em forno convencional.



Fonte: autor.

Os indicadores de topografia são exibidos na Tabela 9. Nota-se que as amostras apresentam valores muito semelhantes para todos os resultados de topografia obtidos. A média aritmética de altura ( $S_a$ ) e a raiz quadrada média de altura dos picos ( $S_q$ ) apresentaram valores similares dentro do desvio padrão e próximos de 1,2 e 1,5  $\mu\text{m}$ . Uma recente revisão sistemática de dados *in vivo* sobre a resposta óssea à topografia de superfície de titânio concluiu que superfícies moderadamente rugosas com  $S_a$  entre 1 e 2  $\mu\text{m}$  parecem otimizar melhor a osteointegração na interface implante dentário/osso do que superfícies mais lisas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ou mais ásperas ( $> 2 \mu\text{m}$ ) superfícies (RUPP et al., 2014). A assimetria ( $S_{sk}$ ) dos picos e vales também apresentaram valores positivos e

semelhantes, o que significa que o desvio se apresenta abaixo da linha média, ou seja, que a amostra apresenta picos elevados em uma superfície com vales arredondados. Por fim, a curtose (Sku) apresentou valores próximos de 3, o que significa uma distribuição de picos e vales próxima a normal, ou seja, picos e vales com formatos próximos ao gaussiano, característica proveniente do ciclo térmico, que tende a arredondar os picos e vales através da difusão e redução da energia livre.

A semelhança entre os aspectos topográficos das amostras possibilita a conclusão de que a técnica de sinterização por plasma não foi capaz de alterar significativamente a morfologia da superfície das amostras, as quais foram moldadas pelo processo de compactação.

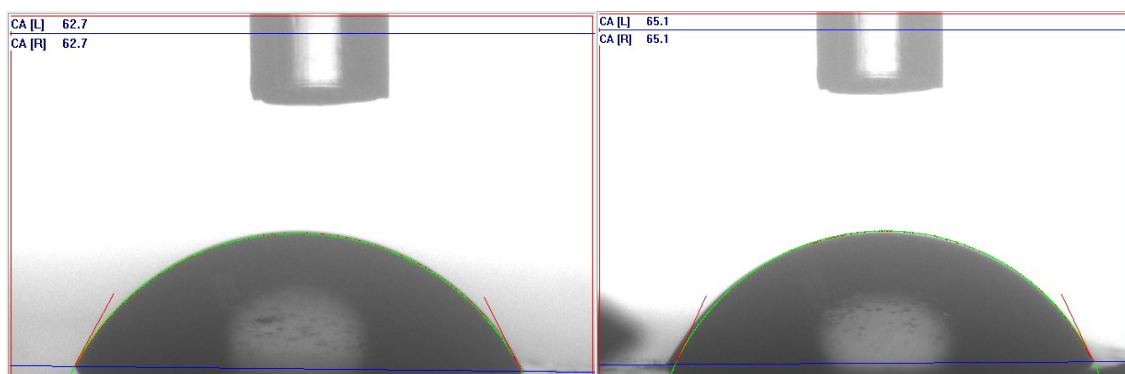
Tabela 9 – Resultados topográficos das amostras CP-Ti densas sinterizadas a plasma e em forno convencional.

Resultado	Plasma	Tubular
Sa (µm)	1,17 ± 0,21	1,20 ± 0,19
Sq (µm)	1,51 ± 0,32	1,55 ± 0,35
Ssk	0,42 ± 0,12	0,29 ± 0,13
Sku	3,95 ± 0,65	3,57 ± 0,76

Fonte: autor.

O ensaio de molhabilidade com gota de água é ilustrado pela Figura 20. O grau de molhabilidade de componentes biomédicos é uma característica importante porque afeta diretamente a interação entre os materiais biomédicos e os fluidos biológicos no corpo humano. Molhabilidade refere-se à capacidade de um líquido se espalhar e aderir a uma superfície sólida. Em contextos biomédicos, isso está relacionado à interação entre os materiais utilizados em dispositivos médicos e implantes e os fluidos biológicos circundantes, como o sangue (PONSONNET et al., 2003). Em dispositivos médicos implantáveis, por exemplo, se faz importante evitar a coagulação sanguínea. Superfícies mais hidrofílicas (com maior grau de molhabilidade) podem ajudar a evitar a aderência de plaquetas sanguíneas, reduzindo assim o risco de coágulos. A Tabela 10 traz os valores médios da molhabilidade do CP-Ti denso sinterizado a plasma e em forno tubular.

Figura 20 – Ensaio goniométrico das amostras de CP-Ti densas sinterizadas a (a) plasma e (b) em forno convencional.



Fonte: autor.

Tabela 10 – Ângulo de molhamento das amostras densas sinterizadas a plasma e em forno convencional.

Amostra	Ângulo de molhamento ( $\theta$ )
CP-Ti (plasma)	$61,3 \pm 3,9$
CP-Ti (tubular)	$64,5 \pm 3,41$

Fonte: autor.

As amostras exibiram ângulos de molhamento de  $61,3^\circ$  e de  $64,5^\circ$  para aquelas sinterizadas a plasma e em forno tubular, respectivamente. Esses valores ficaram próximos dos valores encontrados na literatura para o titânio (RUPP et al., 2014), e demonstraram características de hidrofiliicidade. A molhabilidade desejada em implantes de titânio pode depender da aplicação específica do implante e dos objetivos de design. No entanto, em muitos casos, busca-se uma superfície que promova uma boa interação com os tecidos biológicos circundantes para facilitar a osteointegração, que é a formação de osso ao redor do implante (ERIKSON et al., 2004; RUPP et al., 2004). Em geral, para implantes ortopédicos e dentários, uma superfície moderadamente hidrofílica é frequentemente preferida (BORNSTEIN et al., 2008). Esta pode promover a adesão celular e a formação de tecido ósseo sem atrair excessivamente proteínas e células sanguíneas que poderiam levar à formação de coágulos ou inflamação (LIN et al., 2013).

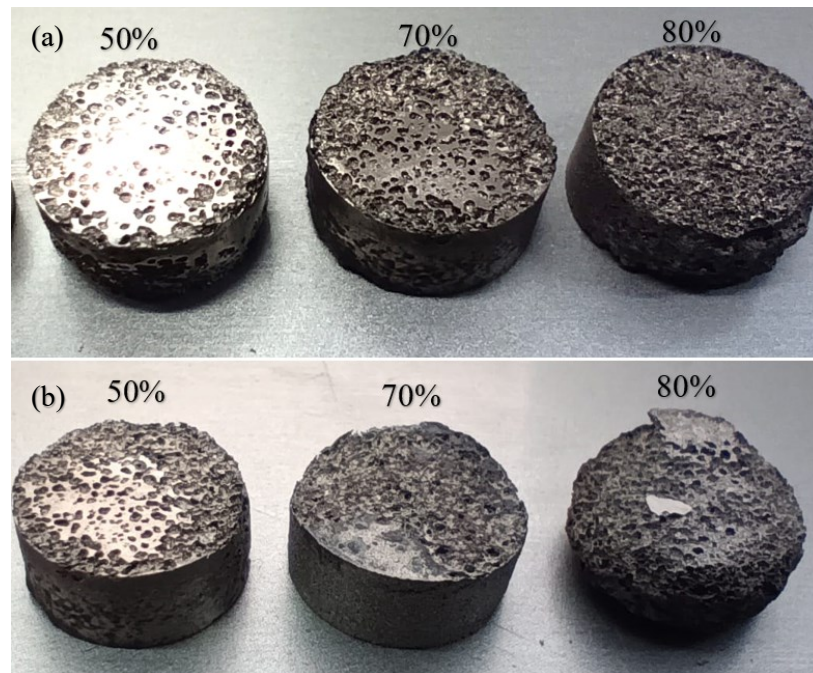
As últimas análises mostram que houve poucas diferenças entre as amostras densas sinterizadas a plasma e em forno tubular, mostrando que a técnica a plasma é viável para a sinterização de titânio puro sem perda de qualidade em relação aos métodos

tradicionais. Além disso, a rugosidade e a molhabilidade obtidas se encontraram dentro do que se é recomendado, na literatura, para aplicações biomédicas.

### **5.2.2 Espumas porosas de CP-Ti**

A Figura 21 exibe as espumas de CP-Ti sinterizadas a plasma e em forno tubular. As amostras com adição de SH, principalmente as com maiores frações de volume de KCl, apresentaram aparentes diferenças frente as amostras densas e entre as duas técnicas de sinterização. Primeiramente, vê-se que a coloração das amostras vai adquirindo tons mais escuros à medida que se aumenta a fração de SH. Isso pode ser atribuído a diferente topografia dessas amostras, que apresentam superfícies mais irregulares, devido a porosidade aberta, que refletem a luz em diferentes direções. Nota-se que aumentando a quantidade do material temporário, há uma regressão da estabilidade de forma das espumas, principalmente para as amostras sinterizadas no forno tubular. Além disso, notou-se que as amostras sinterizadas de maneira tradicional exibiram uma retração dimensional volumétrica mais elevada, que será mostrada mais à frente nessa seção. A retração dimensional é um fenômeno esperado em processos envolvendo metalurgia do pó, pois a redução de área de superfície é a força motriz da sinterização, o que acarreta a redução de volume ao se densificar compactados de pó. Ademais, a adição de SH aumenta os vazios dentro do compactado, o que após a remoção desse material, tende a aumentar ainda mais a energia livre de superfície a ser reduzida pelo ciclo térmico. Porém, apesar da esperada retração, perdas de forma não são desejáveis, o que pode inviabilizar o processo.

Figura 21 – Amostras de CP-Ti porosas sinterizadas em (a) reator assistido por plasma e (b) forno tubular tradicional.

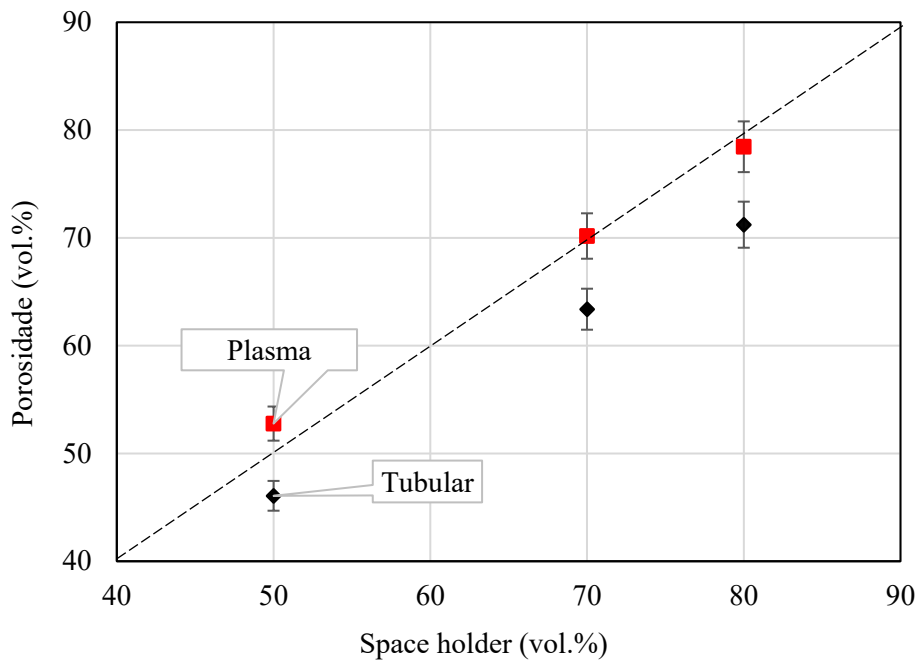


Fonte: autor.

A Figura 22 mostra a relação entre a adição de SH e a porosidade final das espumas. Nota-se que as amostras sinterizadas a plasma exibem valores de porosidade volumétrica equivalentes, dentro do desvio padrão, ao volume adicionado de KCl. Por outro lado, as amostras sinterizadas no forno tubular apresentaram porosidades volumétricas médias mais baixas do que o volume adicionado de SH. No caso com maior disparidade, a amostra com 80% de SH em volume exibiu uma porosidade média de 71,22%, ou seja, 8,78 pontos percentuais mais baixo que o esperado.



Figura 22 – Análise da porosidade volumétrica, medida através do princípio de Arquimedes, em função da adição de SH de espumas sinterizadas a plasma e em forno tubular.



Fonte: autor.

Uma hipótese para explicar a diferença no volume de poros das amostras sinterizadas através dos dois métodos é mostrada na Tabela 11. As amostras sinterizadas a plasma exibiram uma menor retração dimensional volumétrica comparadas as amostras sinterizadas em forno tubular, como apontado anteriormente. Ademais, as amostras com 80% em volume de SH sinterizadas em forno convencional apresentaram perda de forma. A diferença observada entre os dois métodos pode ser explicada a nível das espécies de plasma. Como discutido na seção 4.2.3, durante a sinterização assistida por plasma, a diferença de potencial geradora da ionização acelera os elétrons, espécies neutras, moléculas e íons da região de plasma fazendo-os colidir com as amostras. O plasma com hidrogênio possui características mais reativas que processos convencionais que utilizam esse gás, devido a presença de H e H<sub>2</sub> na forma de moléculas e átomos ionizados, o que remove o oxigênio da superfície dos pós ou impede a oxidação, acelerando a sinterização na superfície. Ademais, as colisões podem aumentar a temperatura local dessa região, acelerando a difusão e a sinterização, fazendo com que as amostras retenham sua forma de fora para dentro, exibindo uma melhor retenção dimensional e de forma. Além disso, as espécies de plasma podem ter sido capazes de extrair o SH de maneira mais gradual da

superfície para o interior das amostras, evitando assim bolsões de vapor do SH, que poderiam colapsar o material antes da sinterização. Essa hipótese corrobora os resultados obtidos por Daudt et al. (2015) que observou uma melhor retenção dimensional de amostras de Ti injetadas com ligantes e sinterizadas a plasma. Isso mostra uma vantagem do método assistido por plasma na sinterização de espumas porosas.

Tabela 11 – Retração volumétrica em função da porosidade e do método de sinterização de espumas de CP-Ti.

Amostra	Plasma	Tubular
	Retração volumétrica	
CP-Ti + 50% SH	$-3.2 \pm 0.7$	$-9.6 \pm 0.92$
CP-Ti + 70% SH	$-6.4 \pm 0.9$	$-13.6 \pm 0.44$
CP-Ti + 80% SH	$-8.1 \pm 0.8$	$-20.02 \pm 1.43$

Fonte: autor.

Análises de perda de massa foram realizadas para averiguar a eficácia da extração térmica do SH utilizando os dois métodos de sinterização. Como o pó foi compactado a altas pressões, o pó de KCl poderia ficar aprisionado no compactado mesmo ao atingir-se as temperaturas de volatilização do sal. Os dados são apresentados na Tabela 12. A perda de massa total das amostras após a sinterização foi, dentro do desvio padrão, exatamente o da massa adicionada de KCl. Esse valor não variou entre as duas técnicas de sinterização, concluindo-se que ambas foram eficientes para remover o SH antes da sinterização do Ti.

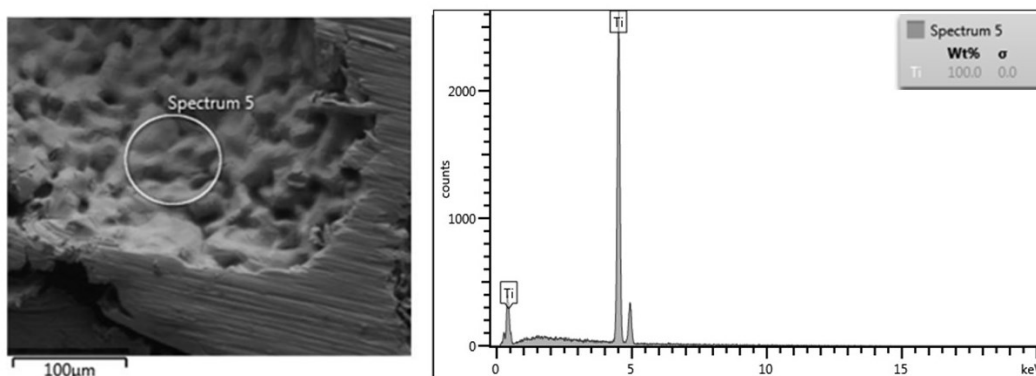
Tabela 12 – Análise da extração do SH através da perda de massa das espumas de CP-Ti.

Amostra	Massa à verde	KCl	Massa sinterizada	Perda de massa
CP-Ti			(g)	
50% Plasma	1,17	0,35	$0,80 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
50% Tubular			$0,80 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,03$
70% Plasma	1,00	0,50	$0,49 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$
70% Tubular			$0,49 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$
80% Plasma	1,00	0,64	$0,35 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$
80% Tubular			$0,35 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$

Fonte: autor.

Análises de espectrometria por energia dispersiva (EDS) foram realizadas dentro dos poros de seções transversais para avaliar a extração do KCl em termos químicos. O KCl é uma substância salina que pode causar reações ao corpo humano se encontrada na superfície dos poros de implantes porosos. A Figura 23 mostra que a análise realizada dentro de um poro, acessado via uma seção transversal da espuma, não indicou presença de potássio nem de cloro, mostrando que a extração foi capaz de extrair totalmente o SH. Ademais, a análise mostra que nenhum outro elemento foi encontrado nas paredes dos poros. Embora as espumas possuam poros comunicantes, o O<sub>2</sub> presente nas câmaras de sinterização (devido a vazamentos ou adsorção) e/ou contaminação nos gases de processamento não permeou nos poros devido a reação na superfície que consumiu praticamente todo o O<sub>2</sub> presente na atmosfera evitando com isto a permeação e reação nas paredes dos poros, o que poderia alterar as propriedades mecânicas da espuma. Estes valores foram encontrados em diferentes regiões nas cinco amostras analisadas.

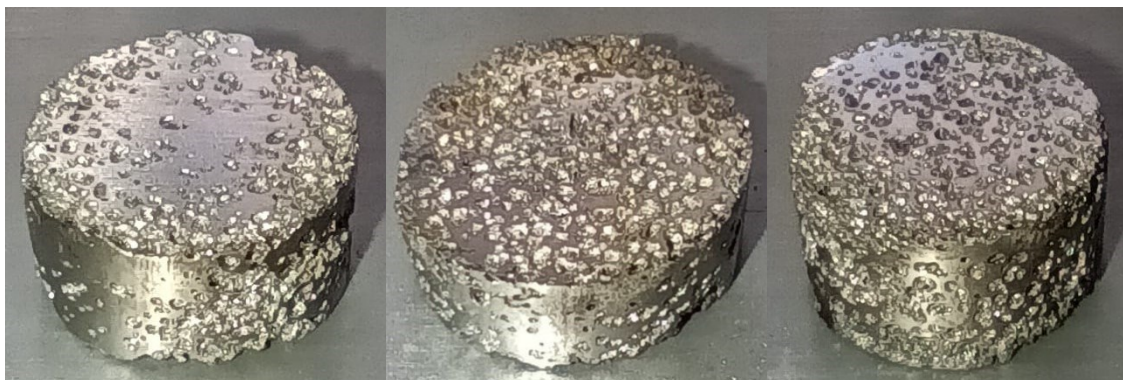
Figura 23 – Análise química, através de técnica EDS, da extração do SH de dentro de um poro interno acessado via corte transversal.



Fonte: autor.

A Figura 24 exibe as espumas sinterizadas a plasma após lixamento. As espumas exibem um aspecto reflexivo após a remoção de uma primeira capa de óxido de titânio observada via EDS. Nota-se que as amostras apresentam boa integridade física e dimensional, possibilitando uma análise aprofundada da arquitetura porosa nas próximas seções.

Figura 24 – Espumas de CP-Ti sinterizadas a plasma com a) 50%, b) 70% e c) 80% em volume de SH.



Fonte: autor.

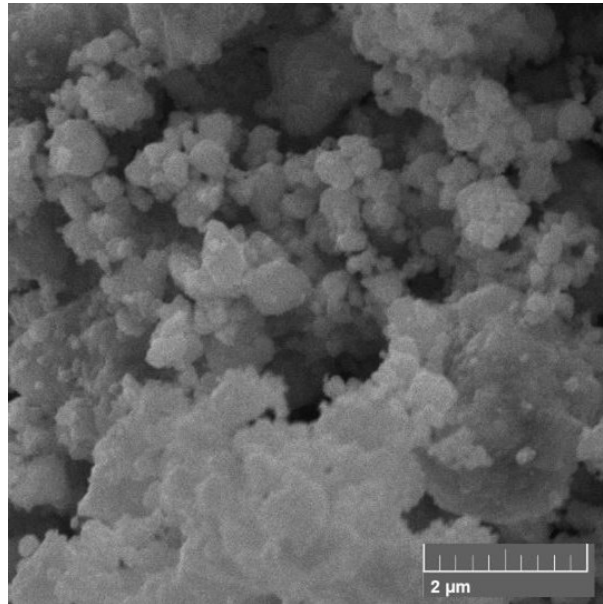
Os resultados do estudo preliminar dos métodos de sinterização mostraram que a técnica assistida por plasma foi capaz de produzir espumas porosas de titânio com melhor estabilidade dimensional, maiores frações de volume de porosidade e similares comportamentos de superfície que o método tradicional de sinterização. Além disso, a técnica foi capaz de extrair o KCl no mesmo ciclo térmico de sinterização, sem perdas dimensionais da espuma. A contaminação por O exibida na superfície foi facilmente removida através de lixamento, não sendo capaz de avançar em regiões mais profundas que 15  $\mu\text{m}$  nas amostras. Essas vantagens abrem espaço para o estudo aprofundado da arquitetura porosa resultante do método *space holder* e valida a rota de processamento para a produção de uma nova liga a base de titânio ainda não utilizada comercialmente para aplicações biomédicas.

## 5.2 SÍNTESE DA LIGA Ti-13Ta-6Sn ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

### 5.2.1 Moagem de alta energia, análise termodinâmica e fases

A Figura 25 mostra a liga Ti-13Ta-6Sn moída após 20 horas efetivas. O pó ligado exibiu tamanho médio de 1  $\mu\text{m}$  e  $D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ , e formato em disco arredondado. O processo de liga mecânica reduziu drasticamente o tamanho das partículas devido ao ciclo de deformação plástica, fratura e soldagem a frio da MA. Simultaneamente, a forma do pó foi modificada.

Figura 25 – Pós da liga Ti-13Ta-6Sn após moagem de alta energia, imagem obtida via microscopia eletrônica de varredura.



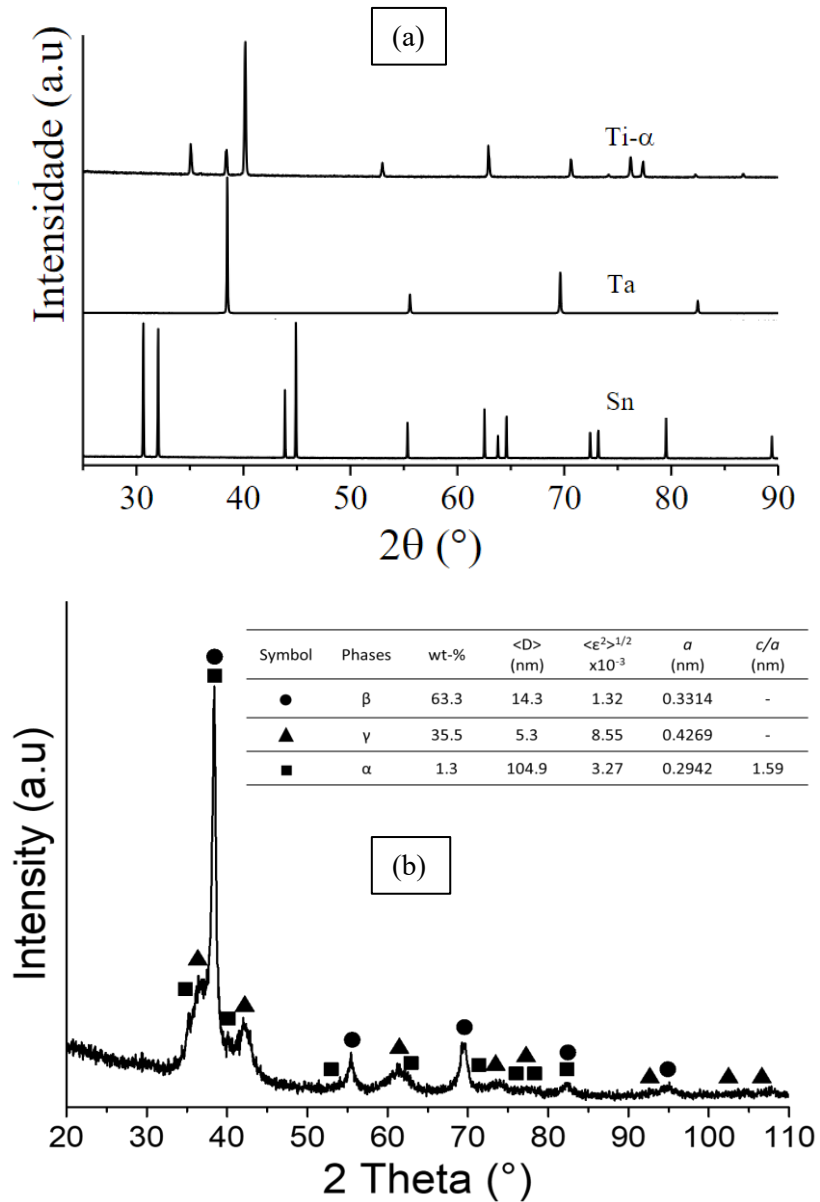
Fonte: autor

A Figura 26(a) mostra a análise de difração de raios X dos pós elementares e a Figura 26(b) mostra o DRX do pó Ti-13Ta-6Sn moído e a quantificação de fase obtida pelo método de refinamento Rietveld. Os valores de mérito da figura (adequação do ajuste (Gof)) e fator R do perfil ponderado (Rwp)) do refinamento, que são quantificadores de qualidade de análise, foram de 1,5 e 11%, respectivamente, valores considerados satisfatórios para uma boa análise. A presença da fase  $\alpha$ -Ti (estrutura cristalina hexagonal compacta), fase  $\beta$ -Ti (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) e fase  $\gamma$ -Ti (estrutura cristalina cúbica de face centrada) foram identificadas. A presença dessas fases indica que ocorreram transformações induzidas por deformação durante a MA. Segundo Pio et al. (2021), a formação das fases  $\beta$ -Ti e  $\gamma$ -Ti na liga Ti-13Ta-6Sn é devido às transformações de fase de  $\alpha$ -Ti  $\rightarrow$   $\beta$ -Ti e  $\alpha$ -Ti  $\rightarrow$   $\gamma$ -Ti, respectivamente, com uma relação de orientação do tipo Burger (BURGERS, 1934) e do tipo Shoji-Nishiyama (NISHIYAMA, 1978). Além disso, de acordo com os resultados dos mesmos autores, a presença da fase  $\beta$ -Ti foi observada na faixa de 60% em massa para tempos de moagem entre 5 h e 20 h. Isto foi consistente com os resultados de quantificação de fase obtidos utilizando o método de refinamento de Rietveld. No entanto, a fase  $\gamma$ -Ti apresentou os maiores valores de microdeformação r.m.s ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) com o menor tamanho médio de grão ( $\langle D \rangle$ ). Isto está de acordo com as principais condições para a formação da fase metaestável  $\gamma$ -Ti, que são

(i) tamanhos de grãos nanocristalinos entre 7 e 35 nm e (ii) uma alta densidade de defeitos cristalinos (BERA et al., 2006; COCCO et al., 1990). Portanto, após 20h de MA, a liga Ti-13Ta-6Sn apresenta elevado teor da fase  $\beta$ -Ti (63,3%), e são promovidas as condições para a formação da fase  $\gamma$ -Ti. Todavia, sabe-se que a fase  $\gamma$ , por ser metaestável, será decomposta durante a sinterização, como observado por Pio et al. (2021).

Nota-se que após a moagem, os picos característicos do Ta e do Sn não são vistos no padrão de difração. Isso mostra que os dois elementos foram solubilizados na rede do Ti durante o processo de moagem. Os resultados mostraram que os dois objetivos da escolha da moagem de alta energia para este trabalho foram atendidos: formação da fase  $\beta$ -Ti e solubilização e homogeneização dos elementos de liga.

Figura 26 – Padrões de difração de raios X dos pós (a) elementares e (b) de Ti-13Ta-6Sn moído com resultados de refinamento Rietveld.



Fonte: autor.

Conclui-se que a moagem de alta energia foi capaz de produzir pós da liga Ti-13Ta-6Sn com elevada porcentagem de fase β, o que é interessante para aplicações biomédicas devido a redução do módulo elástico. O pó consolidado é analisado na próxima seção, observando o seu comportamento em compressão, as fases remanescentes após sinterização e suas propriedades.

### 5.3 SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DE AMOSTRAS DENSAS DE CP-Ti E Ti-13Ta-6Sn

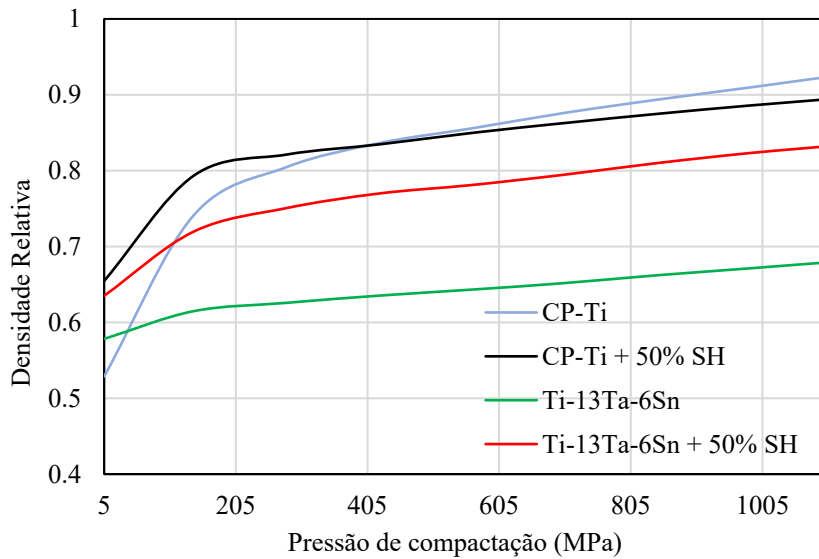
#### 5.3.1 Compressibilidade dos pós

A análise da compressibilidade do pó é importante para avaliar a arquitetura porosa resultante das espumas devido ao caráter extremamente encruado a frio dos pós ligados mecanicamente. O pó encruado e extremamente fino pode causar dificuldades na compactação e aumentar a porosidade residual proveniente do processo de metalurgia do pó.

A Figura 27 mostra os resultados dos testes de compressibilidade para os pós utilizados neste estudo. Em processos envolvendo compactação de pós, existem dois efeitos principais atuando durante a aplicação de pressão: rearranjo das partículas e deformação plástica. Na etapa de rearranjo de partículas foi observado um maior aumento de densidade durante a aplicação de pressão para os pós de CP-Ti, que demonstrou comportamento diferente do pó de liga devido a alguns fatores: pós de granulação fina são mais difíceis de compactar devido à sua maior área superficial total, o que aumenta o atrito entre as partículas e as paredes da matriz durante o rearranjo e absorve energia da pressão (REDANZ, 1998; MARTIN, 2004). Além disso, o pó produzido via MA oferece uma resistência muito maior ao estágio de deformação plástica devido à alta densidade de discordâncias resultantes da produção da liga (CHALLAPALLI, 2019). Por esses motivos, o pó de liga apresentou menor compressibilidade, chegando a valores máximos de densidade de 0.68. Contudo, a adição de partículas de KCl aumentou substancialmente a densidade final da mistura com a liga Ti-13Ta-6Sn. As partículas de KCl podem ter ocupado os vazios devido a sua larga distribuição granulométrica, o que aumentou o empacotamento, bem como uma redução significativa na área superficial total do pó, uma vez que o KCl adicionado exibiu tamanhos de diâmetro entre 180-600  $\mu\text{m}$ . Este comportamento não foi observado para a mistura CP-Ti + KCl. O pó irregular de CP-Ti com tamanho médio de partícula de 35  $\mu\text{m}$  foi facilmente deformado sob a pressão de compactação utilizada na análise. A pequena diminuição na densidade relativa final com a adição do SH pode ser atribuída à maior dureza do KCl, que reduziu o estágio final de compressibilidade na deformação plástica da mistura.



Figura 27 – Variação da densidade relativa em função da pressão de compressão para os pós de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn com e sem *space holders*.



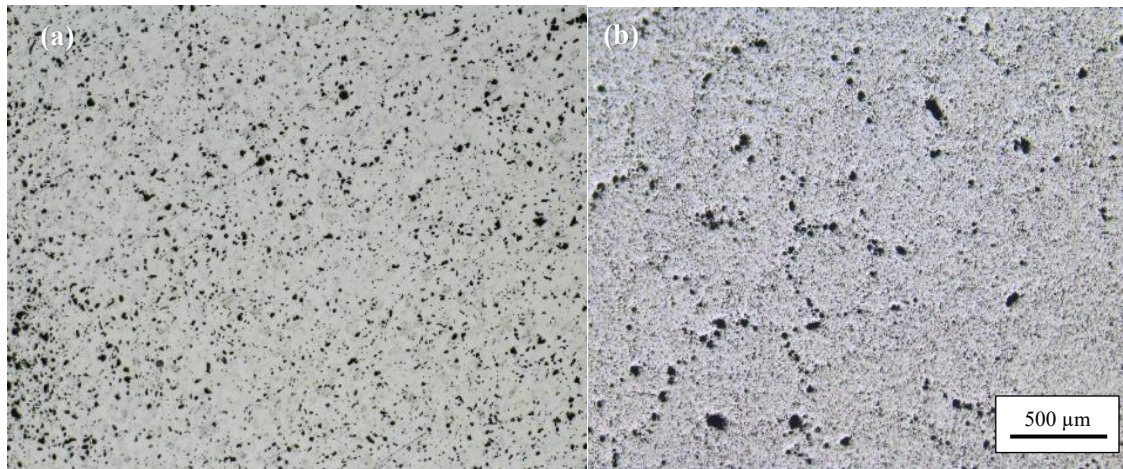
Fonte: autor

Devido a esses resultados, espera-se que as amostras sinterizadas da liga moída apresente maiores graus de porosidade final, com porosidade residual não induzida se somando a fração de volume de SH adicionada. Além disso, espera-se que essa porosidade residual se encontre dentro das paredes entre os macroporos.

### 5.3.2 Porosidade, análise de fases, homogeneidade e propriedades mecânicas de amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn

A Figura 28 ilustra as seções transversais das (a) amostras densas de CP-Ti e (b) densas de Ti-13Ta-6Sn obtidas usando microscopia óptica. Medições utilizando o princípio de Arquimedes mostraram que as amostras de Ti-13Ta-6Sn exibiram uma porosidade média de  $12\% \pm 0,5$ , enquanto as amostras de CP-Ti possuem uma porosidade média de  $7,2\% \pm 0,9$ . Esses resultados corroboram com a análise de compressibilidade discutida na seção anterior. Nota-se também que os poros da amostra CP-Ti são mais homogeneamente distribuídos, enquanto na amostra de liga eles se encontram em regiões circulares, marcando fronteiras de aglomerados que se formaram durante a etapa de compactação. Além destes, a amostra de liga exibe poros menores finamente distribuídos por toda a matriz.

Figura 28 – Seções transversais obtidas via microscopia óptica das amostras densas sinterizadas em reator de plasma, (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn.

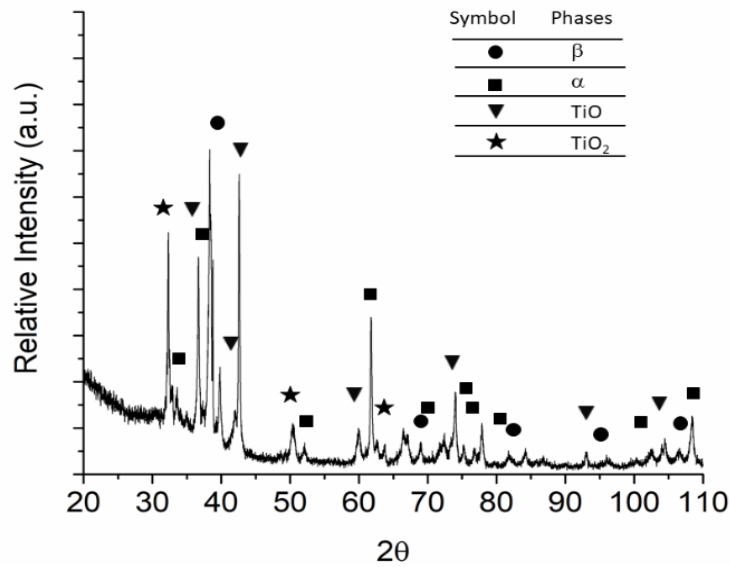


Fonte: autor.

Após a sinterização, faz-se importante analisar as fases remanescentes da liga Ti-13Ta-6Sn visto que essas fases serão determinantes nas propriedades mecânicas finais dos componentes. A Figura 29 mostra os padrões de XRD das amostras de liga consolidadas. É possível observar a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e de dois óxidos de titânio: TiO e TiO<sub>2</sub>. Estes óxidos podem ser provenientes das mesmas fontes dos óxidos observados na superfície das amostras de CP-Ti. Estes serão investigados com maior detalhe a frente, visando a não deterioração das propriedades mecânicas das espumas. Nota-se também que a fase CFC metaestável foi decomposta devido ao processo de aquecimento, o que era esperado visto que as condições necessárias para a sua formação são perdidas durante o ciclo de aquecimento.

Considerando que a fase  $\beta$  é uma fase estável do titânio, considera-se que a quantidade de fase  $\beta$  quantificada no pó moído permaneceu por volta de 63,3% após a sinterização, enquanto a fase  $\gamma$  foi decomposta novamente na sua fase de origem, a fase  $\alpha$ .

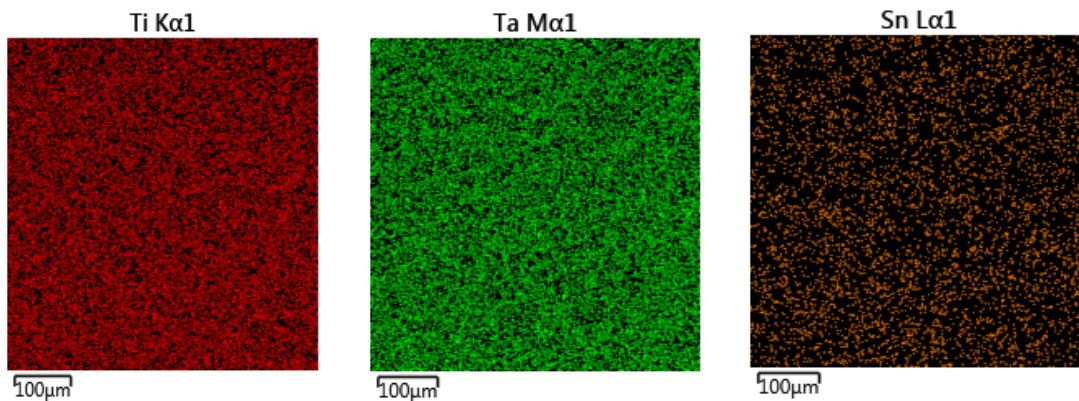
Figura 29 – Padrão de difração de raios X da amostra Ti-13Ta-6Sn densa sinterizada a plasma. Os símbolos indicam as fases identificadas.



Fonte: autor.

Além das fases presentes, em ligas produzidas via metalurgia do pó, faz-se importante analisar se houve segregação dos elementos presentes durante a sinterização, esse fenômeno pode levar a diversas heterogeneidades físicas, químicas e mecânicas durante a utilização de componentes sinterizados. O mapa da composição química do Ti-13Ta-6Sn sinterizado obtido por EDS é mostrado na Figura 30. A análise mostrou uma excelente homogeneidade química da liga após a sinterização. Essa observação indica a ausência de segregação dos elementos durante o processo de sinterização, garantindo assim uma resposta mecânica uniforme em relação à composição.

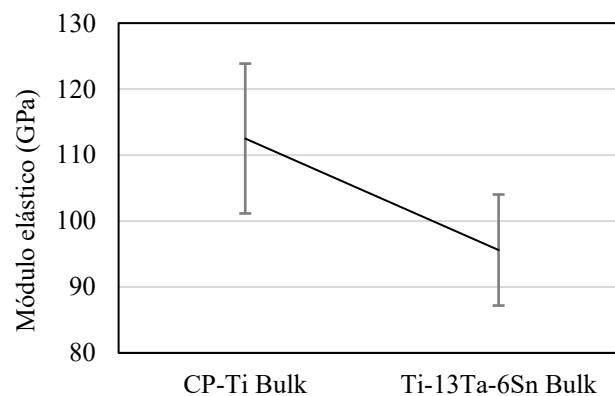
Figura 30 – Mapa de composição SEM–EDS do Ti-13Ta-6Sn denso sinterizado a plasma.



Fonte: autor.

O módulo de elasticidade dinâmico do CP-Ti e do Ti-13Ta-6Sn densos, medido por meio de análise de transmissão de ondas ultrassônicas, é mostrado na Figura 31. O valor médio do módulo de elasticidade das amostras de CP-Ti mostra-se dentro da faixa de valores teóricos para Ti puro encontrado na literatura (ASTM, F67-00). Em contraste, o módulo de elasticidade da liga Ti-13Ta-6Sn foi 17 GPa inferior ao do titânio puro. Isto se deve a dois motivos principais: (i) o maior percentual de porosidade das amostras densas de Ti-13Ta-6Sn e (ii) a estabilização de  $\beta$ -Ti devido à presença de Ta. Como o módulo de elasticidade de metais depende do parâmetro de rede, as ligas com menor fator de empacotamento devem ter um módulo de elasticidade menor. Os fatores de empacotamento dos cristais CCC e HC são 68% e 74%, respectivamente. Portanto, apesar do módulo de elasticidade relativamente alto do titânio, a estrutura do CCC exibe um módulo de elasticidade menor em estruturas policristalinas e monocristalinas do que o HC devido à sua menor eficiência de empacotamento (WANG et al., 2016; MOHAMMED et al., 2014).

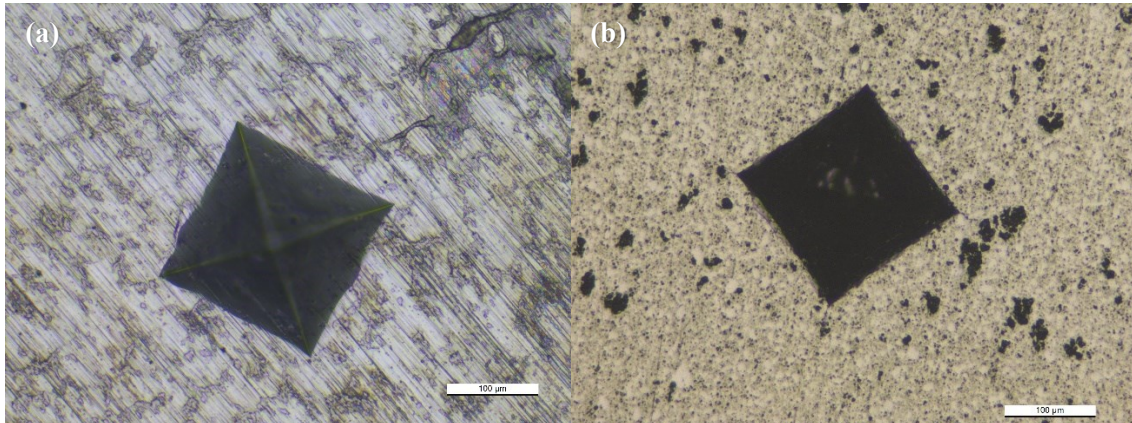
Figura 31 – Módulo de elasticidade dinâmico medido por ultrassom das amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn densos sinterizadas a plasma.



Fonte: autor.

Uma primeira análise de propriedades mecânicas em regime plástico foi realizada utilizando a técnica de medição de dureza Vickers. A Figura 32 mostra as indentações realizadas na amostra densa de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn.

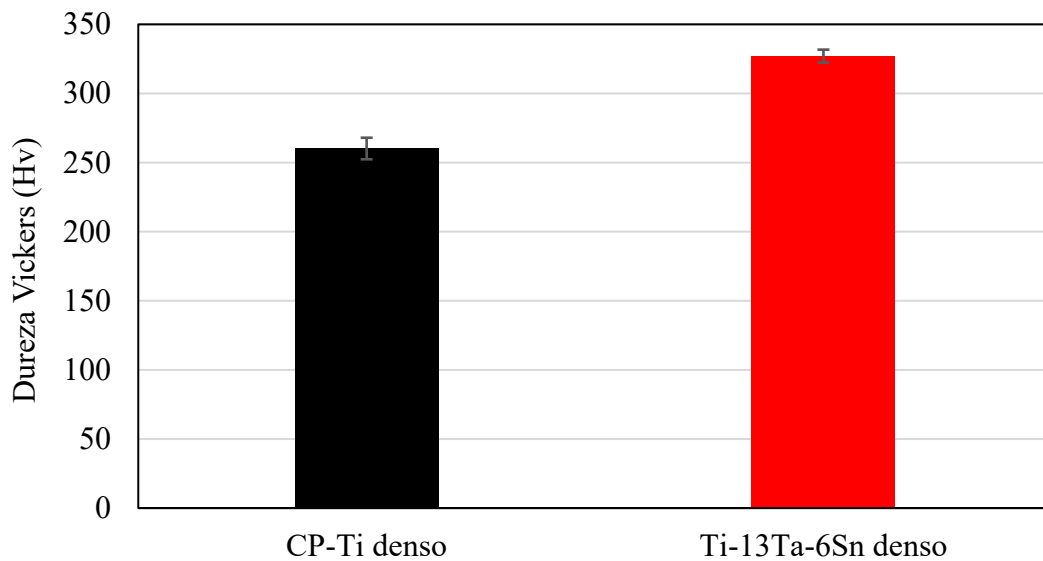
Figura 32 - Indentações realizadas através do método de análise de dureza Vickers nas amostras densas de (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn, sinterizadas a plasma.



Fonte: autor.

A Figura 33 mostra os resultados de dureza Vickers calculados através das medições das diagonais das indentações.

Figura 33 - Dureza Vickers das amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn sinterizadas a plasma.



Fonte: autor.

A dureza Vickers apresentada pela liga Ti-13Ta-6Sn foi de 67 HV (ou 25%) acima das amostras de titânio puro. Este comportamento sugere que, apesar de apresentar menor módulo elástico, a liga Ti-13Ta-6Sn possui um limite de escoamento mais elevado que o CP-Ti, o que é vantajoso para o caso de aplicações onde um baixo módulo elástico (E) e

um elevado limite elástico ( $\sigma$ ) é necessário, como em aplicações que envolvem implantes, estruturas que precisam acomodar as movimentações elásticas do osso, mas não podem exibir deformações plásticas. Ensaios de compressão foram realizados para confirmar o comportamento elástico e plástico das amostras e confrontar aqueles medidos por ultrassom e dureza Vickers.

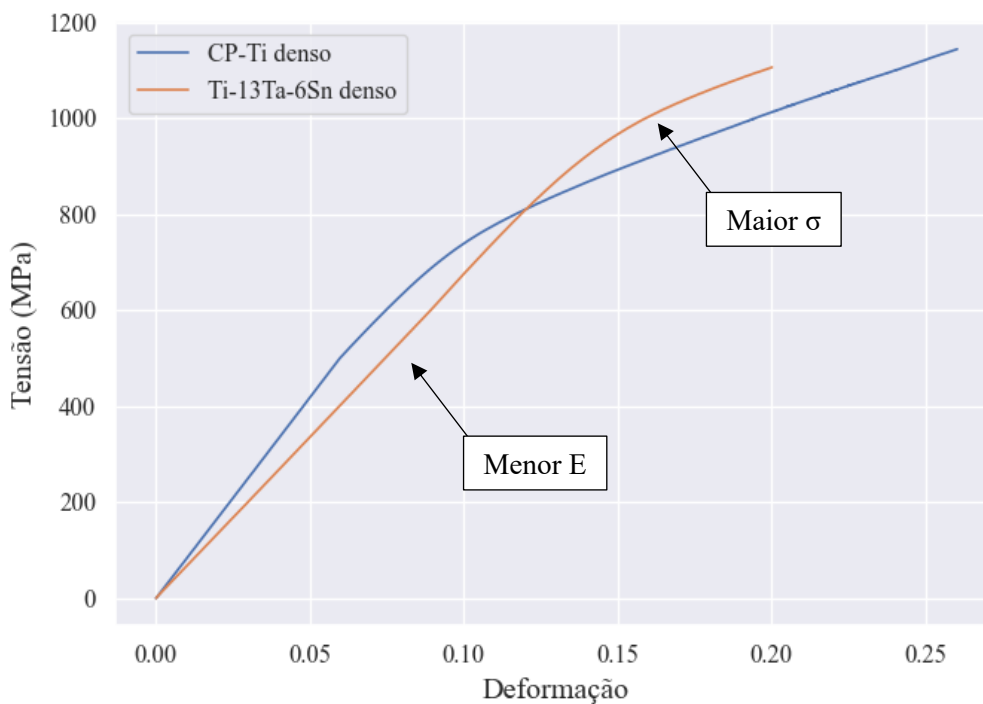
A Figura 34 mostra os resultados dos ensaios de compressão das amostras densas, produzidas sem SH, de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn. Nota-se que as amostras apresentam comportamentos distintos em compressão. Em um primeiro momento do ensaio, a amostra de CP-Ti apresenta um aumento mais rápido na tensão comparado a amostra de liga. Essa inclinação na curva representa o módulo elástico. Uma inclinação mais alta, aponta para valores de módulo elástico mais elevados. O CP-Ti e a liga Ti-13Ta-6Sn exibiram, respectivamente, módulos elásticos medidos por compressão de  $92,50 \pm 12,2$  e  $56,84 \pm 16,0$ . Esses valores estiveram dentro do intervalo exibido pelo CP-Ti medido via emissão de ultrassom e 8 GPa abaixo do intervalo exibido pela liga. Essa diferença pode ocorrer porque os testes de compressão são mais suscetíveis a heterogeneidades estruturais (trincas, concentradores de tensões), principalmente em espumas, o que pode influenciar os resultados.

Com o decorrer do ensaio, vê-se que há um cruzamento entre as curvas, com a amostra de liga seguindo no regime elástico até  $\sim 1021$  MPa enquanto o regime elástico da amostra de CP-Ti se encerra em valores cerca de 840 MPa. Essa diferença pode ser explicada através de dois fatores da microestrutura da liga: (i) por exibir menor tamanho de partícula do pó, assume-se que o tamanho de grão da liga seja reduzido, aumentando a densidade de contornos de grão desse material e (ii) a liga apresentou endurecimento por solução sólida, devido ao processo de solubilização dos elementos de liga. Ambos esses fatores atuam no impedimento da movimentação de discordâncias, mecanismo chave para a deformação plástica de materiais metálicos.

Como esperado, amostras densas de Ti-13Ta-6Sn, que possuem uma microestrutura predominantemente  $\beta$ , exibiram menor módulo de elasticidade em comparação com CP-Ti denso. Além disso, a liga também exibiu menor módulo e em comparação com a liga Ti6Al4V (110-114 GPa) (PAŁKA; POKROWIECKI, 2018) muito utilizada na indústria biomédica. Em relação ao limite de escoamento, a liga Ti-13Ta-6Sn densa apresentou valores superiores ao CP-Ti e das ligas  $\beta$ : Ti6Al4V, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, (ver Tabela 1), apresentadas na literatura (LAMPMAN, 2012; PAŁKA; POKROWIECKI, 2018).

O limite elástico, ou limite de escoamento, é uma propriedade importante para os biomateriais, visto que estes não podem se deformar plasticamente quando solicitados, o que pode levar a lesões e inflamações. Deste modo, o menor módulo elástico e o maior limite elástico da amostra de liga se mostra vantajoso em relação ao CP-Ti, pois ajuda a mitigar o fenômeno *stress shielding* e aumentar a resistência a deformação do componente.

Figura 34 – Resultados do ensaio de compressão das amostras densas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn sinterizadas a plasma.



Fonte: autor

Esses resultados expõem vantagens, a nível de propriedades mecânicas, de se utilizar a liga Ti-13Ta-6Sn no lugar do CP-Ti em aplicações biomédicas, e valida o prosseguimento da próxima etapa da pesquisa, a produção de espumas, visto que apesar da redução do módulo elástico, este continua cerca de 65 GPa acima da estrutura óssea mais rígida do corpo humano.

### 5.3.3 Análise de citotoxicidade

Uma das características mais primordiais para que um material seja considerado biocompatível é sua capacidade de não causar inflamações. Para isso, células devem ser capazes de se aderir e se proliferar na superfície do componente para que o corpo do portador se integre e adapte ao novo tecido introduzido. Sem essa característica, não haveria sentido em produzir uma liga que seja vantajosa a nível de propriedades mecânicas. Nesse sentido, amostras densas da liga Ti-13Ta-6Sn foram expostas, *in vitro*, a fibroblastos de camundongo a fim de analisar sua toxicidade. A análise foi descrita com detalhes na seção 4.3.9. Em relação à análise da cultura celular, as amostras densas de Ti-13Ta-6Sn não apresentaram sinais de citotoxicidade. Havia grânulos intracitoplasmáticos descontínuos sem lise celular, e as células estavam intactas sem qualquer alteração morfológica, atingindo uma subconfluência de aproximadamente 100%, apresentando índice de ação citotóxica 0, com efeito atóxico para a linhagem celular NCTC Clone 929. Isso sugere que a liga não causa reações de inflamação em organismos vivos, mostrando-se uma boa candidata para aplicações biomédicas. Nenhuma imagem ou representação gráfica foi adicionada a esta análise pois esta foi contratada por uma empresa privada, que não gerou imagens ou gráficos em seu relatório.

## 5.4 SÍNTESE DE ESPUMAS DE CP-Ti E Ti-13Ta-6Sn VIA SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

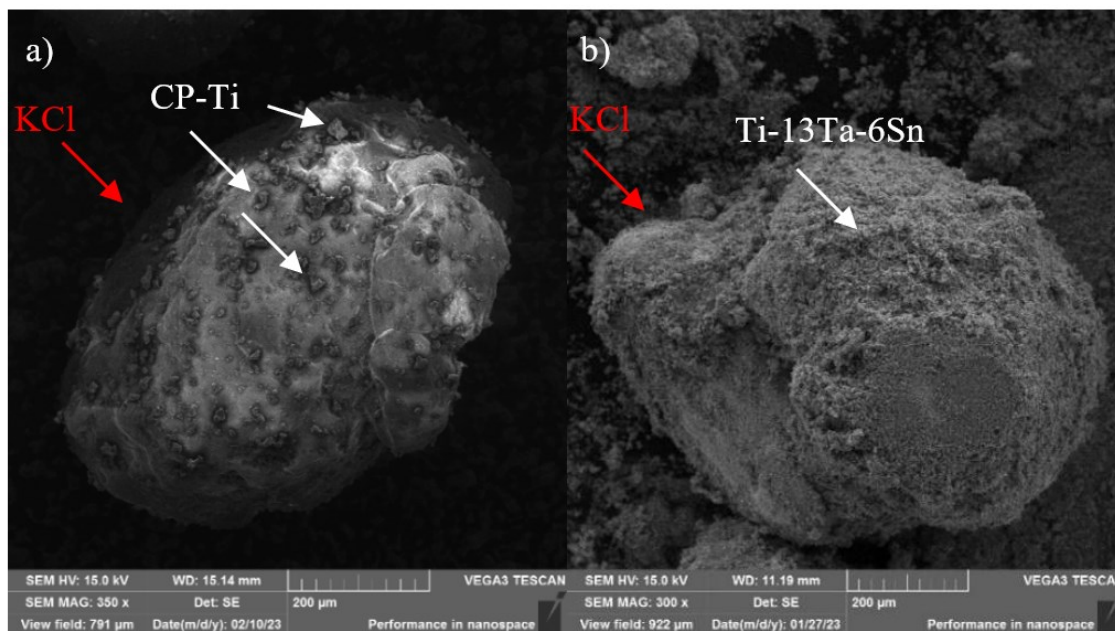
### 5.4.1 Mistura e extração do *space holder*

Após análise das amostras densas obtidas a partir dos pós compactados sem SH, as amostras misturadas com KCl foram sinterizadas. A Figura 36 mostra imagens MEV de partículas de KCl após a etapa de mistura com (a) CP-Ti e (b) Ti-13-Ta-6Sn. É aparente uma disparidade significativa de tamanho entre as partículas de KCl e as partículas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn. Esta grande diferença de tamanho merece uma avaliação cuidadosa devido às suas potenciais implicações no processo de homogeneização da fase removível, podendo dar origem a uma porosidade final heterogênea no componente. Conforme representado na Figura 35(a), a aderência do pó de CP-Ti (indicado em branco) às partículas de KCl foi limitada, com apenas uma distribuição esparsa, não aderente e não uniforme de partículas observada na superfície do SH. Por outro lado, a Figura 35(b) ilustra a adesão do pó Ti-13Ta-6Sn a toda a superfície do KCl, indicando que a mistura



destes pós resultou em uma distribuição mais homogênea e aderente do pó na superfície do SH.

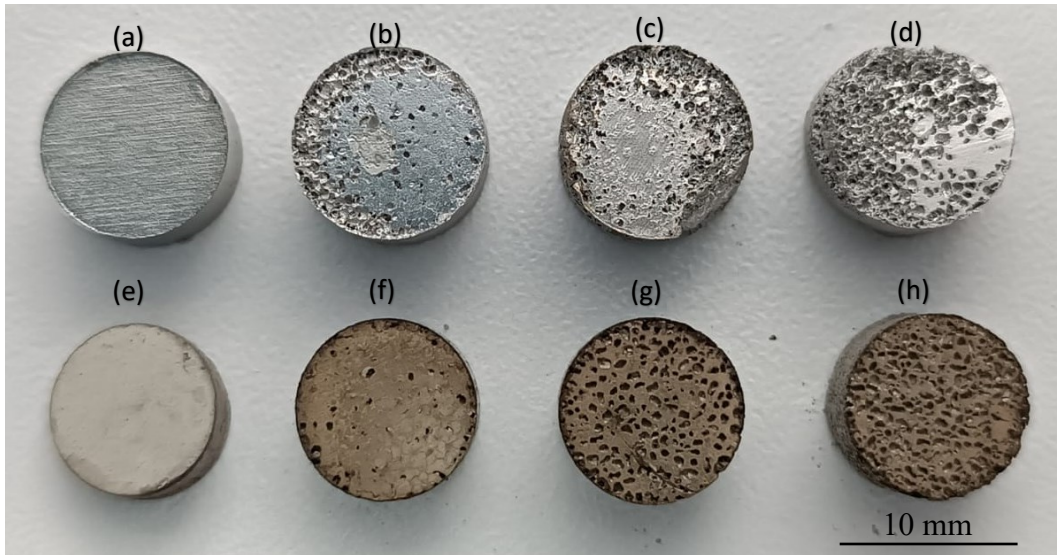
Figura 35 – Partículas de KCl misturadas com (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. As flechas vermelhas indicam a partícula de KCl, que ocupa quase a totalidade da imagem. As flechas brancas indicam os pós metálicos, aderidos a superfície do KCl.



Fonte: autor.

A Figura 36 apresenta uma foto das amostras sinterizadas a plasma de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn densas, com 50, 70 e 80 vol.% de SH. Nota-se algumas diferenças de aspecto entre as amostras de CP-Ti e da liga. As amostras de Ti puro apresentaram coloração prateada, típica do Ti. Por outro lado, a liga apresentou uma coloração amarronzada, que quando polida, apresentou reflexo próximo ao dourado. Isso se deve ao processo de moagem com os pós de Sn e Ta, que apresentam coloração mais próximas ao marrom. Outra diferença se faz notável no aspecto da porosidade. Vê-se que a porosidade nas espumas mais porosas do CP-Ti se localiza predominantemente nas bordas. Isso é resultado da pior adesão do pó de Ti as partículas de SH mostrada na Figura 35, e pode ser observada na superfície da maioria das amostras sinterizadas. Essa fraca adesão facilita a segregação do pó de SH fazendo-o acumular nas regiões das bordas. Esse comportamento não é notado na amostra de liga, a qual apresenta poros abertos mais homogeneamente distribuídos ao longo da superfície. Esse aspecto será analisado com maior precisão posteriormente através de microtomografia de raios-x.

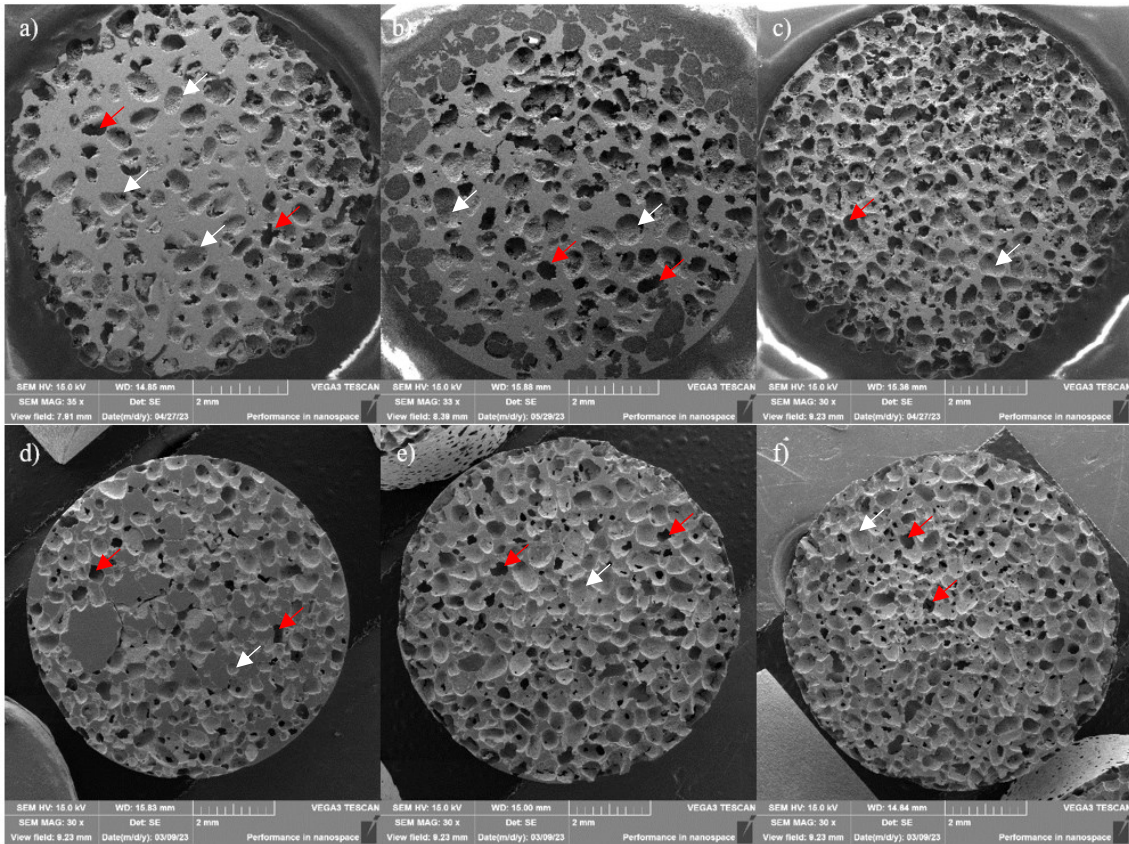
Figura 36 - Amostras sinterizadas a plasma de CP-Ti (a) densa, (b) 50% SH, (c) 70% SH, (d) 80% SH, e Ti-13Ta-6Sn (e) densa, (f) 50% SH, (g) 70% SH e (h) 80% SH. Imagem obtida através de câmera fotográfica.



Fonte: autor.

A Figura 37 apresenta imagens obtidas via MEV dos cortes transversais das espumas. O efeito da fração volumétrica do SH na arquitetura final das espumas à base de titânio pode ser observado. Notável homogeneidade na distribuição dos poros foi observada em todas as amostras, quando estas estão seccionadas, ao contrário da visão da superfície. Os poros observados na seção transversal podem ser categorizados em dois grupos: poros mais claros (não comunicantes, flechas brancas) predominantes na amostra SH 50% vol., e poros mais escuros (flechas vermelhas), indicando sua abertura e conectividade com poros mais profundos abaixo da superfície da análise (presente com destaque nas amostras SH 70 e 80% vol.). A análise de interconectividade por meio de microtomografia 3D, confirmando a rede de poros, será apresentada posteriormente. A arquitetura interconectada possui um valor significativo em termos de osteointegração e proliferação celular porque permite que os fluidos corporais penetrem mais profundamente na espuma, promovendo a criação de novas estruturas ósseas (CAMARGO MOREIRA et al., 2021). Além disso, é evidente que os poros ao longo das superfícies das amostras estão abertos e interligados, o que é um fator crucial para garantir a adesão satisfatória do implante à estrutura óssea viva circundante (MANDAL et al., 2019).

Figura 37 – Seções transversais de espumas capturadas por MEV de CP-Ti com (a) 50%, (b) 70% e (c) 80% em volume de SH, e Ti-13Ta-6Sn com (d) 50%, (e) 70%, e (f) 80% em volume de SH. As flechas vermelhas indicam poros comunicantes e as flechas brancas indicam os poros não comunicantes.



Fonte: autor.

Para analisar a extração do KCl durante o aquecimento, as amostras com SH foram pesadas antes e após a sinterização. A Tabela 13 lista as perdas de massa das amostras sinterizadas. A perda de massa indicou que o KCl foi completamente removido por sublimação durante o processo de aquecimento no forno de sinterização. Este método de extração provou ser altamente eficaz, reduzindo o tempo de extração do SH (que pode levar até 24 horas dependendo da natureza do SH) e eliminando a necessidade de água ou outros solventes que possam reagir com o Ti.

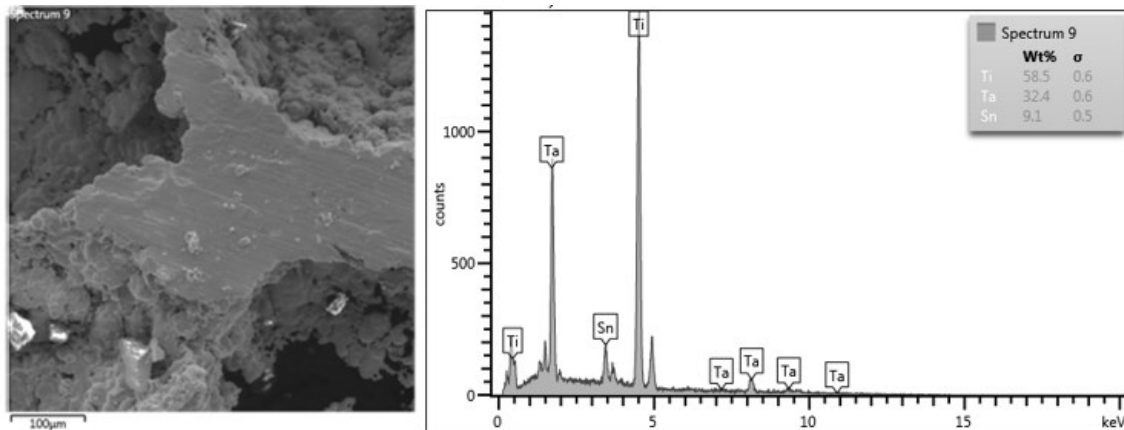
Tabela 13 – Análise de perda de massa das misturas de pó metálico e de KCl após sinterização.

Amostra	Massa verde	KCl	Massa sinterizada	Perda de massa
	(g)			
CP-Ti 50%	1,17	0,35	0,80 ± 0,02	0,37 ± 0,02
CP-Ti 70%	1,00	0,50	0,49 ± 0,01	0,51 ± 0,01
CP-Ti 80%	1,00	0,64	0,35 ± 0,01	0,65 ± 0,02
Ti-13Ta-6Sn 50%	1,04	0,25	0,79 ± 0,02	0,25 ± 0,01
Ti-13Ta-6Sn 70%	1,05	0,45	0,61 ± 0,02	0,44 ± 0,02
Ti-13Ta-6Sn 80%	1,07	0,60	0,47 ± 0,01	0,60 ± 0,01

Fonte: autor.

Análise por energia dispersiva (EDS) foi realizada para avaliar a remoção de KCl nas zonas de poros da liga Ti-13Ta-6Sn, como foi realizado para o CP-Ti no estudo preliminar. A Figura 38 mostra as zonas analisadas e espectros químicos. Pode-se afirmar que, apesar das limitações da técnica, o KCl foi removido com sucesso das amostras visto que não foram observados picos de K ou Cl na análise de EDS. Isso significa que o processo de sinterização foi capaz de extrair o SH sem afetar as amostras e a integridade dos poros, evitando a etapa de remoção química tradicionalmente utilizada na literatura (NETO et al., 2022). Além disso, nota-se que não houve presença de óxidos no interior dos poros no corte transversal analisado, como também observado anteriormente para as amostras de CP-Ti. Esse comportamento foi observado para as outras cinco amostras analisadas. Esse resultado é importante visto que a análise de DRX havia identificado óxidos na superfície da liga.

Figura 38 – Análise química via EDS de uma região de corte transversal, analisando os poros da liga Ti-13Ta-6Sn sinterizada a plasma.

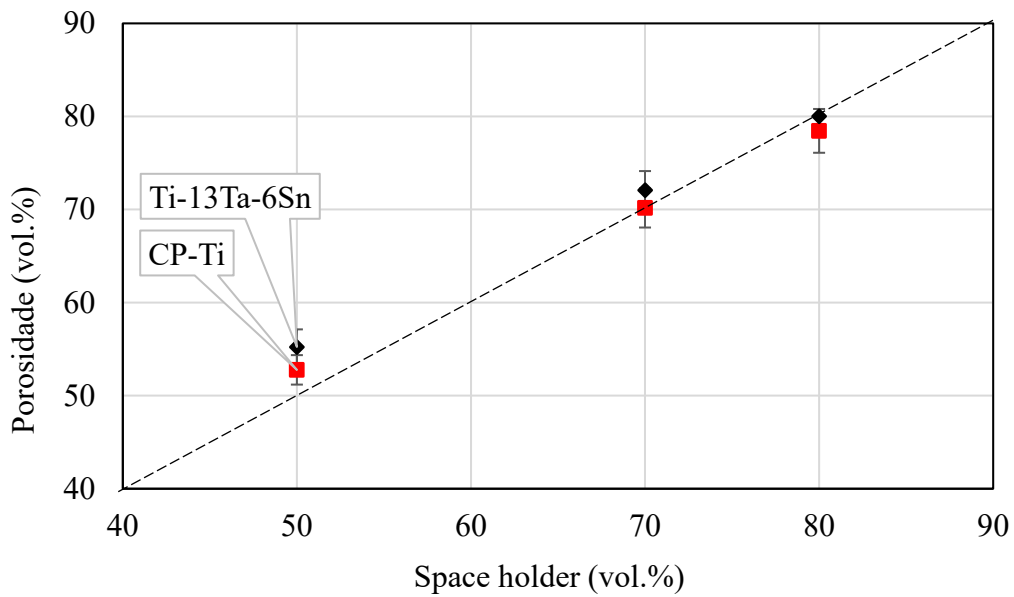


Fonte: autor.

#### 5.4.2 Análise de porosidade e arquitetura porosa

A Figura 39 ilustra a influência da fração volumétrica do SH no volume de porosidade resultante. Primeiro, mostra-se evidente uma correlação direta entre a fração volumétrica de porosidade e o volume do SH. As amostras com um conteúdo de 50% de SH exibiram uma fração de porosidade volumétrica mais alta do que a fração volumétrica de KCl inicialmente adicionada. Este fenômeno surge da porosidade residual típica de processos envolvendo metalurgia do pó. As amostras densas (sem adição de SH) já haviam apresentado porosidades de 7 e 11% para as amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn, então espera-se que mesmo adicionando-se SH, uma pequena porcentagem de poros residuais se mantenha e seja mais acentuada nas proporções onde maiores frações de pó metálico sejam utilizadas, no caso dessa pesquisa, 50% em volume. Porém, nota-se que os valores totais de porosidade em volume não são exatamente a soma da porosidade residual (7 e 11%) com a porosidade induzida (50, 70 e 80%). Isso pode ser explicado pela retração volumétrica das espumas, conforme mostrado na Figura 40. Amostras compactadas tendem a retrair durante a sinterização, o que ocorre com maior magnitude para espumas com maior porosidade, pois há mais energia livre de superfície. Em comparação com o CP-Ti, as espumas Ti-13Ta-6Sn exibiram uma porosidade ligeiramente superior ao desvio padrão. Isso pode ser o resultado de dois comportamentos opostos que atuam simultaneamente. Embora a maior retração reduza a porosidade, a compressibilidade reduzida do pó da liga aumenta a porosidade residual e aumenta a porosidade final.

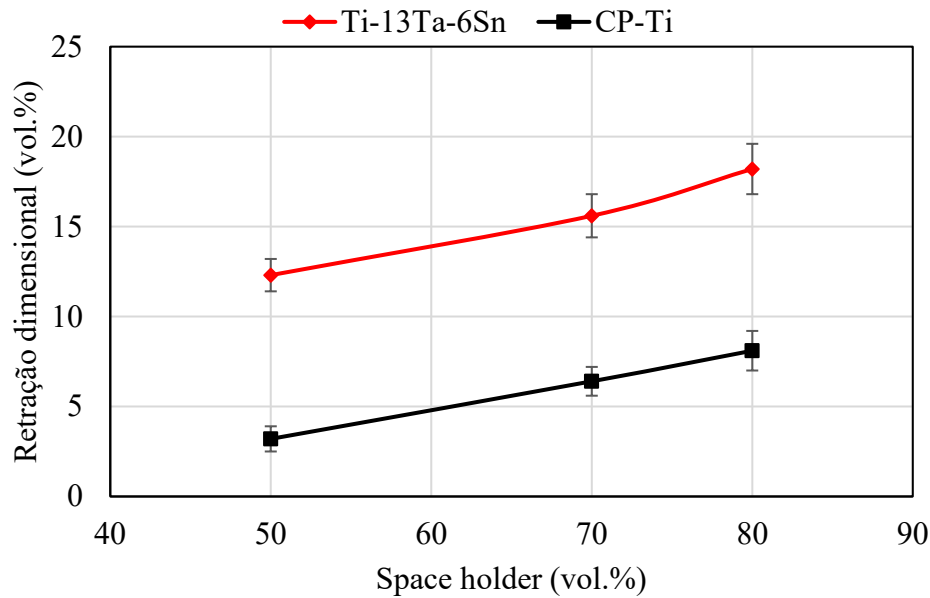
Figura 39 – Porosidade em volume em função da adição em volume de SH para espumas de CP-Ti (■) e Ti-13Ta-6Sn (◇) sinterizadas a plasma.



Fonte: autor.

A Figura 40 mostra a proporcionalidade direta entre a fração volumétrica do SH e a contração das amostras. Nota-se que a retração foi maior para a liga Ti-13Ta-6Sn para todas as frações volumétricas de SH. Espera-se que o menor tamanho de partícula do pó da liga, que, como discutido anteriormente, causa menor densificação durante a compactação, atue como força motriz para reduzir a área superficial total do pó, provocando maior retração volumétrica durante a sinterização. Faz-se importante, tendo em vista essa considerável retração, analisar se a forma e o tamanho dos poros foram afetados.

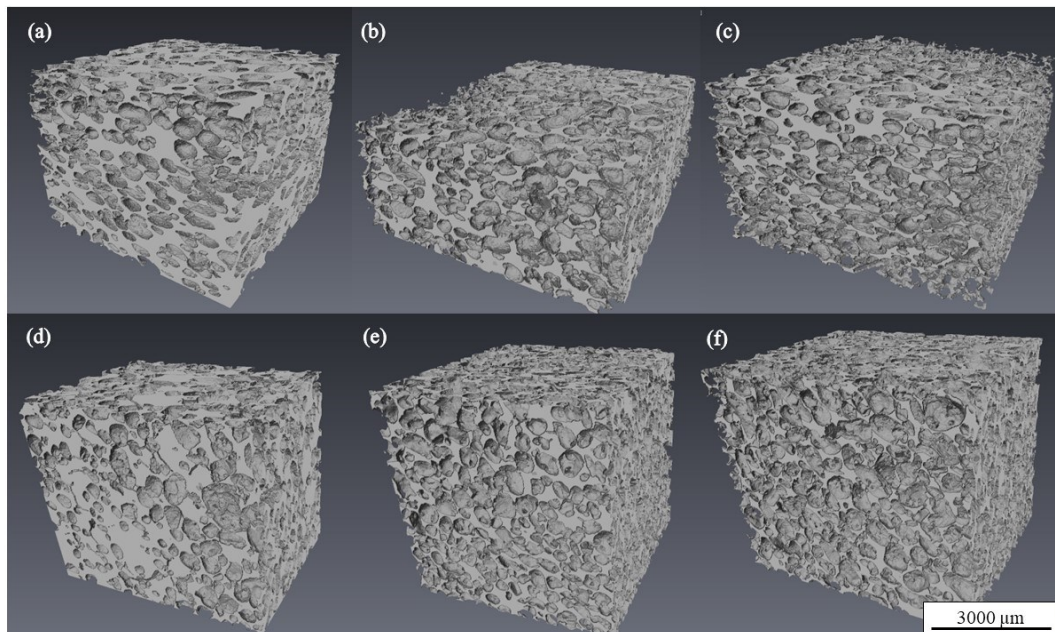
Figura 40 - Efeito da fração de volume adicionada de SH na retração volumétrica das espumas sinterizadas a plasma.



Fonte: autor.

A Figura 41 mostra as imagens 3D obtidas por meio de microtomografia computadorizada de raios X. As imagens 3D reconstruídas foram utilizadas para analisar aspectos da arquitetura porosa, como formato, distribuição, tamanho e interconectividade dos poros. Essas informações são cruciais para determinar a adequação das espumas para aplicações biomédicas porque fenômenos importantes de biocompatibilidade, como fluxo de fluidos, crescimento ósseo e adesão celular, são fortemente dependentes da estrutura porosa adjacente ao osso. A interconectividade dos poros foi analisada utilizando o software de código aberto ImageJ com a ferramenta Find Connected Regions. As amostras porosas de CP-Ti exibiram interconectividades de poros de 96,30, 98,28 e 99,93% para adições de 50, 70 e 80 vol.% de SH, respectivamente. As amostras de Ti-13Ta-6Sn exibiram 99,20, 99,99 e 99,97% de interconectividade para as espumas produzidas com 50, 70 e 80 vol.% de SH, respectivamente. Essa elevada interconectividade garante que o osso possa se acoplar ao implante e osteointegrar-se, ao mesmo tempo que permite a passagem de fluidos corporais.

Figura 41 – Imagens 3D reconstruídas das espumas sinterizadas a plasma de (a) CP-Ti 50%, (b) CP-Ti 70%, (c) CP-Ti 80%, (d) Ti-13Ta-6Sn 50%, (e) Ti-13Ta-6Sn 70% e (f) Ti-13Ta-6Sn 80% obtidos por tomografia microcomputadorizada de raios X.



Fonte: autor.

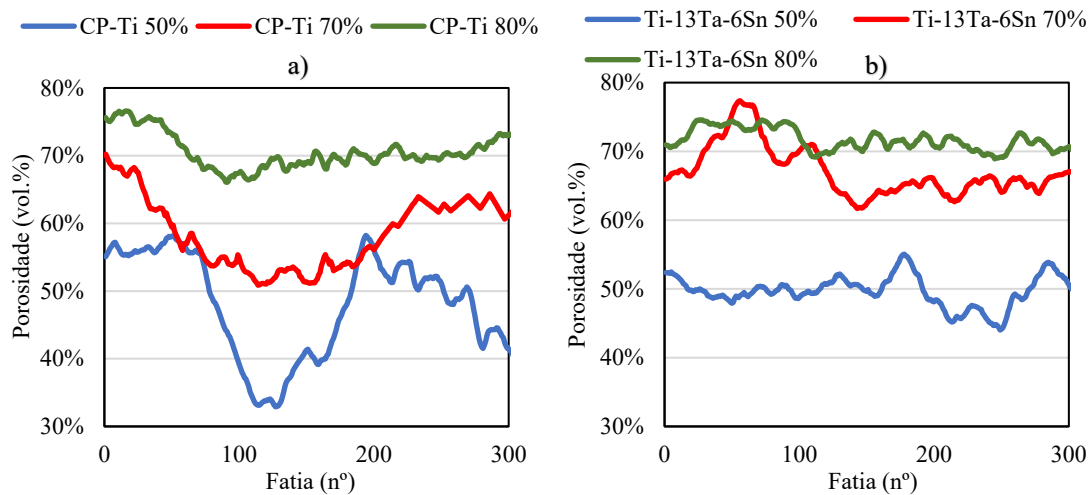
A Figura 42(a) mostra a distribuição de fração de volume da porosidade através de todo o corpo das amostras. Essa medida é realizada através de uma análise de imagens 2D obtidas através da microtomografia de raios-X. Cada fatia corresponde a uma camada 2D retirada do corpo 3D das amostras. Essa fatia é então analisada através de contraste de pixels para a quantificação das fases porosa e densa.

Todas as amostras de CP-Ti exibiram frações volumétricas mais elevadas de porosidade nas superfícies e frações mais baixas na região do núcleo. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa adesão e, conseqüentemente, pior homogeneidade de mistura dos pós de Ti e KCl, conforme mostrado na Figura 36. A baixa adesão pode ter feito com que o pó de KCl se concentrasse nas superfícies quando a mistura de pós foi colocada na matriz de compressão, fazendo com que a espuma apresente maior fração de porosidade nessas zonas. Porém, esse aspecto pode ser positivo do ponto de vista da adesão óssea e do módulo de elasticidade, uma vez que maior porosidade na superfície pode promover maior crescimento de células ósseas para dentro do implante, enquanto o núcleo mais denso atua como suporte de carga. Esta característica foi menos perceptível nas amostras de liga. A Figura 42(b) mostra que a porosidade em todas as misturas Ti-13Ta-6Sn + SH exibiu valores mais homogêneos através das



espumas. Isso provavelmente se deve à melhor adesão e mistura do pó da liga com o KCl, como observado anteriormente. Essa adesão levou a uma melhor homogeneização dos pós, além disso, garantiu que paredes do pó metálico estivessem sempre presentes entre os pós de KCl, acarretando menor formação de aglomerados.

Figura 42 – Fração de volume de poros por fatia das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) liga Ti-13Ta-6Sn, a linha pontilhada aponta a porosidade média obtida via microtomografia, subestimando as periferias das amostras.



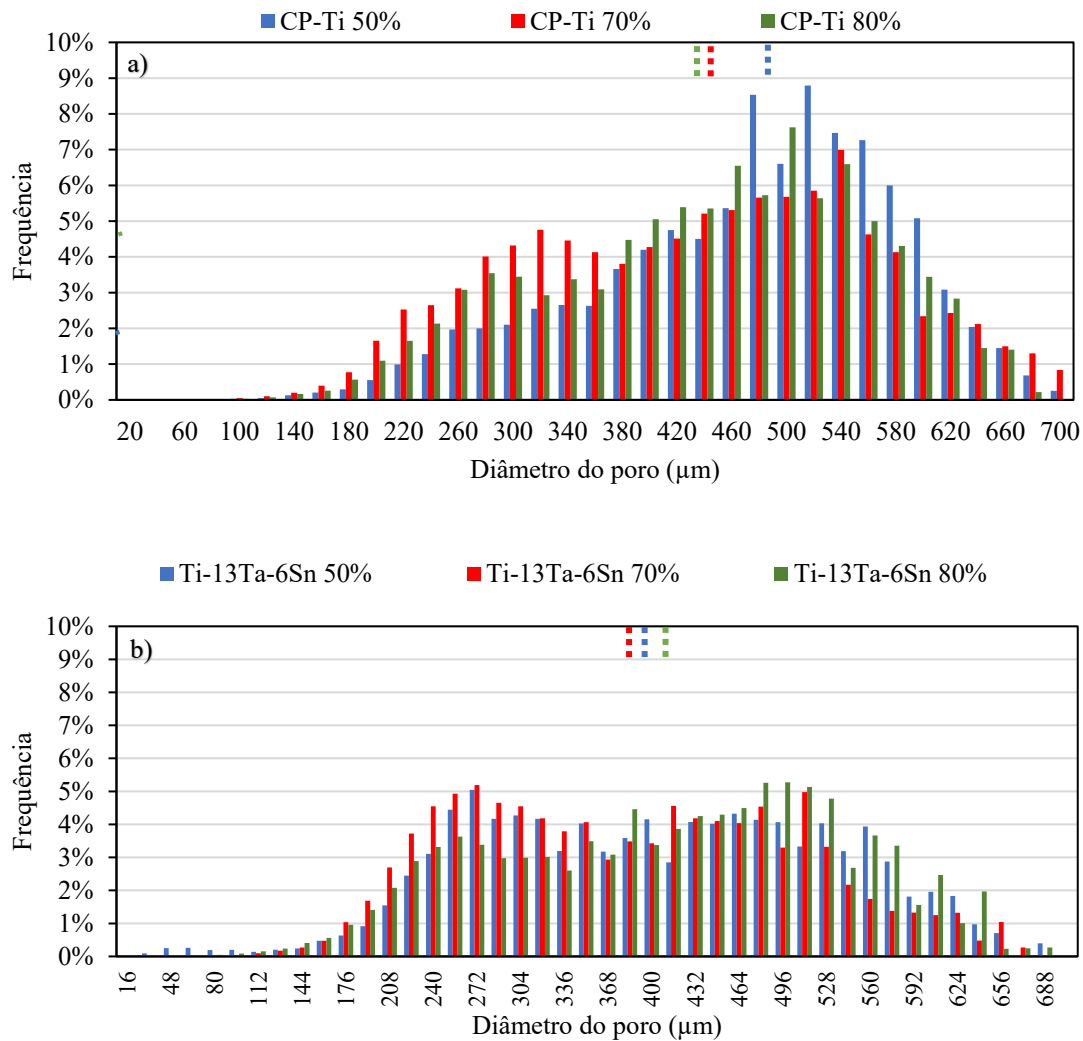
Fonte: autor.

A Figura 43 (a) e (b) mostra as distribuições de tamanho de poro das amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn, respectivamente. A métrica utilizada para determinação da distribuição de tamanho dos poros é a de raio equivalente. Nesta técnica, o poro é delimitado e seu volume é equivalente ao raio de uma esfera com o mesmo volume. As linhas tracejadas na parte superior indicam os tamanhos médios de poros para cada fração de volume de SH. As distribuições de poros de ambos os materiais exibiram valores relativamente semelhantes à distribuição de tamanho de partícula de KCl, como mostrado na Figura 13. A amostra CP-Ti 50% exibiu um tamanho médio de poro de 465  $\mu\text{m}$  (11  $\mu\text{m}$  menor que o diâmetro médio de KCl), mostrando uma curva de frequência crescente de tamanho de poro com um pico de 9% em 520  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, a amostra CP-Ti 70% exibiu um tamanho médio de poros de 434  $\mu\text{m}$  e uma distribuição de tamanho de poros mais claramente bimodal (semelhante à distribuição de KCl), com um pico de 4,6% entre 300 e 320  $\mu\text{m}$  e outro pico de 7% a 540  $\mu\text{m}$ . Finalmente, a amostra CP-Ti 80% apresentou um tamanho médio de poro de 432  $\mu\text{m}$  com uma distribuição quase bimodal com um pico

pequeno de 3,5% a 280  $\mu\text{m}$  e um pico alto de 7,6% a 500  $\mu\text{m}$ . A análise mostrou que quando a fração volumétrica de SH foi aumentada de 50% para 70 e 80%, o tamanho médio dos poros foi reduzido em aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Esse resultado entra em acordo com os resultados de retração volumétrica observados, fenômeno que tende a reduzir o tamanho dos poros.

Em relação às amostras de Ti-13Ta-6Sn, a distribuição do tamanho dos poros exibiu uma forma bimodal clara para todas as amostras. O primeiro pico ocorre entre 256 e 272  $\mu\text{m}$ , com frequência de 5% para 50 e 70 vol.% de amostras e 3,5% para amostras de 80% de SH em volume. O segundo pico ocorreu entre tamanhos de 464 e 480  $\mu\text{m}$ , com frequência de 5% para 80 vol.% amostra e 4,5% para as demais. As amostras com 50 e 70% de SH apresentaram uma população de poros mais frequente em torno do primeiro pico, enquanto a amostra com 80% de SH apresentou uma população de poros mais frequente em torno do segundo pico. Porém, as diferenças entre os picos amostrais nunca ultrapassaram 2% da frequência, o que torna esta diferença menos significativa. Os tamanhos médios de poros exibiram valores semelhantes de 398, 38 e 414  $\mu\text{m}$  para amostras de 50, 70 e 80 vol.% de SH respectivamente. Entretanto, o tamanho médio dos poros nas amostras de liga exibiu uma redução de 34 a 51  $\mu\text{m}$  em comparação com as amostras de CP-Ti, o que também está de acordo com os valores obtidos de retração volumétrica, que foram mais elevados para as amostras de liga. Nota-se que para todas as espumas, os tamanhos de poros ficaram mais de 95% dentro da região de tamanhos selecionados do SH, conferindo excelente previsibilidade ao processo. Além disso, os tamanhos exibiram valores equivalentes aos encontrados por Torres-Sanchez et al. (2017) como ótimos para aplicações nas estruturas ósseas.

Figura 43 – Distribuição de tamanho dos poros das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn. As linhas pontilhadas na parte superior do gráfico indicam o tamanho médio dos poros de cada espuma.

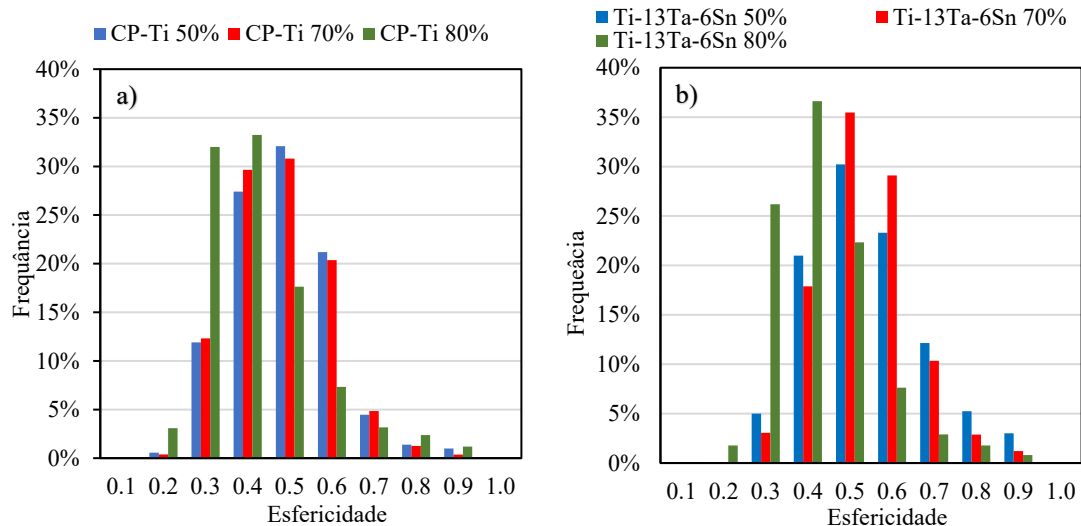


Fonte: autor.

A Figura 44 mostra as distribuições de esfericidade dos poros (onde 1 = esfera) para as amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn. As amostras de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn 50 e 70% SH exibiram distribuições quase-normais em torno de um valor de 0,5. Este valor pode ser assumido, através da Equação 2, como sendo o de um elipsoide e a forma aproximada da partícula de KCl utilizada nesse trabalho. Apesar disso, em ambas as espumas com 80% de SH na fração volumétrica, foram observadas maiores frequências nos valores de esfericidade de 0,3 e 0,4%, indicando deformação na estrutura porosa. Isso pode também ser devido à maior retração dimensional das amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn + 80% SH, 8,1% e 18,2%, respectivamente, conforme mostrado na Figura 40. Amostras com maior fração volumétrica de vazios tendem a exibir maior difusão atômica devido à maior

energia livre de superfície e, portanto, exibir maiores retrações. Além disso, amostras com 80% de SH em volume exibiram paredes mais finas devido à menor fração volumétrica de Ti. Por esse motivo, maiores graus de contração anisotrópica, que pode deformar a estrutura porosa, podem ser observados nestas amostras. Molinari et al. (2013) propuseram uma hipótese para a interpretação da anisotropia de retração durante a sinterização de uma liga Fe-Cu-C baseada no efeito das modificações estruturais do pó, devido à compactação prévia, nos fenômenos de transporte de massa. Os autores afirmaram que deslocamentos foram criados por compactação a frio nas regiões de contato entre partículas com diferentes densidades ao longo das direções de compactação e transversais. Portanto, o transporte de massa por difusão de volume é fortemente ativado em ambas as direções, mas o efeito predominante na direção de compactação faz com que os poros encolham na direção transversal. Além disso, a gravidade pode potencializar o efeito anisotrópico porque a massa da amostra oferece uma carga maior na direção transversal durante a sinterização. Nesse sentido, pode ser considerado que as amostras com 80% de SH exibiram uma pequena deformação porosa de achatamento.

Figura 44 – Distribuição de esfericidade das espumas sinterizadas a plasma (a) CP-Ti e (b) Ti-13Ta-6Sn.



Fonte: autor.

### 5.4.3 Propriedades mecânicas das espumas

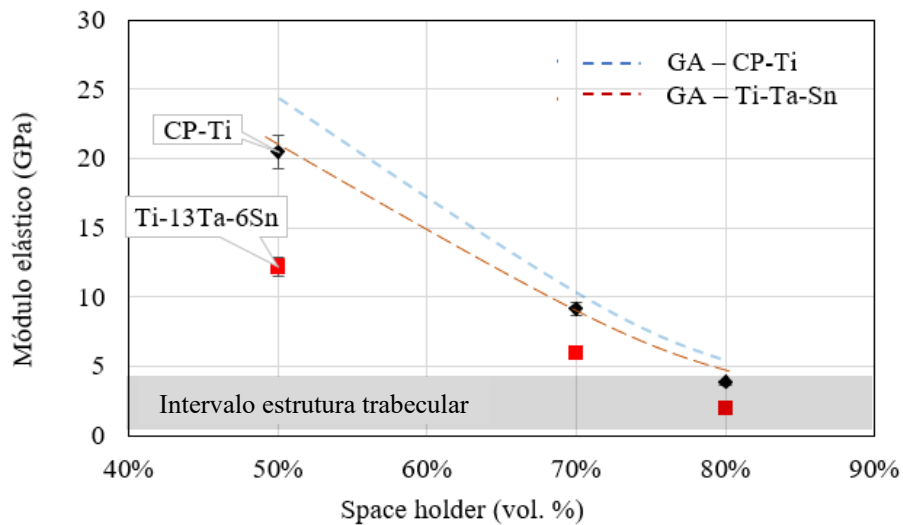
O módulo elástico as amostras de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn porosos comparado com o modelo Gibson-Ashby (GA) (GIBSON, ASHBY, 1982) para CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn

porosos é mostrado na Figura 45. O modelo GA (Eq. 3) calcula as propriedades elásticas de materiais porosos em função de sua densidade relativa (BENEDETTI et al., 2019; ASHBY et al., 2000), onde  $\rho$  e  $\rho_0$  são as densidades da espuma e do material de matriz densa, respectivamente, e  $C$  e  $n$  são constantes dependendo da estrutura porosa. O valor de  $n$  varia entre 1,8 e 2,2 e  $\alpha$  entre 0,1 e 4, dependendo da estrutura da espuma metálica. Neste trabalho,  $n \approx 2$  foi considerado como uma aproximação e  $\alpha \approx 1$ . Xiong et al. (2008) mediram as propriedades mecânicas das espumas de Ti e determinaram que  $C = 1$  na Equação 3.

$$E = \alpha E_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^n \quad (3)$$

Os resultados mostraram que todas as espumas exibiram uma grande diminuição no módulo de elasticidade com o aumento da fração volumétrica de SH. A adição de 50 e 70 SH vol.% reduziu o módulo de elasticidade para valores na faixa de 5-30 GPa, (20,48 e 9,15 GPa para CP-Ti e 12,23 e 5,95 GPa para a liga, respectivamente), o que equivale a aquela exibida pela faixa da estrutura óssea cortical. Considerando que o módulo de elasticidade dos ossos corticais é diferente nas direções longitudinal e transversal devido à anisotropia, o módulo de elasticidade típico foi relatado como seus valores médios. Além disso, as amostras CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn com SH 80 vol.% exibiram módulo de elasticidade de 3,7 e 2,0 GPa respectivamente, apresentando grande potencial para substituição da estrutura óssea trabecular, que apresenta módulo de elasticidade na faixa de 0,76 a 4 GPa (GIBSON, 1985).

Figura 45 – Módulos elásticos dinâmicos medidos das espumas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn porosas através da técnica de emissão de ultrassom.



Fonte: autor.

As amostras da liga Ti-13Ta-6Sn, especialmente as amostras Ti-13Ta-6Sn 50%, exibiram um módulo de elasticidade menor que as amostras CP-Ti, mesmo com a mesma fração volumétrica de SH. Isso também pode ser devido às duas razões (maior percentual de porosidade e maior fração de  $\beta$ -Ti) explicadas anteriormente para as amostras densas. Os valores obtidos pela técnica de transmissão de ondas ultrassônicas mostram uma boa concordância com o modelo Gibson-Ashby para Ti poroso. Por outro lado, a liga Ti-13Ta-6Sn apresentou módulo de elasticidade aproximadamente 2 a 4 GPa menor que o modelo. Isso é devido ao processo de moagem de alta energia que afeta características como densidade de defeitos e solução sólida, modificando sua densificação na etapa de compressão e sinterização da metalurgia do pó.

Testes de compressão foram realizados para complementar os resultados do módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) obtidos pela técnica ultrassônica e para avaliar o limite de escoamento das espumas. A Tabela 14 mostra os resultados de  $E$ , limite de escoamento ( $\sigma$ ) e  $E_d$ .

Tabela 14 – Propriedades mecânicas de todas as amostras medidas por ensaios de compressão e técnica de emissão de ultrassom.

	E (GPa)	Ed (GPa)	$\sigma$ (MPa)
CP-Ti denso	92.50 ± 12.2	112.5 ± 11.3	840.5 ± 54.4
Ti-13Ta-6Sn denso	56.84 ± 16.0	95.6 ± 8.4	1021.1 ± 12.7
CP-Ti 50%	16.39 ± 3.0	20.9 ± 1.1	138.2 ± 7.0
Ti-13Ta-6Sn 50%	11.28 ± 1.6	15.7 ± 0.8	163.6 ± 6.6
CP-Ti 70%	4.10 ± 0.7	9.1 ± 0.4	14.5 ± 0.1
Ti-13Ta-6Sn 70%	3.44 ± 1.5	5.9 ± 0.3	15.1 ± 6.9
CP-Ti 80%	3.12 ± 0.4	3.7 ± 0.1	14.2 ± 2.1
Ti-13Ta-6Sn 80%	1.95 ± 0.3	2.0 ± 0.08	16.13 ± 5.63

Fonte: autor.

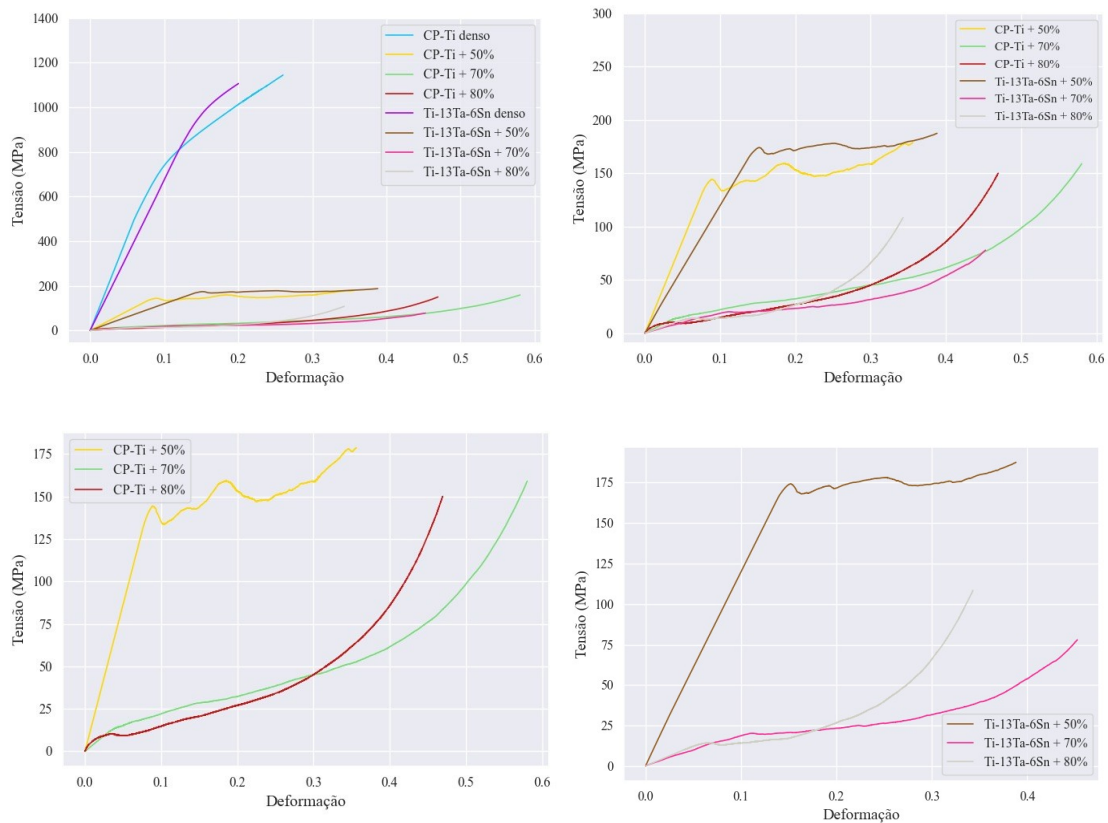
Os resultados de E e Ed obtidos utilizando as duas técnicas (emissão de ultrassom e ensaio de compressão) exibiram valores muito próximos entre si para todas as amostras porosas e valores semelhantes a outras ligas à base de Ti obtidas por diversos autores (GUERRA et al., 2020, AGUILAR et al., 2016, SINGH et al., 2019, MARTINEZ et al., 2020, CHEN et al., 2018).

A liga apresentou, para amostras com 50% SH, um limite de escoamento ligeiramente superior ao do osso cortical (120-160 MPa), valores semelhantes ao CP-Ti e superiores ao osso trabecular (1,75 MPa) para as amostras com 70% e 80% SH. Os valores mais elevados são interessantes do ponto de vista do limite de escoamento, uma vez que em aplicações como implantes, a deformação plástica precisa ser rigorosamente evitada para evitar deslocamentos dos implantes ou inflamações. Este comportamento pode ser devido às diferenças microestruturais entre as duas amostras. Devido ao processo de moagem, o Ti-13Ta-6Sn apresentou menor tamanho de partícula, o que resulta em menor tamanho de grão do material sinterizado. Além disso, por ser uma liga, o limite de escoamento é aumentado através da presença de solução sólida. Estas características aumentam o limite de escoamento porque os contornos de grãos e a solução sólida atuam como barreiras ao movimento de discordância, tornando o material mais resistente, como mencionado em seção prévia. Além disso, as ligas Ti- $\beta$  normalmente exibem maior resistência que o Ti- $\alpha$  (WYATT et al., 2010).

Notou-se uma forte correlação entre fração volumétrica de poros e limite de escoamento, ambas decrescentes. Nas espumas metálicas existem microfalhas nas paredes dos poros, o que promove redução de resistência. Quando o teor de SH aumenta,

a espessura das paredes dos poros diminui, resultando em propriedades mecânicas mais baixas. Essa característica, somada a redução de resistência pela presença de vazios, faz com que espumas apresentem limites de escoamento reduzidos. A Figura 46 mostra as curvas tensão-deformação para todas as amostras deste estudo.

Figura 46 – Curvas de tensão-deformação de engenharia obtidas por testes de compressão de (a) todas as amostras, (b) todas as espumas, (c) espumas CP-Ti e (d) espumas Ti-13Ta-6Sn.



Fonte: autor.

As espumas apresentam curvas tensão-deformação típicas de espumas porosas, com três comportamentos ou regiões distintas. Primeiro, as amostras exibem uma resposta elástica, com a tensão aumentando acentuadamente até que a primeira deformação plástica seja alcançada. Após o início do regime plástico, um pequeno decréscimo na tensão é observado com o aumento da deformação, seguido por uma faixa na qual a tensão pode oscilar em torno de uma tensão média ou aumentar lentamente, chamada tensão de platô. Esse comportamento é conhecido como região de platô. A região do platô ocorre devido à deformação camada por camada das paredes celulares por meio de flexão, cisalhamento e fratura. Após a deformação de cada camada da espuma, a



tensão aumenta drasticamente com um pequeno incremento na deformação devido à ausência de poros. Este comportamento está presente na região de adensamento. A deformação a partir da qual foi observado um aumento repentino na tensão é chamada de deformação de densificação. Na região de densificação, a espuma comporta-se como um material denso.

Os resultados mostraram que a adição de porosidade foi capaz de reduzir substancialmente o módulo elástico das espumas para valores próximos aos das estruturas ósseas do corpo humano. Além disso, o método *space holder* permitiu que essa redução pudesse vir acompanhada de um elevado controle da arquitetura porosa das espumas, com distribuições de tamanho e formato de poros altamente previsíveis mesmo com grandes quantidades de KCl adicionados.

#### 5.4.4 Análise eletroquímica

A Figura 47 apresenta as curvas de polarização média obtidas nos testes de amostras densas, SH 50% e SH 70% CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn. Os resultados das amostras porosas foram agrupados e classificados como “porosos” porque a área desenvolvida da superfície exposta não foi medida com precisão antes do teste. Os resultados indicam que a liga densa Ti-13Ta-6Sn apresenta um aumento no potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , de cerca de 0,1 V quando comparada com a densa CP-Ti. Porém, essa menor tendência à corrosão é acompanhada por um aumento na densidade de corrente de corrosão,  $j_{corr}$ , conforme mostrado na Tabela 15. Essa maior densidade de corrente pode ser atribuída à presença de duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ) na liga, induzindo um efeito galvânico entre as duas fases.

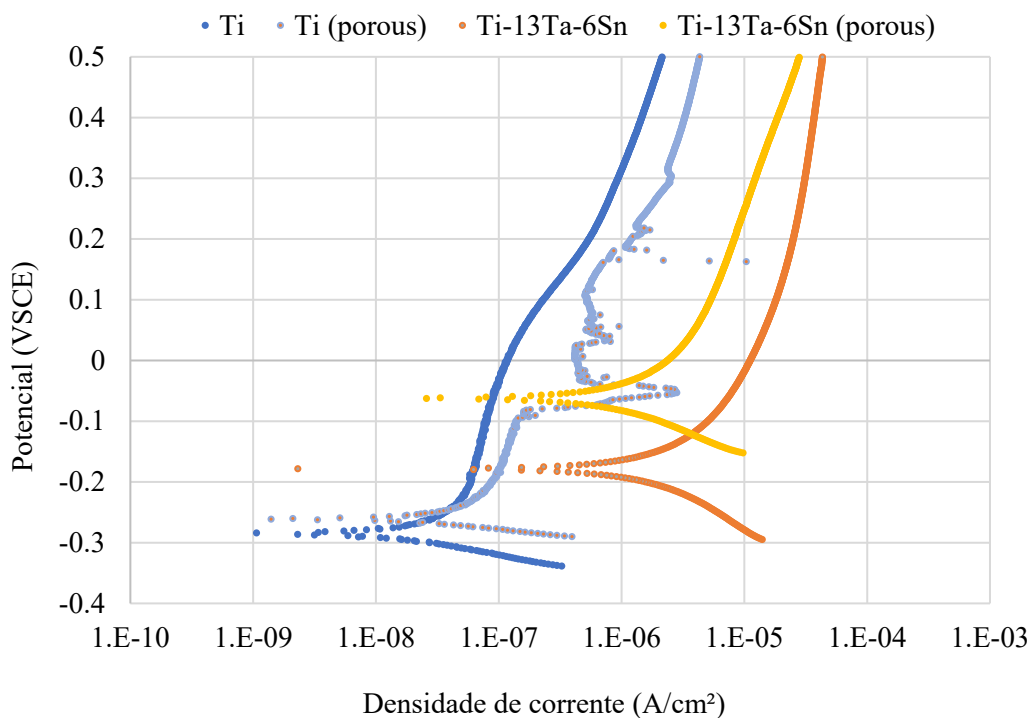
As amostras porosas apresentaram ligeiro aumento na densidade de corrente quando comparadas às densas, possivelmente devido ao aumento da área real exposta e pela presença de fissuras na estrutura porosa. Para o CP-Ti poroso, a capacidade de passividade foi deteriorada, provavelmente devido à mesma área e efeito de fenda, conforme observado pelo aumento abrupto da corrente após -0,1 VSCE, indicando a formação de pites instáveis.

É importante mencionar que é esperado um comportamento diferente entre um material poroso e um denso, uma vez que os materiais porosos são mais suscetíveis ao ataque de corrosão do que os densos, devido à sua maior área superficial real exposta ao eletrólito e maior suscetibilidade a fissuras e corrosão (XIE et al., 2013). A alta porosidade e os poros grandes, abertos e interconectados podem fornecer muitos locais para os

eletrólitos se acumularem ou ficarem presos, o que pode eventualmente promover condições para corrosão localizada. Por outro lado, uma baixa porosidade, com poros pequenos, fechados e isolados restringe o livre fluxo do eletrólito, proporcionando maior resistência eletroquímica ao material denso.

Apesar deste entendimento, a liga Ti-13Ta-6Sn não apresentou o efeito acima mencionado, tornando-a mais adequada para aplicação de implantes altamente porosos. Este comportamento pode ser devido à microestrutura bifásica e aos óxidos Ta/Sn formados na camada passiva (ZHANG et al., 2021; VALVERDE et al., 2023), sendo os óxidos de Ta exibindo maior estabilidade do que os de Ti, segundo o diagrama de Ellingham. Zhang et al. (2021) mencionam que o efeito da porcentagem de fase  $\beta$  presente na microestrutura de uma liga Ti-6Al-4V modifica seu comportamento frente à corrosão. Eles obtiveram uma microestrutura com grande quantidade de fases  $\alpha$  e pequena quantidade de fase  $\beta$  nos contornos de grão que melhorou efetivamente a resistência à corrosão, indicando que esta estrutura é favorável ao crescimento passivo do filme.

Figura 47 – Curvas de polarização potencioestática obtidas das amostras densas e porosas.



Fonte: autor.

A Tabela 15 mostra as propriedades eletroquímicas das amostras. Para todas as amostras testadas a densidade de corrente permanece inferior a 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , condição

para passivação espontânea (GUO et al., 2010). Embora a liga porosa Ti-13Ta-6Sn tenha apresentado uma estabilidade de passividade superior, já que nenhum potencial de ruptura,  $E_{break}$ , foi alcançado com varreduras até  $\sim 0,5V_{SCE}$ , no entanto, mais investigações devem ser realizadas para melhor compreender o fenômeno. Os valores de todas as amostras testadas foram semelhantes a trabalho encontrados na literatura de ligas de Ti-Ta (OBADELE et al., 2018) e Ti6Al4V e Ti6Al4Fe (LU et al., 2016).

Tabela 15 – Valores médios ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) obtidos por extrapolação de Taffel e potencial de ruptura.

	$E_{corr}$ (V <sub>SCE</sub> )		$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )		$E_{break}$ (V <sub>SCE</sub> )	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
CP-Ti	-0,258	0,112	1,6E-08	1,7E-08	0,120	0,085
CP-Ti (porosas)	-0,224	0,042	7,2E-08	6,1E-08	-0,057	0,068
Ti-13Ta-6Sn	-0,188	0,027	9,6E-06	1,1E-05	>0,5	>0,5
Ti-13Ta-6Sn (porosas)	-0,118	0,047	6,4E-06	8,7E-06	>0,5	>0,5

Fonte: autor.

Em resumo, notou-se que a liga Ti-13Ta-6Sn apresentou maior potencial de passivação tanto para as amostras densas quanto para as porosas, o que assinala uma interessante vantagem na aplicação desse material na forma de espumas. Ambos os materiais apresentaram passivação espontânea em fluido corporal simulado, mostrando grande potencial para aplicações nesses meios.

## 6. SÍNTESE GERAL DOS RESULTADOS

Nesse trabalho, amostras densas e espumas porosas a base de CP-Ti foram sinterizadas através de dois métodos diferentes de sinterização: sinterização assistida por plasma e sinterização convencional, em forno tubular. A principal diferença entre essas técnicas é que o reator a plasma submete ao compactado de pós a uma atmosfera de gases ionizada durante o processo térmico de sinterização. Essa atmosfera é composta por íons, elétrons e espécies neutras que são aceleradas por uma diferença de potencial aplicada, o que faz com que essas espécies colidam com a superfície das amostras durante o processo. Em ambas as técnicas de sinterização, os mesmos gases foram utilizados, contendo 95% de argônio e 5% de hidrogênio.

As duas técnicas de sinterização foram capazes de sinterizar amostras de CP-Ti densos sem maiores diferenciações entre os produtos finais. Ambas as amostras exibiram uma fina camada de óxidos na superfície, típica de materiais a base de titânio puro. Essa camada de contaminação não foi encontrada em grandes profundidades nas amostras, o que poderia alterar suas propriedades mecânicas. A rugosidade e a molhabilidade das superfícies das amostras sinterizadas através das duas técnicas foram analisadas e notou-se pouca diferença entre os resultados, sugerindo que ambas as técnicas não foram capazes de alterar significativamente a morfologia da superfície das amostras a ponto de modificar sua molhabilidade.

Em seguida, amostras misturadas com *space holders* foram submetidas a sinterização sob as mesmas condições térmicas, utilizando novamente as duas técnicas, visando explorar o método a plasma. Ao comparar-se as amostras consolidadas, observou-se diferenças importantes. As amostras sinterizadas em forno tubular apresentaram variações dimensionais elevadas (13,6% e 20,02%) quando misturadas com 70 e 80% de SH. Notou-se que a elevada carga de SH fez com que as amostras colapsassem e perdessem sua forma ao final da sinterização, algo também observado na literatura para a mesma carga de SH (BARBOSA et al., 2013; TUNCER et al., 2014). Esse efeito não foi observado nas amostras sinterizadas por plasma. Todas as proporções, mesmo as com 80% em volume de SH, apresentaram estabilidade dimensional e mais baixa retração volumétrica (3,2%, 6,4% e 8,1%) quando sinterizadas a plasma. Uma vez que os ciclos térmicos de sinterização utilizados foram os mesmos, sugere-se que a explicação para esses resultados deve ser descrita pela ação das espécies de plasma durante a sinterização. Como elucidado anteriormente na seção de revisão, a tensão aplicada pelo reator acelera uma gama de espécies químicas, chamadas de espécies de plasma, em direção as amostras compactadas. Essa aceleração acarreta colisões, que cedem energia ao compactado. As espécies ativas de plasma e o efeito do vácuo podem ter auxiliado a remoção de SH antes da sublimação total do KCl, que se realizada muito rapidamente, pode fazer com que o compactado ainda não sinterizado colapse e perca sua forma. Além disso, essa energia, mesmo que não seja muito elevada a ponto de modificar morfologicamente a superfície, pode acelerar o processo de difusão atômica, fazendo com que a sinterização nesta região seja acelerada. Ao sinterizar-se os compactados de fora para dentro, a forma e as dimensões deste foram retidas, estando de acordo com trabalho realizado por Daudt et al. (2015) com amostras de Ti moldadas por injeção.

A vantagem notada pelo processo a plasma abriu caminho para que análises mais aprofundadas pudessem ser realizadas a nível de observação de arquitetura porosa e da sinterização de uma nova liga a base de Ti para a produção de espumas altamente porosas para aplicações biomédicas. Para isso, buscou-se a utilização de elementos de liga que fossem altamente biocompatíveis e que pudessem estabilizar a fase  $\beta$  do titânio para que propriedades como módulo elástico fossem reduzidas enquanto melhor resistência a corrosão fosse alcançada. A liga desenvolvida teve como objetivo apresentar propriedades mais vantajosas que o Ti puro a nível das propriedades cruciais para aplicações biomédicas.

Para a produção da liga, Ta e Sn foram escolhidos como elementos ligantes, visto que esses elementos foram reportados como biocompatíveis e estabilizadores da fase  $\beta$  (GUO et al. 2012; ZHOU et al. 2005). Para a síntese, a técnica de moagem de alta energia foi utilizada. Pós de Ti-13Ta-6Sn com 63% de fase  $\beta$  foram obtidos após a moagem, exibindo solubilização total dos elementos de liga e alta homogeneidade química. Os pós exibiram uma compressibilidade menor ( $\rho/\rho_0 = 0,68$ ) do que os pós de CP-Ti ( $\rho/\rho_0 = 0,93$ ), por possuírem elevado grau de encruamento e endurecimento por solução sólida, devido ao processo de moagem. Ensaios de citotoxicidade *in-vitro* com fibroblastos de camundongo indicaram que a liga densa sinterizada é biocompatível, por indicar crescimento celular sem inflamações, indicando a viabilidade de sua utilização em seres vivos.

Em relação as propriedades mecânicas, as amostras densas sinterizadas de Ti-13Ta-6Sn exibiram módulo elástico com valores 20 GPa inferiores aos da amostra CP-Ti, mostrando-se interessantes para reduzir o fenômeno *stress shielding*. Esse resultado foi creditado a presença da fase  $\beta$ , além de uma ligeira maior porosidade (4 p.p.). Além disso, as amostras de liga exibiram um limite de escoamento mais elevado em compressão (1021 MPa) que o CP-Ti (840 MPa) e que algumas ligas  $\beta$  encontradas na literatura (ver Tabela 1), devido ao menor tamanho de grão e solução sólida promovida pelo processo de moagem, o que é interessante do ponto de vista de aplicações de suporte de carga. Porém, o módulo elástico medido para ambas as amostras (CP-Ti e liga) ainda exibia valores muito superiores aos das estruturas ósseas do corpo humano ( $< 30$  GPa).

Na tentativa de solucionar esse problema, o método *space holder* foi utilizado para produzir espumas de Ti-13Ta-6Sn e possibilitar a comparação entre a liga e o CP-Ti. Os pós metálicos foram misturados com pós de KCl para criar uma mistura homogênea que produzisse espumas com distribuição uniforme de poros. O pó de liga exibiu uma maior

aderência as partículas de KCl. Essa aderência assegurou que paredes fossem formadas entre as partículas de SH, evitando sua segregação ou acumulação, garantindo que as espumas de liga demonstrassem uma homogeneidade de arquitetura porosa mais elevada através do volume das espumas. Os resultados da extração do SH mostraram que o método assistido por plasma foi capaz de remover o KCl completamente durante o ciclo térmico, prontamente antes da sinterização, mitigando a longa etapa de extração com soluções aquosas utilizada por outros autores (SHBEH et al., 2015; ARIFVIANTO et al. 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS, et al., 2021). Ao mesmo tempo, o método foi capaz de produzir espumas com características porosas altamente controláveis, com poros replicando a forma, distribuição de tamanho e porcentagem do SH adicionado. Mesmo exibindo maiores graus de retração dimensional (12,3%, 15,6%, 18,2%) em comparação ao CP-Ti (3,2%, 6,4%, 8,1%), as espumas de liga exibiram poros com reduzida deformação de forma, o que sugere que a retração tenha ocorrido preferencialmente em todo o volume da amostra. O método *space holder* foi capaz de produzir espumas com poros interconectados (>96%) e com tamanhos reportados pela literatura como apreciáveis para a proliferação e adesão celular (180 a 600  $\mu\text{m}$ ) (TORRES-SANCHEZ et al., 2017), fluxo de fluídos e osteointegração.

Após a produção das espumas, análises de propriedades mecânicas foram realizadas para aferir a correlação entre o volume de poros, o módulo elástico e o limite de escoamento das amostras. Os resultados de emissão de pulsos de ultrassom combinados com ensaios de compressão revelaram uma proporcionalidade inversa entre a fração volumétrica de poros e o módulo elástico das espumas. Uma adição de 50 vol.% de SH foi capaz de reduzir o módulo elástico em 80 GPa das amostras de CP-Ti e em 60 GPa da liga, fazendo com que estes se localizassem dentro do intervalo exibido pelo osso cortical humano (LIU, et al., 2016). Ao mesmo tempo, adições de 70 e 80 vol.% foram capazes de reduzir o módulo elástico para valores próximos ou dentro do intervalo do osso trabecular, este o mais poroso do corpo humano (TADDEI et al., 2004). Esse resultado mostrou-se vantajoso em relação a outros trabalhos da literatura, que mesmo utilizando altos valores de SH, não atingiram módulo elástico equivalente ao osso trabecular (LASCANO et al. 2019; AGUILAR et al., 2019; CHEN et al., 2017). O limite de escoamento das espumas também foi fortemente reduzido com a adição da porosidade para todas as espumas, com a liga exibindo valores mais elevados (163,6 GPa) na amostra com 50% de SH (equivalente ao do osso cortical), devido a maior proporção de sólido, e valores semelhantes para as adições de 70 e 80%, mostrando que a porosidade influencia

mais fortemente as propriedades mecânicas para maiores proporções de poros. As amostras porosas exibiram um comportamento em compressão típico de espumas metálicas, com uma etapa elástica, um platô, e uma fase de densificação (SINGH et al., 2019).

O corpo humano pode exibir diferentes valores de pH que dependem das reações metabólicas presentes nas suas estruturas. Para avaliar o comportamento corrosivo, as amostras foram imersas em solução de Hank, uma mistura de sais que simula os fluidos corporais, e tiveram seus potenciais de corrosão medidos. As amostras de liga exibiram um potencial de passivação mais elevado do que o CP-Ti mesmo para as amostras porosas, possivelmente devido ao óxido de Ta formado, que exibem alto grau de proteção passiva e maior estabilidade, segundo o diagrama de Ellingham. Isso se torna muito vantajoso pois espumas tendem a exibir mais suscetibilidade a perda de passivação, por possuírem maior área de superfície e superfícies extremamente irregulares. Os resultados mostraram que todas as amostras tiveram comportamento corrosivo adequado para aplicações em fluidos semelhantes aos do corpo humano, com valores de densidade de corrente entre  $10^6$  e  $10^8$ , que favorecem a passivação espontânea (GUO et al., 2010). A liga porosa Ti-13Ta-6Sn apresentou uma estabilidade de passivação superior, pois nenhum potencial de ruptura,  $E_{break}$ , foi alcançado, porém, mais investigações devem ser realizadas para melhor compreender o fenômeno. Tanto as amostras de CP-Ti quanto as de liga apresentaram valores de densidade de corrente e potencial de corrosão semelhantes a outras ligas a base de Ti da literatura.

Este trabalho, por fim, foi capaz de produzir, através da técnica de metalurgia do pó, método *space holder* e da sinterização assistida por plasma, espumas porosas de CP-Ti e Ti-13Ta-6Sn com características adequadas para a substituição óssea de organismos vivos: módulo elástico  $< 30$  GPa, elevada porosidade com tamanhos entre 180 e 600  $\mu\text{m}$  e estabilidade dimensional, elevado grau de passivação e não-citotoxicidade. A liga Ti-13Ta-6Sn exibiu vantagens a nível de módulo elástico, limite de escoamento e manutenção da camada de passivação em relação ao CP-Ti. Por possuir elementos intrinsecamente biocompatíveis, essa liga pode ser, futuramente, uma boa candidata para aplicações biomédicas.

## 7. CONCLUSÕES

- ✓ A técnica a plasma mostrou-se vantajosa por produzir espumas com melhor retenção dimensional e menor retração volumétrica, resultando em amostras com maior grau de porosidade. Além disso, a técnica a plasma se mostrou eficaz na remoção do KCl em apenas uma etapa durante o ciclo térmico antes da sinterização.
- ✓ A liga Ti-13Ta-6Sn densa apresentou módulo elástico 17 GPa menor que o CP-Ti medido via técnica de emissão de ultrassom e 36 GPa menor medido por ensaio de compressão, o que pode reduzir o fenômeno *stress shielding*. Além disso, a amostra de liga apresentou um limite de escoamento 181 MPa e uma dureza Vickers 67 HV mais elevados que o CP-Ti e também um limite de escoamento mais elevado que as ligas  $\beta$  Ti6Al4V, Ti-13Nb-13Zr e Ti-12Mo-6Zr-2Fe reportadas na literatura. A liga Ti-13Ta-6Sn não apresentou processo inflamatório em análise citotóxica utilizando fibroblastos de camundongo, possibilitando um crescimento celular sem alterações em teste *in vitro*.
- ✓ Amostras com elevado grau de porosidade e elevada estabilidade dimensional foram produzidas (> 50% e < 80%), exibindo frações em volume de poros equivalentes a fração adicionada de SH. A arquitetura porosa resultante mostrou-se relativamente homogênea, com a liga exibindo valores mais homogêneos de fração volumétrica de poros através das espumas.
- ✓ A arquitetura porosa exibiu distribuição de tamanho de poros 95% dentro do intervalo de distribuição de tamanho das partículas de SH (entre 180 e 600  $\mu\text{m}$ ) e dentro de um intervalo de tamanhos dito como ótimo na literatura para o crescimento ósseo. O método *space holder* também foi capaz de produzir poros com formato muito semelhantes ao da partícula de KCl.
- ✓ As frações de 50 e 70% em volume de SH foram suficientes para reduzir o módulo elástico para o intervalo do osso cortical humano (< 30 GPa). A fração de 80% em volume de SH foi capaz de produzir espumas com módulo elástico dentro do intervalo do osso trabecular humano (< 4 GPa).



- ✓ As amostras porosas apresentaram ligeiro aumento na densidade de corrente quando comparadas às densas, possivelmente devido ao aumento da área real exposta e pela presença de fissuras na estrutura porosa. Para o CP-Ti poroso, a capacidade de passividade foi deteriorada. Por outro lado, esse efeito não foi observado na liga, que manteve sua passividade intacta durante a análise.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar menores tempos de moagem para reduzir o encruamento dos pós, aumentar o tamanho de partícula e assim aumentar a compressibilidade sem perdas a nível de homogeneidade e presença de fase  $\beta$ .
- Produzir espumas com gradiente de porosidade, buscando elevada porosidade na superfície e maiores densidades no centro, visando aliar osteointegração com sustentação de carga.
- Utilizar a técnica assistida por plasma para promover tratamentos de superfície como oxidação, deposição de fases que acelerem a osteointegração.
- Estudar possíveis ações bactericidas na liga Ti-13Ta-6Sn.
- Estudar o crescimento ósseo *in vivo* para as diferentes frações em volume de poros e para os materiais estudados.
- Fazer simulações de aplicações de fluidos através das espumas para estudar a capacidade de percolação de fluidos.
- Estudar parâmetros do plasma avaliando seu efeito na retenção dimensional das espumas altamente porosas.
- Utilizar moldagem de pós por injeção para otimizar a produção das amostras e aumentar a reprodutibilidade.
- Utilizar um sistema de plasma com um melhor controle da pureza da atmosfera para evitar a oxidação na superfície.
- Estudar de maneira mais aprofundada a resposta corrosiva da liga, analisando os óxidos formados, o tipo de corrosão proeminente e efeitos das fases.
- Estudar o comportamento da liga em desgaste.

- Estudar de maneira mais profundas as características da porosidade, como permeabilidade, tamanho das conexões entre os poros, raios de gargantas e capilares.

## REFERÊNCIAS

ABHASH, A.; SINGH P.; KUMAR R.; PANDEY S.; SATHAIAH S.; SHAFEEQ M. MD.; MONDAL D.P., Effect of Al addition and space holder content on microstructure and mechanical properties of Ti<sub>2</sub>Co alloys foams for bone scaffold application, **Mater. Sci. Eng. C**. v. 109 pp. 110600, 2020.

ADAMEK, G.; PAŁKA, K.; JAKUBOWICZ, J. Corrosion properties of Ti scaffolds prepared with sucrose as a space holder. **Solid State Phenomena**, v. 227, p. 519–522, 2015.

AGUILAR C.; ARANCIBIA M.; ALFONSO, I.; SANCY, M.; TELLO, K.; SALINAS, V.; DE LAS CUEVAS, F. Influence of porosity on the elastic modulus of Ti-Zr-Ta-Nb foams with a low Nb content, **Metals**. 9, 1–15, 2019.

AGUILAR, C.; AGUIRRE, T.; C. MARTÍNEZ, F.; BARBIERI, F. DE; MARTÍN SAN, F.; SALINAS, V.; ALFONSO, I. Improving the mechanical strength of ternary beta titanium alloy (Ti-13Ta-6Sn) foams, using a bimodal microstructure. **Materials & Design**, v. 195, p. 108945, 2020.

AGUILAR, C.; GUERRA, C.; LASCANO, S.; GUZMAN, D.; ROJAS, P. A.; THIRUMURUGAN, M.; ... MEDINA, A. Synthesis and characterization of Ti-Ta-Nb-Mn foams. **Materials Science and Engineering: C**, 58, 420–431, 2016.

AGUILAR, C.; PIO, E.; MEDINA, A.; MANGALARAJA, R. V.; SALVO, C.; ALFONSO, I.; GUZMÁN, D.; BEJAR, L. Structural Study of Novel Nanocrystalline CFC Ti-13Ta-6Sn Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 2061–2065, 2019.

AGUILAR, C; PIO, E.; MEDINA, A.; MARTÍNEZ, C.; SANCY, M.; GUZMAN, D. Evolution of synthesis of CFC nanocrystalline solid solution and amorphous phase in the Ti-Ta based alloy by high milling energy. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 155980, 2020.

ALBREKTSSON T.; WENNERBERG A. On osseointegration in relation to implant surfaces. **Clin Implant Dent Relat Res**. 21:4–7, 2019.

ALLO, B.A.; COSTA, D.O.; DIXON, S.J.; MEQUANINT, K.; RIZKALLA, A.S.; Bioactive and biodegradable nanocomposites and hybrid biomaterials for bone regeneration. **J. Funct. Biomater**. v. 3, pp. 432–463, 2012.

ALVES, A. C.; SENDÃO, I.; ARIZA, E.; TOPTAN, F.; PONTTHIAUX, P.; PINTO, A. M. P. Corrosion behaviour of porous Ti intended for biomedical applications. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 5, p. 1261–1268, 2016.

American Academy of Implant Dentistry. **Glossary of implant terms**. J Oral Implantol 12:284–294, 1986.

AMERICAN SOCYTE METALS. **Engineering Surface**. In: **Metals Handbook**, v. 5, pp. 2535, 1994.

- AMIN YAVARI, S.; WAUTHLE, R.; STOK, J. VAN DER; RIEMSLAG, A. C.; JANSSEN, M.; MULIER, M.; KRUTH, J. P.; SCHROOTEN, J.; WEINANS, H.; ZADPOOR, A. A. Fatigue behavior of porous biomaterials manufactured using selective laser melting. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 8, p. 4849–4858, 2013.
- ANDERSON, J.M., Biological responses to materials. **Annu. Rev. Mater. Res.** v. 31, 81–110, 2001.
- ASM International. ASM Handbook, Vol. 8: **Mechanical Testing and Evaluation**. Materials Park, OH:ASM International; p 179–180, 998, 2000.
- ASTM standard F67–00, ‘**Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications** (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)’, (n.d.).
- ARIFVIANTO, B.; LEEFLANG, M. A.; DUSZCZYK, J.; ZHOU, J. Characterisation of space holder removal through water leaching for preparation of biomedical titanium scaffolds. **Powder Metallurgy**, 57(1), 9–12, 2014.
- BADET, M.C.; RICHARD, B.; DORIGNAC, G.; An in Vitro Study of the pH-Lowering Potential of Salivary Lactobacilli Associated with Dental Caries, **J. Appl. Microbiol.**, v. 90, pp. 1015–1018, 2001.
- BAGNO A.; DI BELLO C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. **J Mater Sci Mater Med** 15:935–949, 2004.
- BARBOSA, A. P. C.; BRAM, M.; STÖVER, D.; BUCHKREMER, H. P. Realization of a titanium spinal implant with a gradient in porosity by 2-component-metal injection moulding. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 6, p. 510–521, 2013.
- BARIL, E.; LEFEBVRE L. P.; THOMAS Y. Interstitial elements in titanium powder metallurgy: sources and control, **Powder metallurgy**, v. 54, 3, 183-187, 2011.
- BENEDETTI, M.; KLARIN, J.; JOHANSSON, F.; FONTANARI, V.; LUCHIN, V.; ZAPPINI, G.; MOLINARI, A. Study of the Compression Behaviour of Ti6Al4V Trabecular Structures Produced by Additive Laser Manufacturing. **Materials**, 12(9), 1471, 2019.
- BENJAMIN J.S., Mechanical alloying--history and potential, **Proc. Novel Powder Metall. Worm Congr.**, San Francisco, C`4, US`4, 21-26. pp. 155-i68, 1992.
- BIESIEKERSKI A.; WANG J.; GEPREEL M.A.; WEN C.; A new look at biomedical Ti based shape memory alloys, **Acta Biomater.** v. 8, pp. 1661–1669, 2012.
- BIESIEKERSKI, A.; WANG, J.; ABDEL-HADY GEPREEL, M.; WEN C., A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, **Acta Biomater.** 8, 1661–1669, 2012.
- BINDER, C. Desenvolvimento de novos tipos de aços sonterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem por injeção. **Tese (Doutorado)** - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- BLACK, J. Biological Performance of Tantalum, **Clin. Mater.**, v. 16, pp. 167–173, 1994.
- BOOTCHAI, S.; TAWEEJUN, N.; MANONUKUL, A.; KANCHANOMAI, C. Metal Injection Molded Titanium: Mechanical Properties of Debinded Powder and Sintered Metal. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2020.

BORNSTEIN, M. M.; VALDERRAMA, P.; JONES, A. A.; WILSON, T. G.; SEIBL, R.; COCHRAN, D. L. Bone apposition around two different sandblasted and acid-etched titanium implant surfaces: a histomorphometric study in canine mandibles. **Clinical Oral Implants Research**, 19(3), 233–241, 2008.

BOYCE, B.F.; ELDER, H.Y.; ELLIOT, H.L.; FOGELMAN, I.; FELL, G.S.; JUNOR, B.J.; BEASTALL, G.; BOYLE, I.T. Hypercalcaemic osteomalacia due to aluminium toxicity. **Lancet**, v. 320, pp. 1009–1013, 1982.

BRANEMARK, P-I.; HANSSON, B.O.; ADELL, R. Osseointegrated Implants in the Treatment of the Edentulous Jaw. Experience from a 10-Year Period, Scand. **J. Plast. Reconstr. Surg.**, Vol 111 (Suppl. 16), p 1–132, 1977.

BROOKS, E. K.; BROOKS, R. P.; EHRENSBERGER, M. T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. **Materials Science & Engineering C**, v. 71, p. 200–205, 2017.

BRUNATTO, S. F.; CARDOSO, R. P.; CARDOSO, R. P.; KLEIN, A. N. Application of Direct Current Plasma Sintering Process in Powder Metallurgy Application of Direct Current Plasma Sintering Process in Powder Metallurgy. *In*: DOBRZANSKI, L. A. (Ed.) **Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies**. Zagreb: [s.n.].

BURGERS, W. G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. **Physica**, 1(7-12), 561–586, 1934.

BUSER, D.; JANNER, S.F.M.; WITTNEBEN, J-G.; BRAGGER, U.; RAMSEIER, C.A.; SALVI, G.E. 10-Year survival and success rates of 511 titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a retrospective study in 303 partially edentulous patients. **Clin. Implant Dent Relat Res**. 14:839–851, 2012.

CABEZAS-VILLA, J. L.; OLMOS, L.; BOUVARD, D.; LEMUS-RUIZ, J.; JIMÉNEZ, O. Processing and properties of highly porous Ti6Al4V mimicking human bones. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 6, p. 650–661, 2018.

CARRENÕ-MORELLI, E.; RODRÍGUEZ-ARBAIZAR, M.; AMHERD, A.; BIDAUX, J. E. Porous titanium processed by powder injection moulding of titanium hydride and space holders. **Powder Metallurgy**, v. 57, n. 2, p. 93–96, 2014.

CASTILLO, S. M.; MUÑOZ, S.; TRUEBA, P.; DÍAZ, E.; TORRES, Y. Influence of the Compaction Pressure and Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Porous Titanium for Biomedical Applications. **Metals**, 9(12), 1249, 2019.

CHANDRASEKARAN, M; Z.S. XIA, Effect of alloying time and composition on the mechanical properties of Ti alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 394(1–2): pp. 220-228, 2005.

Chapter 4 - Properties of metal foams, Editor(s): M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, Metal **Foams**, Butterworth-Heinemann, Pages 40-54, ISBN 9780750672191. 2000.

CHASTAND, V.; TEZENAS, A.; CADORET, Y.; QUAEGERBEUR, P.; MAIA, W.; CHARKALUK, E. Fatigue characterization of Titanium Ti-6Al-4V samples produced by Additive Manufacturing. **Procedia Structural Integrity**, v. 2, p. 3168–3176, 2016.

CHATTERJEE, P.; SEN GUPTA, S.S. An X-Ray diffraction study of strain localization and anisotropic dislocation contrast in nanocrystalline titanium. **Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.** v. 81, pp. 49–60, 2001.

- CHEN, S. Y.; KUO, C. N.; SU, Y. L.; HUANG, J. C.; WU, Y. C.; LIN, Y. H.; NG, C. H. Microstructure and fracture properties of open-cell porous Ti-6Al-4V with high porosity fabricated by electron beam melting. **Materials Characterization**, 138, 255–262, 2018.
- CHEN, X. B.; LI, Y. C.; HODGSON, P. D.; WEN, C. The importance of particle size in porous titanium and nonporous counterparts for surface energy and its impact on apatite formation. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2290–2302, 2009.
- CHEN, Y.; FRITH, J.E.; DEGHAN-MANSHADI, A.; ATTAR, H.; KENT, D.; SORO, N.D.M.; BIRMINGHAM, M.J.; DARGUSCH, M.S. Mechanical properties and biocompatibility of porous titanium scaffolds for bone tissue engineering, **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** 75 169–174, 2017.
- CHEN, Z. P., WEN, Z., & JIANG, Q. Phase stabilities of CFC Ti nanocrystals. **Solid State Communications**, v. 132(11), pp. 747–750, 2004.
- CHENG, A.; COHEN, D. J.; KAHN, A.; CLOHESSY, R. M.; SAHINGUR, K.; NEWTON, J. B.; HYZY, S. L.; BOYAN, B. D.; SCHWARTZ, Z. Laser Sintered Porous Ti-6Al-4V Implants Stimulate Vertical Bone Growth. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 45, n. 8, p. 2025–2035, 2017.
- CHICARDI, E.; GARCÍA-GARRIDO, C.; SAYAGUÉS, M.J.; TORRES, Y.; AMIGÓ, V.; AGUILAR, C. Development of a novel CFC structure for an amorphous-nanocrystalline Ti-33Nb-4Mn (at.%) ternary alloy. **Mater. Charact.** v. 135, pp. 46–56, 2018.
- CHICARDI, E.; GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, C. F.; SAYAGUÉS, M. J.; & GARCÍA-GARRIDO, C. Development of a novel TiNbTa material potentially suitable for bone replacement implants. **Materials & Design**, 145, 88–96, 2018.
- CHINO, Y.; DUNAND, D. C. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. **Acta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 105–113, 2008.
- CHOUBEY, A.; BASU, B.; BALASUBRAMANIAM, R. Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts. **Materials Science and Engineering A**, v. 379, n. 1–2, p. 234–239, 2004.
- CHRCANOVIC, B.R.; ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A. Reasons for failures of oral implants. **J Oral Rehabil**, 41:443–476, 2014.
- CLARKE, B. Normal bone anatomy and physiology. **Clinical journal of the American Society of Nephrology : CJASN**, v. 3 Suppl 3, p. 131–139, 2008.
- COELHO, P. G.; JIMBO, R.; TOVAR, N.; BONFANTE, E. A. Osseointegration: Hierarchical designing encompassing the micrometer, micrometer, and nanometer length scales. **Dental Materials**, v. 31, n. 1, p. 37–52, 2015.
- CUEVAS, A.; AGUILAR, C.; MEDINA, A.; BEJAR, L.; OSEGUERA, J. Synthesis, characterization and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr foams for biomedical applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 353–361, 2019.
- DABROWSKI, B.; KAMINSKI, J.; SWIESZKOWSKI, W.; KURZYDŁOWSKI, K. J. Porous titanium scaffolds for biomedical applications: Corrosion resistance and structure investigation. **Materials Science Forum**, v. 674, p. 41–46, 2011.
- Dados obtidos por <http://www.aaos.org/wordhtml/press/arthropl.htm> [Acessado em 10/02/2022].

- DAUDT, N. DE F.; BRAM, M.; BARBOSA, A. P. C.; LAPTEV, A. M.; ALVES, C. Manufacturing of highly porous titanium by metal injection molding in combination with plasma treatment. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 239, p. 202–209, 2017.
- DAUDT, N. F., SCHÜTZ DOS SANTOS, T. L., LIMBERGER, I. F., SEEGER, R. L., DORNELES, L. S., BINDER, C., & SCHAEFFER, L. Highly porous Fe-2wt%P alloy produced by plasma assisted debinding and sintering of injection-molded parts. **Materials Letters**, v. 231, pp. 163–166, 2018.
- DAUDT, N. F.; BRAM, M.; CYSNE BARBOSA, A. P.; ALVES, C. Surface modification of highly porous titanium by plasma treatment. **Materials Letters**, v. 141, p. 194–197, 2015.
- DAVIS, R. J. Metals Handbook. **ASM International**, pp. 702-709, 1998.
- DE SOUZA K.A., ROBIN A., Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media, **Mater. Lett.** v. 57, pp. 3010–3016, 2003.
- DEGHAN-MANSHADI, A.; BERMINGHAM, M.; DARGUSCH, M.; STJOHN, D.; QIAN, M. Metal Injection Moulding of Titanium and Titanium. **Powder Technology**, 2017.
- DEING, A.; LUTHRINGER, B.; LAIPPLE, D.; EBEL, T.; WILLUMEIT, R. A porous TiAl6V4 implant material for medical application. **International Journal of Biomaterials**, v. 2014, 2014.
- DERCZ, G.; MATUŁA, I.; ZUBKO, M.; KAZEK-KĘSIK, A.; MASZYBROCKA, J.; SIMKA, W.; DERCZ, J.; ŚWIEC, P.; JENDRZEJEWSKA, I. Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy. **Materials Characterization**, v. 14, p. 124–136, 2018.
- DONACHIE, M. Biomaterials. In: DAVIS, R. Joseph (Ed.). **Metals Handbook**. 2. ed. Ohio: ASM International, p. 702-709, 1998.
- EDWARDS, P.; RAMULU, M. Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti-6Al-4V. **Materials Science and Engineering A**, v. 598, p. 327–337, 2014.
- ENGIN, G.; AYDEMIR, B.; ÖZKAN GÜLSOY, H. Injection molding of micro-porous titanium alloy with space holder technique. **Rare Metals**, v. 30, n. 6, p. 565–571, 2011.
- Envelhecimento da população: Brasil terá mais idosos do que jovens em 2060. *Previva*. 2019. Disponível em: <https://previva.com.br/envelhecimento-da-populacao-brasil-terais-mais-idosos-do-que-jovens-em-2060/>.
- ERIKSSON, C.; NYGREN, H.; OHLSON, K. Implantation of hydrophilic and hydrophobic titanium discs in rat tibia: cellular reactions on the surfaces during the first 3 weeks in bone. **Biomaterials**, 25(19), 4759–4766, 2004.
- ERK, K. A.; DUNAND, D. C.; SHULL, K. R. Titanium with controllable pore fractions by thermoreversible gelcasting of TiH<sub>2</sub>. **Acta Materialia**, v. 56, n. 18, p. 5147–5157, 2008.
- ESPOSITO, M.; ARDEBILI, Y.; WORTHINGTON, H.V. Interventions for replacing missing teeth: different types of dental implants. **Cochrane Database Syst Rev**. 7:CD003815, 2014.
- FARHANG, M. R.; KAMALI, A. R.; NAZARIAN-SAMANI, M. Effects of mechanical alloying on the characteristics of a nanocrystalline Ti–50at.%Al during hot pressing consolidation. **Materials Science and Engineering: B**, 168(1-3), 136–141, 2010.

- GALE W.F., TOTEMEIR T.C., **Smithells metals reference book**, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- GARCIA, M. D.; HUR, M.; CHEN, J. J.; BHATTI, M. T. Cobalt toxic optic neuropathy and retinopathy: Case report and review of the literature. **American Journal of Ophthalmology Case Reports**, v. 17, n. December 2019, p. 100606, 2020.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- GERLING, R.; AUST, E.; LIMBERG, W.; PFUFF, M.; SCHIMANSKY, F. P. Metal injection moulding of gamma titanium aluminide alloy powder. **Materials Science and Engineering A**, v. 423, n. 1–2, p. 262–268, 2006.
- GERMAN, R. M. Progress in titanium metal powder injection molding. **Materials**, v. 6, n. 8, p. 3641–3662, 2013.
- GERMAN, R.M., PARK S.J., WU Y., HEANEY F.F., ZOU X., GAI G. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 40A, pp. 215–22, 2009.
- GHASEMI, A.; HOSSEINI, S. R.; SADRNEZHAAD, S. K. Pore control in SMA NiTi scaffolds via space holder usage. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 5, p. 1266–1270, 2012.
- GIANNITELLI, S. M.; ACCOTO, D.; TROMBETTA, M.; RAINER, A. Current trends in the design of scaffolds for computer-aided tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 2, p. 580–594, 2014.
- GIBSON, L. J. The mechanical behaviour of cancellous bone. **Journal of Biomechanics**, v. 18, n. 5, p. 317–328, 1985.
- GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 382(1782), 43–59, 1982.
- GIBSON, L.; ASHBY, M. F. **Cellular Solids: Structure and Properties**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
- GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F.; HYZY, S. L.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. **Acta Biomaterialia**, 10(7), 2907–2918, 2014.
- GOODMAN, S.; TOKSVIG-LARSEN, S.; ASPENBERG, P. Ingrowth of bone into pores in titanium chambers implanted in rabbits: Effect of pore cross-sectional shape in the presence of dynamic shear. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, n. 2, p. 247–253, 1993.
- GÜDEN, M.; ÇELİK, E.; HIZAL, A.; ALTINDIŞ, M.; ÇETİNER, S. Effects of compaction pressure and particle shape on the porosity and compression mechanical properties of sintered Ti6Al4V powder compacts for hard tissue implantation. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 85, n. 2, p. 547–555, 2008.
- GUERRA, C.; SANCY, M.; WALCZAK, M.; MARTÍNEZ, C.; RINGUEDÉ, A.; CASSIR, M.; HAN, J.; OGLE, K.; MELO, H. G. DE; SALINAS, V.; AGUILAR, C. Effect of added porosity on a novel porous Ti-Nb-Ta-Fe-Mn alloy exposed to simulated body fluid. **Materials Science and Engineering C**, v. 111, n. February, p. 110758, 2020.

GÜLSOY, H. Ö.; GÜLSOY, N.; CALIŞICI, R. Particle morphology influence on mechanical and biocompatibility properties of injection molded Ti alloy powder. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 24, n. 5, p. 1861–1873, 2014.

GUO, B.; TONG, Y.X.; CHEN, F.; ZHENG Y.F.; LI, L.; CHUNG, C.Y.; Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy, **Materials and Corrosion**, 259–263, 2012.

GUYTON, A.C., HALL, J.E. Textbook of Medical Physiology, 9th ed., **W.B. Saunders Co.**, pp. 386, 1996.

HEERDEN, D.V.; JOSELL, D.; SHECHTMAN D. The formation of CFC titanium in titanium-aluminum multilayers, **Acta Mater.** v. 44, pp. 297-306, 1996.

HIDALGO A.A., EBEL T., LIMBERG W., PYCZAK F., Influence of oxygen on the fatigue behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy, **Key Engineering Materials**. V. 704 pp. 44–52, 2016.

HOLLISTER, S. J. Scaffold design and manufacturing: From concept to clinic. **Advanced Materials**, v. 21, n. 32–33, p. 3330–3342, 2009.

HONG, D.H.; LEE, T.W.; LIM, S.H.; KIM, W.Y.; HWANG, S.K. Stress-induced hexagonal close-packed to face centered cubic phase transformation in commercial purity titanium under cryogenic plane-strain compression, **Scripta Mater.** v. 69, pp. 405-408, 2013.

HOTCHKISS, K.M.; SOWERS, K.T.; OLIVARES-NAVARRETE, R. Novel in vitro comparative model of osteogenic and inflammatory cell response to dental implants. **Dent Mater**, 35:176–184, 2019.

HSU, H. C.; HSU, S. K.; WUA, S. C.; WANG, P. H.; HO, W. F. Design and characterization of highly porous titanium foams with bioactive surface sintering in air. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 326–332, 2013.

HU, KAI; ZOU, L.; SHI, Q.; HU, KE; LIU, X.; DUAN, B. Effect of titanium hydride powder addition on microstructure and properties of titanium powder injection molding. **Powder Technology**, v. 367, p. 225–232, 2020.

IMWINKELRIED, T. Mechanical properties of open-pore titanium foam. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 79, n. 4, p. 963–73, 2006.

ISMAIL, M. H.; GOODALL, R.; DAVIES, H. A.; TODD, I. Porous NiTi alloy by metal injection moulding/sintering of elemental powders: Effect of sintering temperature. **Materials Letters**, v. 70, p. 142–145, 2012.

JAKUBOWICZ, J.; ADAMEK, G.; PAŁKA, K.; ANDRZEJEWSKI, D. Micro-CT analysis and mechanical properties of Ti spherical and polyhedral void composites made with saccharose as a space holder material. **Materials Characterization**, v. 100, p. 13–20, 2015.

JAMALUDIN, K. R.; MUHAMAD, N.; ABOLHASANI, H.; MURTADHAHADI; RAHMAN, M. N. A. An influence of a binder system to the rheological behavior of the SS316L Metal Injection Molding (MPI) feedstock. **Advanced Materials Research**, v. 264–265, p. 554–558, 2011.

JOHN, K. R. S. Biocompatibility of Metallic Materials for Medical Devices - The Effects of Corrosion and Corrosion Products. **ASM International**, v. 23, pp. 73-78, 2012.



- JUNKER, R.; DIMAKIS, A.; THONEICK, M.; JANSEN, J.A. Effects of implant surface coatings and composition on bone integration: a systematic review. **Clin Oral Implants Res** 20:185–206, 2009.
- KANE, R.; MA, P. X. Mimicking the nanostructure of bone matrix to regenerate bone. **Materials Today**, v. 16, n. 11, p. 418–423, 2013.
- KAWAHARA, M.; KATO-NEGISHI, M. Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer's disease: The integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses. **Int. J. Alzheimers. Dis.** 2011, 2011, 1–17.
- KENNEDY, A. Porous Metals and Metal Foams Made from Powders. **Powder Metallurgy**, 2012.
- KESTEVEN J., KANNAN, M.B. WALTER R., KHAKBAZ H., CHOE H., Low elastic modulus Ti – Ta alloys for load-bearing permanent implants : Enhancing the biodegradation resistance by electrochemical surface engineering, **Mater. Sci. Eng. C.** v. 46, pp. 226–231, 2015.
- KHADIJA, G.; SALEEM, A.; AKHTAR, Z.; NAQVI, Z.; GULL, M.; MASOOD, M.; MUKHTAR, S.; BATOOL, M.; SALEEM, N.; RASHEED, T. Short term exposure to titanium, aluminum and vanadium (Ti-6Al-4V) alloy powder drastically affects behavior and antioxidant metabolites in vital organs of male albino mice. **Toxicol.** v. 5, pp. 765–770. 2018.
- KLEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; PAVANATI, H. C.; BINDER, C.; MALISKA, A. M.; HAMMES, G.; MUZART, J. L. R. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, 15(1), 70–81, 2013.
- KOBAYASHI, E.; WANG, T. J.; DOI, H.; YONEYAMA, T.; HAMANAKA, H. Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 9, n. 10, p. 567–574, 1998.
- KÖHL, M., HABIJAN T., BRAM M., BUCHKREMER H.P., STÖVER D., and KÖLLER M., Powder Metallurgical Near-Net-Shape Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloys for Use as Long-Term Implants by the Combination of the Metal Injection Molding Process with the Space-Holder Technique. **Advanced Engineering Materials**, p. NA-NA, 2009.
- KOTAN, G.; BOR, A. Ş. Production and characterization of high porosity Ti-6Al-4V foam by space holder technique powder metallurgy. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 31, n. 3, p. 149–156, 2007.
- KUNII, T., MORI, Y., TANAKA, H., KOGURE, A., KAMPIURA, M., MORI, N., ITOI, E. Improved Osseointegration of a TiNbSn Alloy with a Low Young's Modulus Treated with Anodic Oxidation. **Scientific Reports**, v. 9(1), 2019.
- KURTZ, S.; ONG, K.; LAU, E.; MOWAT, F.; HALPERN, M. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. **Journal of Bone and Joint Surgery - Series A**, v. 89, n. 4, p. 780–785, 2007.
- LAINING, P.G., Compatibility of Biomaterials, **Orthop. Clin. N. Am.**, v. 4 (No. 2), pp. 249–273, 1973.
- LAMPMAN, S. Titanium and Its Alloys for Biomedical Implants. **Materials for Medical Devices**, v. 23, p. 223–236, 2018.

- LAPTEV, A. M.; DAUDT, N. F.; GUILLON, O.; BRAM, M. Increased Shape Stability and Porosity of Highly Porous Injection-Molded Titanium Parts. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 11, p. 1579–1587, 2015.
- LAPTEV, A.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape. **Powder Metallurgy**, v. 47, n. 1, p. 85–92, 2004.
- LASCANO, S.; ARÉVALO, C.; MONTEALEGRE-MELENDZ, I.; MUÑOZ, S.; RODRIGUEZ-ORTIZ, J.A.; TRUEBA, P.; TORRES, Y. Porous titanium for biomedical applications: Evaluation of the conventional powder metallurgy frontier and space-holder technique, **Appl. Sci.**, 9, 2019.
- LEYENS, C.; M. PETERS. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. 1st edition, Wiley Online Library. 2003.
- LI, J. P.; HABIBOVIC, P.; YUAN, H.; DOEL, M. VAN DEN; WILSON, C. E.; WIJN, J. R. DE; BLITTERSWIJK, C. A. VAN; GROOT, K. DE. Biological performance in goats of a porous titanium alloy-biphasic calcium phosphate composite. **Biomaterials**, v. 28, n. 29, p. 4209–4218, 2007.
- LIANG, P.G.; FERGUSON, A.B.; HODGE, E.S. Tissue Reaction in Rabbit Muscle Exposed to Metallic Implants, **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 1, pp. 135–149, 1967.
- LIN, Z.; WANG, Y.; WANG, D.; ZHAO, B.; LI, J. Porous structure preparation and wettability control on titanium implant. **Surface and Coatings Technology**, 228, S131–S136, 2013.
- LINDEMANN, I.; SCHMIDT, R.; PILZ, S.; GEBEL, B.; TERESIAK, A.; GEBERT, A. Ultrafine-grained Ti-40Nb prepared by reactive milling of the elements in hydrogen, **Journal of Alloys and Compounds**, 729, 1244-1249, 2017.
- LIU, Y., JIANG, G., & HE, G., Enhancement of entangled porous titanium by BisGMA for load-bearing biomedical applications, **Mater. Sci. Eng. C**. v. 61, pp. 37–41, 2016.
- LU, L.; LAI, M. O.; ZHANG, S. Diffusion in mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, 67(1-3), 100–104, 1997.
- LU, J.; ZHAO, Y.; NIU, H.; ZHANG, Y.; DU, Y.; ZHANG, W.; HUO, W.; Electrochemical corrosion behavior and elasticity properties of Ti-6Al-xFe alloys for biomedical applications. **Mater Sci Eng C**; 62: 36–44, 2016.
- LUTJERING G., WILLIAMS J. C., Titanium, **Springer**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007.
- MACHADO, R.; KLEIN, A. N.; WENDHAUSEN PEREIRA ANTONIO, P.; RISTOW, W.; MUZART, J. L. R.; FREDEL, M. C.; FUSÃO, D.; ALBA, P. R.; SILVA, N. F. O. DA; MENDES, L. A. **industrial plasma reactor for plasma assisted thermal debinding of powder injection-molded parts**, 2010.
- MACHADO, R.; RISTOW, W.; ALBA, P. R.; KLEIN, A. N.; WENDHAUSEN, P. A. P.; FUSÃO, D. Plasma assisted debinding and sintering (PADS) - Metal injection molding application. **Materials Science Forum**, v. 530–531, p. 224–229, 2006.
- MANAM, N. S.; HARUN, W. S. W.; SHRI, D. N. A.; GHANI, S. A. C.; KURNIAWAN, T.; ISMAIL, M. H.; IBRAHIM, M. H. I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 698–715, 2017.

- MANDAL, S.; DAS, V. V.; DEBATA, M.; PANIGRAHI, A.; SENGUPTA, P.; RAJENDRAN, A.; BASU, S. Study of pore morphology, microstructure, and cell adhesion behaviour in porous Ti-6Al-4V scaffolds. **Emergent Materials**, 2(4), 453–462, 2019.
- MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - **Recent Patents on Corrosion Science** v. 2 pp. 40-54, 2010.
- MANNA, I.; CHATTOPADHYAY, P.P.; NANDI, P.; BANHART, F.; FECHT, H.J. Formation of face centered-cubic titanium by mechanical attrition, **J. Appl. Phys.** v. 93, pp. 1520-1524, 2003.
- MARTIN, C. Elasticity, fracture and yielding of cold compacted metal powders. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52(8), 1691–1717, 2004.
- MARTÍNEZ, C.; GUERRA, C.; SILVA, D.; CUBILLOS, M.; BRIONES, F.; MUÑOZ, L.; SANCY, M. Effect of porosity on mechanical and electrochemical properties of Ti-6Al-4V alloy. **Electrochimica Acta**, 135858, 2020.
- MATOS G.R.M.; GODOY M.F. Factors associated with longterm stability of dental implants. **Full Dent Sci** 6:194–198, 2015.
- MCGREGOR D.B.; BAHN R.A.; PARTENSKY C.; RICE J.M.; WIBOURN, J. Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans Associated With Surgical Implants and Other Foreign Bodies - A Report of an IARC Monographs Programme Meeting. International Agency for Research on Cancer. **Eur J Cancer**, pp. 307–13, 2000.
- MIKI, M.; MORITA, M. Evaluation of the biocompatibility of a Ti-Ta-Sn alloy using cell cultures, **Mater. Trans.** 56 (2015) 1087–1091.
- MILLER, P.D.; HOLLADAY, J.W. Friction and wear properties of titanium, **Wear**, v. 2, pp. 133–40, 1958.
- MIN, S. Y.; KIM, Y.; LEE, T. K.; SEO, S.; JUNG, H. S.; KIM, D.; LEE, J.; LEE, B. J. The effect of porosity on the elasticity of pure titanium: An atomistic simulation. **Metals and Materials International**, v. 16, n. 3, p. 421–425, 2010.
- MOHAMAD NOR, N. H.; MUHAMAD, N.; JAMALUDIN, K. R.; AHMAD, S.; IBRAHIM, M. H. I. Characterisation of titanium alloy feedstock for metal injection moulding using palm stearin binder system. **Advanced Materials Research**, v. 264–265, p. 586–591, 2011.
- MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review. **Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng**, 8(8), 726, 2014.
- MOLINARI, A.; MENAPACE, C.; TORRESANI, E.; CRISTOFOLINI, I.; LARSSON, M. Working hypothesis for origin of anisotropic sintering shrinkage caused by prior uniaxial cold compaction. **Powder Metallurgy**, 56(3), 189–195, 2013.
- MOREIRA, A. C.; FERNANDES, C. P.; OLIVEIRA, M. V.; DUAILIBI, M. T.; RIBEIRO, A. A.; DUAILIBI, S. E.; KFOURI F. A.; MANTOVANI, I. F. The effect of pores and connections geometries on bone ingrowth into titanium scaffolds: an assessment based on 3D microCT images. **Biomedical Materials**, 16, 6, 2021.

- MURR, L.E.; GAYTAN S.M.; MARTINEZ E., MEDINA F., WICKER R.B., Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting. **International journal of biomaterials**, 2012.
- NARAYAN, R. **Biomedical Materials**. New York: Springer US, 2013.
- NEIRINCK, B.; MATTHEYS, T.; BRAEM, A.; FRANSAER, J.; BIEST, O. VAN DER; VLEUGELS, J. Preparation of titanium foams by slip casting of particle stabilized emulsions. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 8, p. 633–636, 2009.
- NELLES H.; BRAM M.; BUCHKREMER H.P.; STÖVER D. Method for the Production of near Net-Shaped Metallic and/or Ceramic Parts. **U.S. Patent 7351371**, 1 April 2008.
- Net-Shaped Metallic and/or Ceramic Parts, **US Patent: 7351371**, 2008.
- NIINOMI M., NAKAI M., HIEDA J., Development of new metallic alloys for biomedical applications, **Acta Biomater.** v. 8, pp. 3888–3903, 2012.
- Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications, **Acta Biomater.** 8, 3888–3903, 2012.
- NISHIYAMA, Z. Martensitic Transformation (1st Edition). **Elsevier**. ISBN: 9780323148818, 1978.
- NOR, N. H. M.; MUHAMAD, N.; IHSAN, A. K. A. M.; JAMALUDIN, K. R. Sintering parameter optimization of Ti-6Al-4V metal injection molding for highest strength using palm stearin binder. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 359–364, 2013.
- NOURI, A. Titanium foam scaffolds for dental applications. **Metallic Foam Bone: Processing, Modification and Characterization and Properties**, p. 131, 2016.
- NOURI, A.; HODGSON, P.; WEN, C. Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications. **Biomimetics Learning from Nature**, p. 415–451, 2010.
- OBADELE, B.A.; FALODUN O.E.; O.K.E., SR, OLUBAMBI, P.A. Spark plasma sintering behaviour of commercially pure titanium micro-alloyed with Ta-Ru. **Pt Sci Technol**, 0: 1–7. 2018.
- OH, J. M.; KOO, J. G.; LIM, J. W. Variation in lattice parameters and strain of sintered titanium powder by advanced hydrogen sintering process. **Powder Technology**, v. 330, p. 27–31, 2018.
- OH, J. M.; ROH, K. M.; LEE, B. K.; SUH, C. Y.; KIM, W.; KWON, H.; LIM, J. W. Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation-dehydrogenation and deoxidation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 61–66, 2014.
- OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 11–21, 2005.
- OKAZAKI, Y.; ITO, A.; TETSUYA, T.; ITO, Y. Effect of Alloying Elements on Anodic Polarization Properties of Titanium Alloys in Acid Solutions. **Materials Transactions, JIM**, v. 35, p. 58–66, 1994.
- OKAZAKI, Y.; NISHIMURA, E. Effect of Metal Released from Ti Alloy Wear Powder on Cell Viability. **Materials Transactions**, v. 41, n. 9, p. 1247–1255, 2000.

OPPENHEIMER, S.; DUNAND, D. C. Solid-state foaming of Ti-6Al-4V by creep or superplastic expansion of argon-filled pores. **Acta Materialia**, v. 58, n. 13, p. 4387–4397, 2010.

Orthopedic Implants Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Product (Joint Reconstruction Spinal Implants, Trauma Implants, Dental Implants, Orthobiologics, and Others) End-user (Hospitals, Orthopedic Clinics, Ambulatory Surgical Centers, and Others) and Regional Forecast, 2021-2028. Fortune Business Insights. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/enquiry/request-sample-pdf/orthopedic-implants-market-101659>.

ÖZBILEN, S.; LIEBERT, D.; BECK, T.; BRAM, M. Fatigue behavior of highly porous titanium produced by powder metallurgy with temporary space holders. **Materials Science and Engineering C**, v. 60, p. 446–457, 2016.

PAŁKA, K.; ADAMEK, G.; JAKUBOWICZ, J. Microstructure and interconnections characteristics of titanium foam. **Key Engineering Materials**, v. 687, n. October 2017, p. 25–32, 2016.

PÉREZ, L.; LASCANO, S.; AGUILAR, C.; DOMANCIC, D.; ALFONSO, I. Simplified fractal FEA model for the estimation of the Young's modulus of Ti foams obtained by powder metalblurgy. **Materials and Design**, v. 83, p. 276–283, 2015.

PIO, E.; MEDINA, A.; MARTÍNEZ, C.; CERDA, F.M.C.; AGUILAR, C. Evolution of Face-Centered Cubic Ti Alloys Transformation by X-ray Diffraction Profile Analysis in Mechanical Alloying. **Metals**, v. 11, pp. 1841, 2021.

PONSONNET, L.; REYBIER, K.; JAFFREZIC, N.; COMTE, V.; LAGNEAU, C.; LISSAC, M.; MARTELET, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. **Materials Science and Engineering: C**, 23(4), 551–560, 2003.

PRASANTHI, T. N.; SUDHA, C.; RAVIKIRANA; SAROJA, S. Formation and reversion of metastable CFC phase in a Ti-5Ta-2Nb explosive clad. **Materials Characterization**, v. 116, p. 24–32, 2016.

PRZEKORA, A.; GINALSKA, G. In vitro evaluation of the risk of inflammatory response after chitosan/HA and chitosan /  $\beta$ -1,3-glucan /HA bone scaffold implantation. **Materials Science & Engineering C**, v. 61, p. 355–361, 2016.

RAK, Z. S.; WALTER, J. Porous titanium foil by tape casting technique. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1–3, p. 358–363, 2006.

REDANZ, P. Numerical modelling of cold compaction of metal powder. **International Journal of Mechanical Sciences**, 40(11), 1175–1189, 1998.

REMOR, M. A. Extração térmica assistida por plasma de ligantes orgânicos de componentes injetados. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

RODRIGUEZ-CONTRERAS, A.; PUNSET, M.; CALERO, J. A.; GIL, F. J.; RUPEREZ, E.; MANERO, J. M. Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, 76, 129–149, 2021.

RUPP, F.; GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; MARMUR, A.; BOYAN, B. D.; SCHWARTZ, Z.; GEIS-GERSTORFER, J. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. **Acta Biomaterialia**, 10(7), 2894–2906, 2014.

RUPP, F.; SCHEIDELER, L.; REHBEIN, D.; AXMANN, D.; GEIS-GERSTORFER, J. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. **Biomaterials**, 25(7-8), 1429–1438, 2004.

SALVO, C.; AGUILAR, C.; MEDINA, A.; BEJAR, L.; MANGALARAJA, R. Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling, **J. Alloys Compd.** 2017.

SAMIEE, A.; CASILLAS, G.; AHMED, M.; SAVVAKIN, D. G.; NASERI, R.; PERELOMA, E. Formation of deformation-induced products in a metastable-B titanium alloy during high temperature compression. **Metals**, v. 8, n. 2, p. 1–10, 2018.

SCHATT, W. **Sintervorgänge**. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1992.

SCHROEDER, R.; HAMMES, G.; BINDER, C.; KLEIN, A. N. Plasma Debinding and Sintering of Metal Injection Moulded 17-4PH stainless steel. **Materials Research**, v. 14, n. 4, p. 564–568, 2011.

SHARMA, M.; GUPTA, G. K.; DASGUPTA, R.; KUMAR, M.; KUMAR, P. Titanium Foams Processed Through Powder Metallurgy Route Using Lubricant Acrawax as Space Holder Material. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 71, p. 1933–1940, 2018.

SHBEH, M. M.; GOODALL, R.. Design of water debinding and dissolution stages of metal injection moulded porous Ti foam production. **Materials & Design**, 87, 295–302. 2015.

SHBEH, M.; ONER, E.; AL-RUBAYE, A.; GOODALL, R. Production and Digital Image Correlation Analysis of Titanium Foams with Different Pore Morphologies as a Bone-Substitute Material. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019.

SINGH, I. The architecture of cancellous bone. **Journal of anatomy**, v. 127, n. Pt 2, p. 305–10, 1978.

SINGH, P.; SINGH, I. B.; MONDAL, D. P. A comparative study on compressive deformation and corrosion behaviour of heat treated Ti4wt%Al foam of different porosity made of milled and unmilled powders. **Materials Science and Engineering: C**. 2019.

SIVLIN, D.; YAGSI, C.; CALISAN, G.; KELES, O. A Facile Technique to Produce Open Cell Titanium Foams. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 73, n. 1, p. 143–149, 2019.

SMEETS, R.; HENNINGSEN, A.; JUNG, O.; HEILAND, M.; HAMMACHER, C.; STEIN, J.M.; Definition, etiology, prevention and treatment of peri-implantitis: a review. **Head Face Med**, 10:34, 2014.

SONG, Y., XU, D.S., YANG, R., LI, D., WU, W.T., GUO, Z.X., et al. **Mater Sci Eng A**, v. 260: pp. 269–74., 1999.

STEINEMANN, S.G.; EULENBERGER J.; MAEUSLI P.A.; SCHROEDER, A. Adhesion of Bone to Titanium, **Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials**, p 409–414, 1986.

STENLUND, P., OMAR, O., BROHEDE, U., NORGREN, S., NORLINDH, B., JOHANSSON, A., PALMQUIST, A.. Bone response to a novel Ti–Ta–Nb–Zr alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 20, pp. 165–175, 2015.

SUNDGREN J.E.; BODO, P.; LINDSTROM, I. Auger Electron Spectroscopic Studies of the Interface between Human Tissue and Implants of Titanium and Stainless Steel, **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 110, pp. 9–20, 1986.

SURYANARAYANA C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. **Research**. 2019.

SZARANIEC, B.; KRZYSZTOF, P. Microstructural analysis of porosity-graded titanium sinters using microtomography. **Engineering of Biomaterials**, 2012.

TADDEI, E.B., et al., Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24(5): pp. 683-687. 2004.

TAN J., XU G., TAO X., CHEN F., CUI Y., ZHOU L., CALPHAD assessment of bioriented Ti–Zr–Sn system and experimental validation in Ti/Zr-rich alloys, **Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.** v. 67, pp. 101686, 2019.

TANIGUCHI, N.; FUJIBAYASHI, S.; TAKEMOTO, M.; SASAKI, K.; OTSUKI, B.; NAKAMURA, T.; MATSUSHITA, T.; KOKUBO, T.; MATSUDA, S. Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implants fabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 690–701, 2016.

TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. Biomaterials and Applications. **Foundations of Biomaterials Engineering**, pp. 199–287, 2019.

THAVANAYAGAM, G.; PICKERING, K. L.; SWAN, J. E.; CAO, P. Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding. **Powder Technology**, v. 269, p. 227–232, 2015.

THIAN, E. S.; LOH, N. H.; KHOR, K. A.; TOR, S. B. Effects of debinding parameters on powder injection molded Ti-6Al-4V/HA composite parts. **Advanced Powder Technology**, v. 12, n. 3, p. 361–370, 2001.

THIEME, M.; WIETERS, K. P.; BERGNER, F.; SCHARNWEBER, D.; WORCH, H.; NDOP, J.; KIM, T. J.; GRILL, W. Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 12, n. 3, p. 225–231, 2001.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Powder metallurgy**. Cambridge, UK: The Institute of Materials, v. 13, 1993.

TONG Y.X.; GUO B.; ZHENG Y.F.; CHUNG C.Y.; MA L.W. Effects of Sn and Zr on the microstructure and mechanical properties of Ti-Ta-based shape memory alloys, **J. Mater. Eng. Perform.** v. 20 pp. 762–766, 2011.

TORRES-SANCHEZ, C.; AL MUSHREF, F. R. A.; NORRITO, M.; YENDALL, K.; LIU, Y.; CONWAY, P. P. The effect of pore size and porosity on mechanical properties and biological response of porous titanium scaffolds. **Materials Science and Engineering: C**, 77, 219–228, 2017.

TUNCER, N.; BRAM, M.; LAPTEV, A.; BECK, T.; MOSER, A.; BUCHKREMER, H. P. Study of metal injection molding of highly porous titanium by physical modeling and direct experiments. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 7, p. 1352–1360, 2014.

United Orthopedic. *U2 Matrix Porous Stem*. 2017 [citado 2020 21/07/2020]; Disponível em: <http://www.uoc.com.tw/en/product.asp?cnum=8&pnum=45>.

VALVERDE B.; SANCY, M.; MARTÍNEZ, C.; BOTELLO, E.; PÍO, E.; AGUILAR, C.; Effect of Sn content on the passivity of Ti-Ta-Sn alloys, *Corrosion Science*, 211, 110887, 2023.

VASCONCELLOS, L. M. R.; LEITE, D. O.; OLIVEIRA, F. N. DE; CARVALHO, Y. R.; CAIRO, C. A. A. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits. **Braz Oral Res**, v. 24, n. 4, p. 399–405, 2010.

VIRDHIAN, S.; OSADA, T.; KANG, H. G.; TSUMORI, F.; MIURA, H. Evaluation and analysis of distortion of complex shaped Ti-6Al-4V compacts by metal injection molding process. **Key Engineering Materials**, v. 520, p. 187–194, 2012.

WANG X., XU S., ZHOU S., XU W., LEARY M., CHOONG P., QIAN M., BRANDT M., XIE Y.M., Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review, **Biomaterials**. v. 83, pp. 127–141, 2016.

WANG, C.; CHEN, H.; ZHU, X.; XIAO, Z.; ZHANG, K.; ZHANG, X. An improved polymeric sponge replication method for biomedical porous titanium scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 1192–1199, 2017.

WANG, X.; LI, Y.; XIONG, J.; HODGSON, P. D.; WEN, C. Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 9, p. 3616–3624, 2009.

WANG, X.; ZHANG, L.; GUO, Z.; JIANG, Y.; TAO, X.; LIU, L. Study of low-modulus biomedical  $\beta$  Ti–Nb–Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 62, 310–318, 2016.

WANG, Z.; WANG, C.; LI, C.; QIN, Y.; ZHONG, L.; CHEN, B.; LI, Z.; LIU, H.; CHANG, F.; WANG, J. Analysis of factors influencing bone ingrowth into three-dimensional printed porous metal scaffolds: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, n. May 2018, p. 271–285, 2017.

WAPNER K.L. Implications of Metallic Corrosion in Total Knee Arthroplasty **Clinic Orthopedic Relat Res**, v. 271, pp. 12–20, 1991.

WEN, C. E.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; HOSOKAWA, H.; MABUCHI, M. Novel titanium foam for bone tissue engineering. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 10, p. 2633–2639, 2002.

WEN, G., CAO, P., GABBITAS, B., ZHANG, D., EDMONDS, N. Development and Design of Binder Systems for Titanium Metal Injection Molding: An Overview. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 44(3), 1530–1547, 2012.

WILLIAMS, D.F. **Biomaterials** v.29, pp. 2941–53, 2008.

WILLIAMS, D.F. **Williams Dictionary of Biomaterials**. University Press, Liverpool, UK. 1999.

WU, H.C.; KUMAR, A.; WANG, J.; BI, X.F.; TOMÉ, C.N.; ZHANG, Z.; MAO, S.X. Rolling-Induced Face Centered Cubic Titanium in Hexagonal Close Packed Titanium at Room Temperature. **Sci. Rep.** v. 6, pp. 24370, 2016.

WU, S.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; LIU, C.; YANG, X. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 80, n. 1, p. 1–36, 2014.

WYATT, Z.; ANKEM, S. The effect of metastability on room temperature deformation behavior of  $\beta$  and  $\alpha + \beta$  titanium alloys. **Journal of Materials Science**, 45(18), 5022–5031, 2010.



- XIE, F. X.; HE, X. B.; CAO, S. L.; LU, X.; QU, X. H. Structural characterization and electrochemical behavior of a laser-sintered porous Ti–10Mo alloy. **Corrosion Science**, 67, 217–224, 2013.
- XIE, F.; HE, X.; CAO, S.; MEI, M.; QU, X. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 121–129, 2013.
- XIE, F.; HE, XUEMING; YU, J.; WU, M.; HE, XINBO; QU, X. Fabrication and characterization of porous Ti–4Mo alloy for biomedical applications. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 3, p. 783–790, 2016.
- XIONG, J.; LI, Y.; WANG, X.; HODGSON, P.; WEN, C. Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti–18Nb–4Sn alloy for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, 4(6), 1963–1968, 2008.
- XIONG, S.; QI, W.; HUANG, B.; WANG, M.; LI, Z.; LIANG, S. Size–Temperature Phase Diagram of Titanium Nanosolids. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, pp. 237–41, 2012.
- YASZEMSKI, M. J.; PAYNE, R. G.; HAYES, W. C.; LANGER, R.; MIKOS, A. G. Evolution of bone transplantation: Molecular, cellular and tissue strategies to engineer human bone. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 175–185, 1996.
- YU, C.; CAO, P.; JONES, M. I. Titanium powder sintering in a graphite furnace and mechanical properties of sintered parts. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 1–14, 2017.
- YU, P.; STEPHANI, G.; LUO, S. D.; GOEHLER, H.; QIAN, M. Microwave-assisted fabrication of titanium hollow spheres with tailored shell structures for various potential applications. **Materials Letters**, v. 86, p. 84–87, 2012.
- YU, Q.; KACHER, J.; GAMMER, C.; TRAYLOR, R.; SAMANTA, A.; YANG, Z.; MINOR, A. M. In situ TEM observation of CFC Ti formation at elevated temperatures. **Scripta Materialia**, v. 140, p. 9–12, 2017.
- ZHANG, Y.; FENG, L.; ZHANG, T.; XU, H.; LI, J. Heat treatment of additively manufactured Ti-6Al-4V alloy: Microstructure and electrochemical properties. **J. Alloys Compd.**, vol. 888, p. 161602, 2021.
- ZHANG, Z.; ORTIZ, O.; GOYAL, R.; KOHN, J. Biodegradable polymers. **Principles of Tissue Engineering**, fourth ed, pp. 441–473, 2014.
- ZHENG, J., CHEN, L., CHEN, D., SHAO, C., YI, M., & ZHANG, B. Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29(12), pp. 2534–2545, 2019.
- ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; FUKUI, H.; TODA, H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, n. 1–2, p. 28–36, 2005.