



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Vagner Kretiska Medeiros

Produção de espumas de titânio puro via compactação uniaxial, método *space holder* e sinterização assistida por plasma

Florianópolis

2023

Vagner Kretiska Medeiros

Produção de espumas de titânio puro via compactação uniaxial, método *space holder* e sinterização assistida por plasma

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Me. Francisco Cavilha Neto

Florianópolis

2023

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

Medeiros, Vagner Kretiska

Produção de espumas de titânio puro via compactação uniaxial, método space holder e sinterização assistida por plasma / Vagner Kretiska Medeiros ; orientador, Francisco Cavilha Neto, 2023.

73 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Titânio. 3. Sinterização Assistida por Plasma. 4. Metalurgia do Pó. 5. Porosidade. I. Neto, Francisco Cavilha. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Vagner Kretiska Medeiros

Produção de espumas de titânio puro via compactação uniaxial, método *space holder* e sinterização assistida por plasma

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela comissão examinadora, pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.



Coordenação do Curso

Banca Examinadora



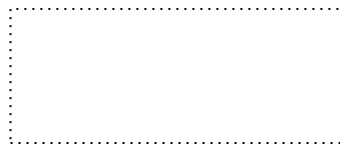
Me. Francisco Cavilha Neto

Orientador



Dr. Guilherme Oliveira Neves

Universidad del Bio-Bio



Me. Derek Manoel Luup Carvalho

Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por me dar sabedoria e me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da graduação e durante a realização deste trabalho.

À minha família, as palavras não podem expressar o quão grato sou a vocês. Aos meus pais Vilson e Neiva pela excelente educação e por sua presença e amor incondicional na minha vida, e por me permitir acesso as melhores oportunidades. Esta monografia é a prova de que os esforços deles pela minha educação não foram em vão e valeram a pena.

Aos meus irmãos Vanessa e Vitor pelo companheirismo nos momentos difíceis e apoio durante toda minha trajetória. À minha noiva Isabela, meu amor, que ao longo desses anos me deu não só apoio, amor e carinho, mas esteve presente nos meus melhores e piores momentos, se desdobrando em esforços para fazer minha vida mais leve.

À Universidade Federal de Santa Catarina, a todos os professores e colaboradores, à coordenação da graduação e de estágios envolvidos de forma direta e indiretamente na difusão do conhecimento na forma de um ensino gratuito e de qualidade.

Agradeço ao Laboratório de Materiais - LabMat e a todos seus professores, primeiramente, pela oportunidade de bolsa de iniciação científica, como também pela oportunidade de realizar este trabalho de conclusão em um laboratório referência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e por investir na formação acadêmica e profissional dos graduandos como um todo.

Ao meu Orientador e Mestre Francisco Cavilha Neto, pela confiança depositada, por me recrutar para o laboratório, pelos conhecimentos compartilhados e pela disponibilidade de sanar todas as dúvidas durante toda esta trajetória de desenvolvimento.

Aos meus amigos de curso Guilherme, Ricardo, Gabriel, Leonardo, Matheus, Eduardo, Giulia, João e Amanda que participaram e compartilharam toda a trajetória, provas, alegrias, tristezas e conquistas nesta etapa tão importante de nossas vidas.

À toda a equipe das diversas áreas de pesquisa do laboratório por todo o apoio, sem hesitar em ajudar quando necessário, em especial à Rebecca Conceição, Otávio da Silveira, Bárbara Moraes, Luiza Perin, Jéssica Barbosa, Francisco Alves e Bruno Borges.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização da minha graduação e pesquisa.

Obrigado a TODOS.

RESUMO

Nas últimas duas décadas, as espumas de titânio têm atraído um maior interesse da indústria biomédica e da comunidade acadêmica devido à sua excelente biocompatibilidade química e mecânica quando utilizadas como implantes biomiméticos. A estrutura porosa desempenha um papel importante na adesão óssea a um implante, permitindo o seu crescimento no componente. Além disso, os vazios reduzem o módulo de elasticidade, promovendo maior compatibilidade com o osso, evitando o fenômeno chamado de *stress shielding*. Porém, a produção de espumas de titânio via metalurgia do pó e compressão uniaxial apresenta desafios devido à dificuldade em alcançar uma distribuição uniforme, previsível e estável de porosidade que promova osteointegração, passagem de fluídos e redução do módulo elástico. Nesse sentido, o uso de metalurgia do pó com o uso de espaçadores surge como uma alternativa viável para introdução de porosidade. Este trabalho visa a sinterização de espumas de titânio com e sem adição de *space holders*, utilizando da metalurgia do pó (PM) assistida por um espaçador. Titânio puro foi usado como material de partida e sal (KCl) foi usado como *space holder*. A remoção de SH e a sinterização foram realizadas em etapa única em processo assistido por plasma chamado PADS (*Plasma Assisted Debinding and Sintering*). As amostras foram sinterizadas e analisadas a nível de macroestrutura, a fim de correlacionar a adição de porosidade com as propriedades mecânicas. A formação de poros, porosidade total, distribuição de poros, formação de fases e propriedades mecânicas foram examinadas por microtomografia de raios X, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), testes de compressão e emissão de ultrassom. Além disso, as espumas foram submetidas a testes de corrosão para estudo de biocompatibilidade. Essas análises foram correlacionadas a fim de validar a aplicação biomédica de espumas de titânio sinterizadas via PADS, e suas vantagens e desvantagens. As amostras com adição de 50% em volume de *space holders* apresentaram uma fração de volume de porosidade de 46-47%, com poros bem distribuídos e de morfologia semelhante às partículas do *space holder*. As espumas exibiram módulo de elasticidade de 16,36 GPa e resistência ao escoamento de 69,77 MPa, que demonstraram ser semelhantes às propriedades do osso cortical, sendo consideradas uma ótima escolha para substituição de tecidos duros. As amostras densas e porosas demonstraram passivação e elevada resistência a corrosão em fluido corporal simulado.

Palavras-chave: titânio; sinterização assistida por plasma; metalurgia do pó; porosidade; implantes;

ABSTRACT

In the last two decades, titanium foams have attracted greater interest from the biomedical industry and the academic community due to their excellent chemical and mechanical biocompatibility when used as biomimetic implants. The porous structure plays an important role in bone adhesion to an implant, allowing it to grow into the component. In addition, the voids reduce the modulus of elasticity, promoting greater compatibility with the bone, avoiding the phenomenon known as stress shielding. However, the production of titanium foams via powder metallurgy and uniaxial compression presents challenges due to the difficulty in achieving a uniform, predictable and stable porosity distribution that promotes osseointegration, fluid passage and elastic modulus reduction. In this sense, the use of powder metallurgy with the use of spacers appears as a viable alternative for introducing porosity. This work aims at the sintering of titanium foams with and without the addition of space holders, using powder metallurgy (PM) assisted by a spacer. Pure titanium was used as starting material and salt (KCl) was used as space holder. SH removal and sintering were performed in a single step in a plasma-assisted process called PADS (Plasma Assisted Debinding and Sintering). The samples were sintered and analyzed at the macrostructure level, in order to correlate the addition of porosity with the mechanical properties. Pore formation, total porosity, pore distribution, phase formation and mechanical properties were examined by X-ray microtomography, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), compression and emission of ultrasound. In addition, the foams were submitted to corrosion tests for the study of biocompatibility. These analyzes were correlated in order to validate the biomedical application of sintered titanium foams via PADS, and its advantages and disadvantages. The samples with the addition of 50% by volume of space holders showed a porosity volume fraction of 46-47%, with well-distributed pores and similar morphology to the space holder particles. The foams exhibited modulus of elasticity of 16.36 GPa and yield strength of 69.77 MPa, which proved to be similar to the properties of cortical bone, being considered an excellent choice for replacement of hard tissues. Dense and porous samples demonstrated passivation and high corrosion resistance in simulated body fluid.

Keywords: titanium; plasma-assisted debinding and sintering; powder metallurgy; porosity; implants;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fenômeno de Stress Shielding.....	15
Figura 2 - Formas cristalinas do titânio.....	22
Figura 3 - Diagrama de fases com influência de elementos de liga no Titânio.....	22
Figura 4 - Módulo elástico de ligas diversas.....	24
Figura 5 - (a) Implante dentário de titânio poroso produzido pela Zimmer Dental; (b) Haste de matriz porosa produzida pela United Orthopaedic Corporation.....	25
Figura 6 - Rota padrão de processamento via metalurgia do pó.	28
Figura 7 - Processo de produção de materiais porosos via space holder.....	29
Figura 8 - Aparelho de sinterização por plasma (a) Parte externa; (b) Parte interna.	34
Figura 9 - (a) Microestrutura do Ti CP; (b) Distribuição do diâmetro do pó de Ti CP;.....	35
Figura 10 - (a) Micrografia de MEV do space holder (KCl) adquirido para a pesquisa; (b) Distribuição granulométrica do pó de KCl.....	36
Figura 11 - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.....	37
Figura 12 - Misturadora tridimensional Alphie 3.....	38
Figura 13 - Setup utilizado no compressor manual.....	39
Figura 14 - Curva de sinterização das amostras com adição de space holders.	40
Figura 15 - (a) Pó de KCl com pós de Ti CP na superfície; (b) Superfície do pó de KCl.	46
Figura 16 - Densidade relativa em função da pressão de compactação.	47
Figura 17 - Amostras densas e porosas compactadas.....	48
Figura 18 - Micrografia do corte transversal da amostra densa (a) Análise da região central; (b) Análise da região de borda.	49
Figura 19 - Análise de difração de Raio-X da superfície da amostra Ti CP densa.	50
Figura 20 - (a) Seção transversal da amostra Ti densa sinterizada; (b) Espectro da região central; (c) Espectro da superfície.	51
Figura 21 - Microestrutura total de uma seção transversal da amostra de Ti porosa.	53
Figura 22 - (a) Análise da região central amostra Ti porosa; (b) Análise da região de borda amostra Ti porosa.	54
Figura 23 - (a) Superfície da amostra Ti porosa; (b) Pó de KCl utilizado como space holder; (c) Superfície da amostra Ti porosa, foco porosidade (aumento 500x).....	55
Figura 24 - (a) Análise de EDS da porosidade; (b) Espectro 5 análise de EDS; (c) Espectro 7 análise de EDS.....	56

Figura 25 - Microtomografia da amostra com adição de space holder.	58
Figura 26 - Distribuição do diâmetro dos poros da amostra porosa.....	59
Figura 27 - Distribuição de esfericidade dos poros da amostra Ti poroso.	59
Figura 28 - Fração de volume de porosidade através da espuma.	60
Figura 29 - Gráfico módulo elástico.....	61
Figura 30 - (a) Gráfico tensão-deformação amostra densa; (b) Gráfico tensão-deformação amostra densa 2;(c) Gráfico tensão-deformação amostra Ti porosa; (d) Gráfico tensão-deformação amostra Ti porosa 2;	62
Figura 31 - Curva de Polarização das amostras densa e porosa.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de biomateriais e suas funções.	19
Tabela 2 - Propriedades mecânicas selecionadas de barras de titânio para implantes.	23
Tabela 3 - Space holders utilizados na literatura e seus métodos padrão de remoção.	31
Tabela 4 - Distribuição da granulometria de Ti CP.	36
Tabela 5 - Distribuição da granulometria de KCl.	37
Tabela 6 - Parâmetros de mistura do Ti-CP com space holders.	38
Tabela 7 - Técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa.	41
Tabela 8 - Resultados Ensaio de Arquimedes.	57
Tabela 9 - Valores de Tensão Máxima.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CFC cúbica de face centrada

HC hexagonal compacta

CP *commercially pure*

SH *space holder*

MP metalurgia do pó

PADS *plasma-assisted debiding and sintering*

ASTM *American Society for Testing and Materials*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 BIOMATERIAIS.....	19
3.1.1 Titânio como Biomaterial.....	21
3.1.2 Espumas porosas à base de Titânio	25
3.2 METALURGIA DO PÓ	26
3.2.1 Produção de Materiais Porosos via método <i>Space Holder</i>	28
3.2.2 Space Holders	30
3.3 SINTERIZAÇÃO	32
3.3.1 Extração de ligante e sinterização assistida por Plasma (PADS)	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAIS.....	35
4.1.1 Titânio CP.....	35
4.1.2 Space Holder.....	36
4.2 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS	37
4.2.1 Mistura dos Pós	38
4.2.2 Compressão Uniaxial	39
4.2.3 Extração de ligante e sinterização assistida por plasma.....	39
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	41
4.3.1 Preparação Metalográfica	42
4.3.2 Microscopia Óptica	42

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.3.4 Difração de raios-X	43
4.3.5 Microtomografia de raios x	43
4.3.6 Ensaio de Densidade via princípio de Arquimedes.....	43
4.3.7 Emissão de ultrassom.....	44
4.3.8 Ensaio de Compressão	44
4.3.9 Ensaio de Corrosão	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 MISTURA E PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS	45
5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DENSAS.....	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POROSAS	52
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE.....	54
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	61
5.6 ENSAIO DE CORROSÃO.....	63
6 CONCLUSÃO.....	65
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
7 REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A indústria biomédica é um mercado que vem crescendo de forma exponencial ao longo dos anos. O mercado global de implantes ortopédicos está estimado em US \$47,8 bilhões em 2021, com previsão de crescimento para até US \$72,1 bilhões em 2030, segundo pesquisa realizada pela Precedence Research (“Orthopedic Implants Market Size, Trends, Growth, Report 2030”, [s.d.]).

A busca para desenvolver materiais com maior compatibilidade e melhorar os materiais já existentes são alguns dos objetivos da indústria biomédica. Através de pesquisa e desenvolvimento busca-se modificar as propriedades mecânicas dos materiais para que os valores sejam mais próximos às estruturas naturais do corpo. A criação de melhores ligas com materiais mais biocompatíveis e com menor toxicidade para o corpo humano é almejada a fim de reduzir o número de rejeições de próteses e/ou implantes metálicos/cerâmicos.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) estima-se que, até 2050, haverá um aumento significativo na população idosa em todo o mundo. Este grupo de pessoas apresenta maiores incidências de patologias ósseas devido a doenças relacionadas a densitometria óssea, tais como a osteoporose. Por esse motivo, os idosos apresentam maiores chances de fraturas, perda de densidade e outros transtornos, assim necessitando de cirurgias reparadoras, elevando a demanda por dispositivos médicos, incluindo implantes. (“Ageing”, [s.d.]

Os implantes são amplamente utilizados na indústria biomédica para substituir ou restaurar a função de partes do corpo que foram danificadas ou perdidas devido a lesões, doenças ou envelhecimento. Eles são projetados para se integrar naturalmente com os tecidos do corpo, para que possam funcionar de maneira semelhante aos tecidos originais. Em muitos casos, os implantes são permanentes e duram anos, muitas vezes décadas.

Algumas das principais preocupações com relação ao seu uso no corpo humano incluem a compatibilidade biológica dos materiais, a compatibilidade geométrica, o risco de infecção e rejeição, a resistência mecânica do dispositivo e sua durabilidade. Por isso, eles são frequentemente feitos de materiais biocompatíveis, como titânio e suas ligas, polímeros e cerâmicas (SZCZĘSNY et al., 2022).

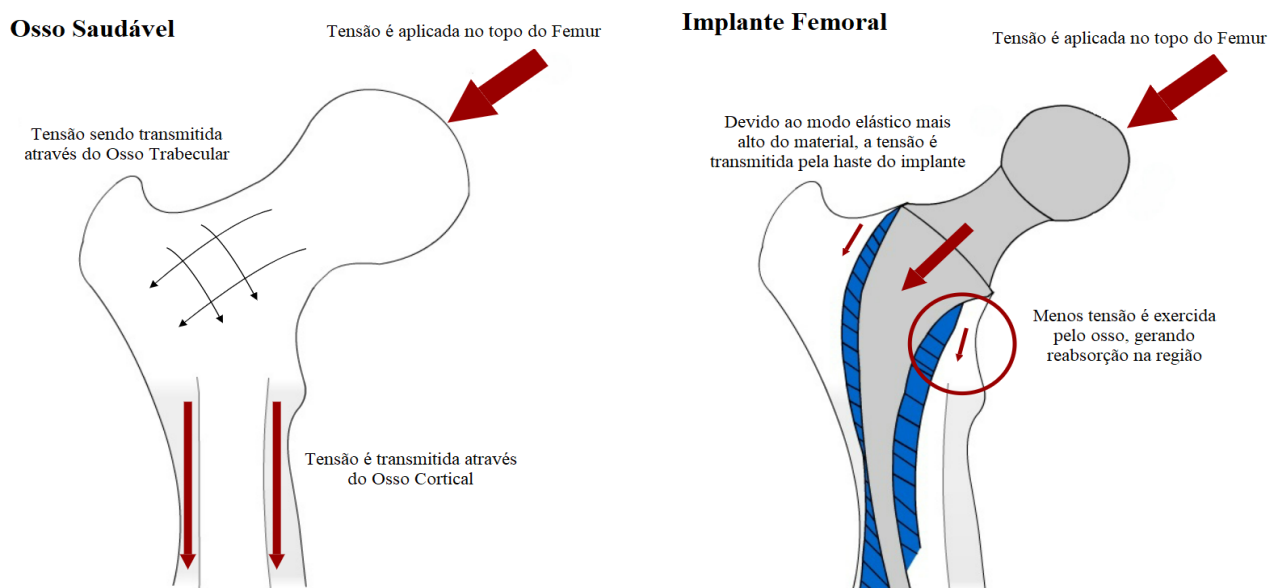
O titânio é um material biocompatível, que não causa reações alérgicas ou toxicidade no organismo humano, tornando-se uma escolha popular para implantes dentários, próteses

ortopédicas, cardiovasculares, entre outros (FAGE et al., 2016). O uso de implantes de titânio CP ou Ti-6Al-4V tem sido uma das principais soluções da medicina, apresentando bons resultados devido à sua resistência à corrosão e sua capacidade de se integrar com os ossos do corpo humano (DO PRADO et al., 2018). Sua combinação de resistência mecânica, compatibilidade química, relação força/peso e outras propriedades, fazem dele um excelente material biocompatível. Não sendo ferromagnético, e ficando translúcido em exames de raio-X, permite a seus portadores a realização de diversos procedimentos médicos, não impactando a qualidade de vida de seu portador (PRASAD et al., 2015).

O titânio é frequentemente referido como o material "padrão ouro" na fabricação de próteses ortopédicas e dentárias (Xi D, Wong L., 2021). Outra consideração importante é a capacidade do material de estimulação do crescimento ósseo. Algumas pesquisas sugerem que o titânio pode ser capaz de atender aos requisitos de materiais de implantação melhor do que outros materiais, como o aço inoxidável (LI et al., 2014).

Apesar da excelente biocompatibilidade do titânio, alguns desafios ainda precisam ser enfrentados. Um desses desafios é o fenômeno de *stress shielding* (Figura 1), que pode ocorrer quando o material absorve a carga mecânica que deveria ser transmitida para o osso circundante. Isso pode levar à reabsorção óssea e ao enfraquecimento do osso, o que pode eventualmente resultar em fraturas ou falha do implante (DO PRADO et al., 2018).

Figura 1- Fenômeno de *Stress Shielding*.



Fonte: Adaptado de (DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE; METALLURGY-UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, [s.d.]).

Para minimizar os efeitos do *stress shielding*, a porosidade controlada pode ser inserida nos implantes para reduzir a incompatibilidade do módulo elástico entre o osso (trabecular 4 GPa e cortical 30 GPa) (GIBSON, 1985) (NIINOMI, 2008) e o implante de titânio (110 GPa) (DE VASCONCELLOS et al., 2012) permitindo a osteointegração, definida como uma conexão estrutural e funcional entre a superfície do implante e a superfície de carga (LISTGARTEN et al., 1991).

Existem várias técnicas diferentes que podem ser usadas para criar porosidade em implantes de titânio, incluindo a metalurgia do pó, a tecnologia de deposição de plasma, a tecnologia de fusão a laser e a tecnologia de impressão 3D (FUJII et al., 2022). Cada técnica tem suas próprias vantagens e desvantagens, e a escolha da técnica de fabricação ideal dependerá das necessidades específicas do dispositivo médico em questão.

A metalurgia do pó é um processo comumente usada para criar implantes porosos, onde um pó metálico é misturado com um ou mais agentes de espaço temporário chamados "*space holders*" (LAPTEV et al., 2015), como sais (NaCl ou KCl) (TUNCER et al., 2014) ou polímeros (PMMA) (TAKANO et al., 2010). Após a mistura, os pós são compactados em formas pré-determinadas e, em seguida, sinterizadas para consolidar o pó e remover o agente de espaço temporário, deixando para trás a porosidade desejada.

A sinterização também pode afetar a biocompatibilidade dos implantes de titânio. É importante ressaltar que o processo de sinterização deve ser conduzido em uma atmosfera controlada, para evitar a contaminação do material e garantir a biocompatibilidade do implante. Durante essa etapa é feita a remoção do *space holder*, que pode ocorrer via decomposição térmica, gerando os poros (LAPTEV; BRAM, 2015).

Nesse processo, o pó de titânio pode ser colocado em um forno tubular ou assistido por plasma (SEEBER et al., 2008), onde é aquecido a altas temperaturas em uma atmosfera de gás, que pode ser inerte (argônio) ou reativo (hidrogênio). O resultado é um ambiente altamente controlado, permitindo a produção de implantes de titânio com uma variedade de tamanhos e formas, bem como diferentes níveis de porosidade (NIU et al., 2009), o que pode ser adaptado às necessidades específicas do paciente. Esses poros permitem que o osso cresça e se integre com o implante, melhorando a fixação do implante a curto prazo (CARPENTER et al., 2018). Além da porosidade, outro fator importante a se considerar na fabricação de implantes de titânio é a rugosidade da superfície. Superfícies rugosas podem ajudar a promover a adesão celular e estimular o crescimento ósseo (NOVAES JUNIOR et al., 2010).

Portanto o titânio é um material biomédico altamente valorizado que oferece muitas vantagens para a fabricação de dispositivos médicos. Em contrapartida, o fenômeno de *stress shielding* pode ser um problema em implantes de titânio de longo prazo, o que pode ser minimizado através da criação de porosidade no material. Com a escolha de uma técnica de fabricação ideal e otimizando a rugosidade da superfície, os pesquisadores podem maximizar a eficácia dos dispositivos de titânio e promover a qualidade de vida para seus pacientes.

Nesta pesquisa, a metalurgia do pó tradicional (compactação e sinterização) foi utilizada para produzir amostras densas e porosas para aplicações biomédicas. As amostras porosas foram produzidas através do método *space holder*, visando a obtenção de uma arquitetura porosa previsível no que se refere a fração de volume, distribuição, formato e tamanho dos poros. A sinterização foi realizada através do método assistido por plasma PADS (*plasma-assisted debinding and sintering*) o qual uma atmosfera de plasma, além de aquecimento assistido por resistores, é utilizada durante a sinterização. Esse método possibilita a extração de ligantes, sinterização e tratamentos termoquímicos em um único equipamento (KLEIN et al., 2013). As propriedades mecânicas, de superfície, estruturais e microestruturais das espumas foram caracterizadas e comparadas com as amostras densas. Por fim, os resultados foram interpretados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Esta pesquisa visa ampliar a base de conhecimento e linha de pesquisas produzidas pelo LabMat para a área de sinterização assistida por plasma de titânio puro sinterizando e investigando amostras de titânio densas e porosas produzidas via método *space holder* para implantações biomédicas em situações de substituição de estruturas ósseas. O objetivo final é a obtenção de espumas porosas de titânio puro com arquitetura porosa controlada sinterizadas via método PADS para aplicações biomédicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sinterizar amostras densas (sem *space holders*) e porosas (com *space holders*) de titânio puro e analisar sua porosidade (residual ou estimulada), as propriedades mecânicas em relação ao osso cortical e seu comportamento corrosivo.
- Produzir componentes de titânio puro porosos através da adição de *Space Holders*, com módulo elástico equivalente ao do osso cortical (< 30 GPa).
- Analisar a remoção do *space holder* através do método PADS e a arquitetura porosa resultante do método *space holder*, e validar a previsibilidade do método.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMATERIAIS

Os biomateriais são, segundo Chen e Thouas (2015), qualquer material biocompatível, natural ou artificial, que é usado para substituir ou auxiliar parte de um órgão ou tecido, estando em contato íntimo com ele. Com o avanço da tecnologia, o uso de biomateriais se tornou mais sofisticado e diversificado, aumentando a sua gama de funções, conforme podemos ver na Tabela 1.

Tabela 1- Exemplos de biomateriais e suas funções.

Função	Exemplos
Substituição de parte doente ou danificada	Articulação artificial do quadril, máquinas de hemodiálise
Auxiliar a cura	Suturas, chapas ósseas, parafusos
Melhorar Função	Marca-passo, lentes intraoculares
Corrigir função anormal	Marca-passo
Corrigir problema estético	Aumento das mamas, aumento maxilar
Auxiliar diagnósticos	Sondas e cateteres
Auxiliar tratamento	Cateteres e drenos

Fonte: (PARK; BRONZINO, 2002).

Os biomateriais são uma parte fundamental da medicina atual, possibilitando a melhoria da qualidade de vida dos pacientes e o aumento da expectativa de vida. Para serem considerados seguros e eficazes, os biomateriais devem atender a diversos requisitos, sendo os principais a biocompatibilidade e a resistência à corrosão (ELIAS et al., 2008). Os biomateriais devem ser projetados para ter uma resposta biológica adequada, minimizando o risco de rejeição ou inflamação, além de serem capazes de interagir com o tecido biológico sem causar reações adversas ou efeitos colaterais (ASRI et al., 2017).

De modo geral os biomateriais são classificados em diferentes categorias, dependendo de sua origem, estrutura e propriedades. Entre os principais tipos, destacam-se os biomateriais

metálicos, cerâmicos, poliméricos e compostos, sendo divididos em três gerações de biomateriais (YU et al., 2015).

Os biomateriais poliméricos, como o polietileno e o silicone, são utilizados em dispositivos médicos, como cateteres e stents cardíacos (“Biomaterials Market”, [s.d.]). Eles são relativamente fáceis de serem produzidos, tendo uma maior gama de formatos, com propriedades físicas e químicas apreciáveis, apesar de apresentarem uma menor biocompatibilidade (WANG et al., 2004). Por esse motivo, há uma tendência em substituir os implantes poliméricos não-degradáveis por materiais biodegradáveis (MABILLEAU et al., 2004).

Os biomateriais cerâmicos são principalmente utilizados em próteses dentárias e ortopédicas pois apresentam boa estabilidade dimensional, são resistentes ao desgaste e à compressão. Entretanto devido às suas estruturas cristalinas e ligações atômicas, são materiais duros e frágeis, apresentando pouca ou nenhuma deformação plástica, tornando-os suscetíveis a fraturas (CHEVALIER et al., 2009) (PUNJ et al., 2021). Materiais como a alumina, a zircônia e a hidroxiapatita são as cerâmicas comumente usadas para suportes estruturais corporais e para conexão com tecidos vizinhos, além de auxiliar no reparo de células danificadas (LY et al., 2022).

Os biomateriais metálicos, como titânio e aço inoxidável, são comumente usados como suportes de cargas, como em parafusos, placas e pinos de fixação, devido as suas melhores propriedades mecânicas em relação às cerâmicas e polímeros (REN; YANG, 2013). Entretanto, os biomateriais metálicos apresentam o fenômeno chamado de *stress shielding*, que aumenta as chances de soltura de implantes e o aumento da perda óssea local, em conjunto com a possibilidade de ocorrer a liberação de partículas metálicas ou de íons durante a corrosão ou desgaste do biomaterial metálico, podendo gerar problemas de toxicidade e alergias nos seus hospedeiros (WANG et al., 2022).

O último grupo de materiais, os biomateriais compósitos, são aqueles compostos por pelo menos dois constituintes, sendo uma matriz (geralmente com maior ductilidade), e uma segunda fase, geralmente conhecida como inclusão ou fase dispersa, o qual determina fortemente as propriedades finais destes materiais em função da sua geometria e distribuição (EGBO, 2021). Os materiais compósitos são utilizados como substitutos eficazes na área de reparação de tecidos, e na criação de matrizes com liberação de fármacos (SURESH BABU et al., 2023). Eles são projetados em diversas formas físicas, como por exemplo, fibras, nanofibras,

filmes e hidrogéis porosos, onde as propriedades das fibras e filmes podem ser ajustadas de acordo com a aplicação pretendida, controlando a fração de cada componente e os processos de montagem/seqüência das fibras/filmes (KOSTAG et al., 2021).

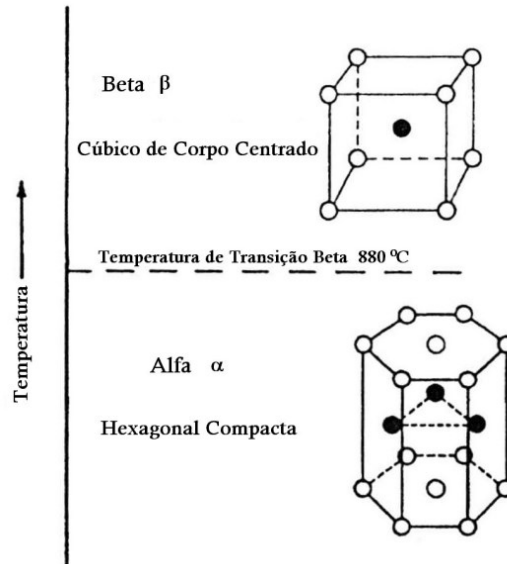
3.1.1 Titânio como Biomaterial

Dentre as ligas biomédicas metálicas, o titânio puro e as ligas de titânio biomédico são amplamente utilizadas em implantes médicos, como próteses ortopédicas, implantes dentários e dispositivos cardiovasculares, devido à sua já mencionada excelente biocompatibilidade, resistência mecânica e à corrosão, além de sua capacidade de osteointegração (ELIAS et al., 2008).

O titânio é um metal não tóxico que não causa reações adversas no corpo humano, o qual gera uma camada de óxido passiva e inerte, de alta resistência à corrosão (QUINN; ARMSTRONG, 1978), garantindo assim, uma alta longevidade dos implantes sem necessitar de manutenção ou substituição. A sua capacidade de se integrar com o tecido ósseo também é um fator importante na sua utilização como próteses ortopédicas, pois garante uma maior estabilidade e durabilidade dos implantes.

O titânio é um material isotrópico e se apresenta em duas formas cristalográficas estáveis que dependem da temperatura e da presença de elementos de liga. O formato hexagonal compacto (HC), chamado de fase alfa (α), é encontrado predominantemente a temperatura ambiente, já o formato cúbico de corpo centrado (CCC), também chamado de fase beta (β), é formado quando o titânio é aquecido acima de 880 °C ou com a adição de elementos de liga promotores de fase beta. Essas duas fases estáveis também podem ser encontradas combinadas (BRUNETTE et al., 2012) (Figura 2).

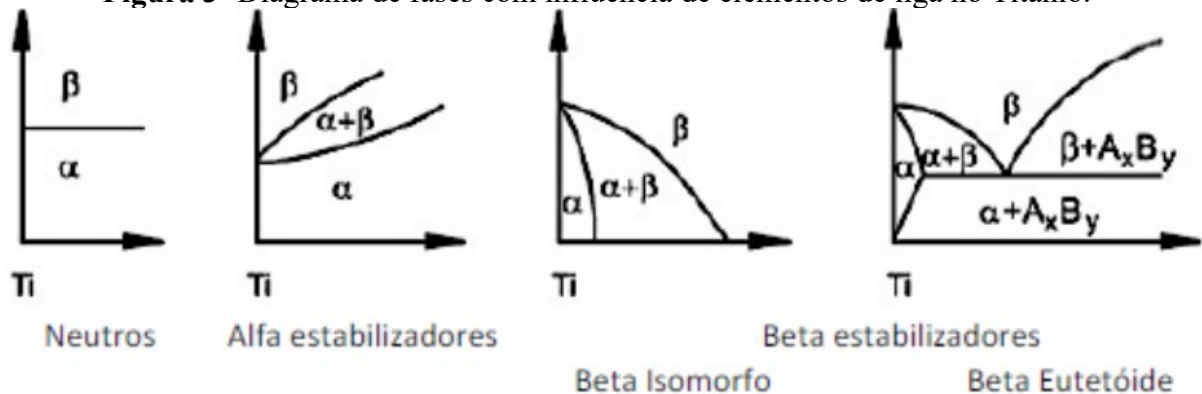
Figura 2 - Formas cristalinas do titânio.



Fonte: (FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C., 1993).

As ligas de titânio típicas para aplicações biomédicas são hoje em dia compostas por elementos de liga como alumínio, selênio, vanádio, molibdênio, tântalo e zircônio (NIINOMI, 2002). A adição desses elementos confere às ligas propriedades mecânicas e físicas específicas, como resistência à fadiga, ductilidade e tenacidade. Dentre os elementos de liga citados acima, temos os estabilizadores de fase α como Al, Sn e Zr, e os estabilizadores de fase β como Va, Mo e Nb (LÜTJERING; WILLIAMS, 2013). A Figura 3 mostra o efeito dos elementos de liga no diagrama de fases.

Figura 3- Diagrama de fases com influência de elementos de liga no Titânio.



Fonte: Adaptado de (LEYENS; PETERS, 2003).

A liga de titânio mais utilizada em implantes médicos é a Ti6Al4V, sendo uma liga α - β de composição 90% de titânio, 6% de alumínio e 4% de vanádio em peso. Essa liga apresenta uma excelente combinação de resistência mecânica, biocompatibilidade e osteointegração. Sendo usinada e moldada em diferentes formas e tamanhos, como placas, parafusos e implantes dentários (ELIAS et al., 2008). Porém, alguns autores relacionaram o uso do Al e do V nesta liga com problemas de saúde a longo prazo, como a doença de Alzheimer (NAG; BANERJEE; FRASER, 2005), dermatite, neuropatia e osteomalácia (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Nesse sentido, alguns pesquisadores como Aguilar et al. (2019), Khrunyk et al. (2021) e Aguilar et al. (2020) vem estudando novas ligas a base de titânio sem a presença desses elementos.

A American Society for Testing and Materials (ASTM) lista ligas de Ti especificadas para aplicações biomédicas, contendo 5 graus de especificação, onde os graus de 1 a 4 são de titânio não ligado (Ti-CP) e o último grau sendo a liga em questão, também chamada de Ti-64. A Tabela 2 resume as propriedades mecânicas do titânio de acordo com as normas ASTM F67-06 e F136 para barras, tarugos e forjados.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas selecionadas de barras de titânio para implantes.

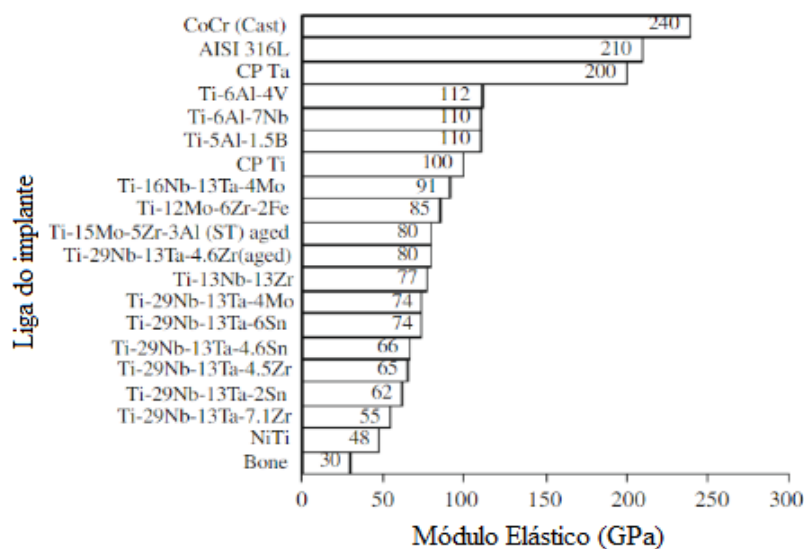
Material	Especificação	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (GPa)
Ti-CP	ASTM F67 Grau 1	240	24	103-107
-	ASTM F67 Grau 2	345	20	103-107
-	ASTM F67 Grau 3	450	18	103-107
-	ASTM F67 Grau 4	550	15	103-107
Ti6Al4V	ASTM F67 Grau 5	860	10	114-120

Fonte: ASTM F67-06 e ASTM F136

Através da Tabela 2, nota-se que o módulo de elasticidade do titânio puro e da liga de titânio encontram-se no intervalo de valores de 103-107 GPa, o que significa que estas ligas exibem uma grande capacidade de suportar cargas repetidas sem se deformar ou quebrar. Por outro lado, outras ligas metálicas, como a liga Co-Cr fundido (240 GPa) ou aço inoxidável 316 (210 GPa), exibem valores muito mais elevados de módulo elástico. A Figura 4 mostra o módulo elástico de outras ligas de Ti, comparando seus valores ao do osso cortical. Observa-se

que as ligas a base de Ti-Nb-Ta-Zn e Ti-Nb-Ta-Sn exibem valores mais próximos do módulo de elasticidade do osso humano, que está entre 4-30 GPa (GEETHA et al., 2009).

Figura 4 - Módulo elástico de ligas diversas.



Fonte: (GEETHA et al., 2009);

Outra característica importante das ligas de titânio é a sua alta relação entre resistência e peso, o que as torna ideais para aplicações médicas que requerem uma alta resistência mecânica sem adição de peso desnecessário. Exibindo valores de resistência à tração altos, variando de 500 a 1200 MPa dependendo da composição da liga, os implantes de titânio biomédico trazem vantagens em relação a outras ligas metálicas (KURODA et al., 1998). Todavia, devido aos altos valores de resistência e a diferença significativa do módulo elástico em relação aos das estruturas ósseas, parâmetros importantes na transferência de tensão mecânica dentro do corpo, o fenômeno de *stress shielding* pode atuar significativamente nas ligas de titânio biomédico (LONG; RACK, 1998). Além do problema do *stress shielding*, o Ti-CP exibe uma baixa resistência ao desgaste por uso, o que pode se tornar um problema para aplicações com elevada tensão e atrito, por isso ele é mais utilizado em formato de ligas metálicas (KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1996).

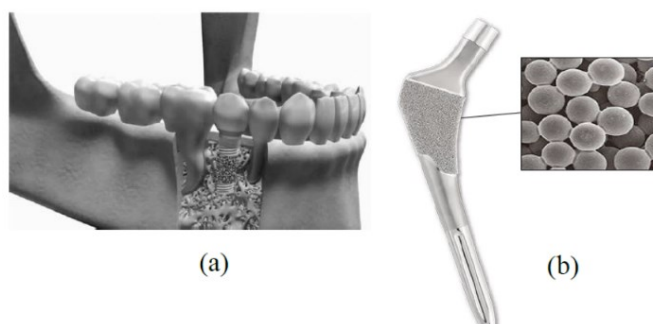
Por fim, outra característica importante para o uso do titânio como biomaterial, é a sua resistência à corrosão. O Ti-CP apresenta uma resistência à corrosão de 0,162 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em sua forma densa (MENINI et al., 2006). Os implantes médicos precisam ser capazes de resistir à corrosão causada pelos fluidos corporais, para garantir a durabilidade e a estabilidade dos

implantes médicos, que podem corroer os materiais e enfraquecer os implantes, causando sua soltura precoce ou inflamações locais devido a detritos provenientes do processo corrosivo.

3.1.2 Espumas porosas à base de Titânio

Existem diversas ligas de titânio sendo utilizadas no meio biomédico, as quais suas composições variam dependendo do local de aplicação e das propriedades mecânicas necessárias para exercer sua função. A Figura 5 mostra componentes porosos fabricados com titânio para diferentes aplicações no corpo humano.

Figura 5 - (a) Implante dentário de titânio poroso produzido pela Zimmer Dental; (b) Haste de matriz porosa produzida pela United Orthopaedic Corporation.



Adaptado de NOURI, A. (2016) e UNITED ORTHOPEDIC (2017).

As propriedades mecânicas das ligas de titânio são uma das principais razões pelas quais são utilizadas em dispositivos médicos, porém deve-se fazer um balanço entre suas propriedades mecânicas e seu comportamento biológico/corrosivo. Nesse sentido, as ligas à base de titânio as quais têm as propriedades influenciadas pela adição de porosidade são amplamente pesquisadas pela comunidade acadêmica. Essas ligas porosas sacrificam parte das propriedades mecânicas para que se tenha um aumento de biocompatibilidade devido ao aumento da superfície de contato entre implante metálico e osso, permitindo uma maior adesão de células ósseas, o crescimento intraósseo, além de reduzirem o módulo elástico global do implante (ZHENG et al., 2019).

Para a produção de materiais porosos de titânio como espumas para aplicações biomédicas, existem algumas rotas de produção como por exemplo, a pulverização por plasma

(HAHN; PALICH, 1970), a metalurgia do pó (OH et al., 2003), o uso de *space holders* (BRAM et al., 2000) e por meio de decomposição de agentes espumantes (BANHART, 2001).

Cada método apresenta características diferentes de distribuição de porosidades, obtendo-se a formação de porosidades abertas e fechadas, a distribuição aleatória da porosidade ou uma distribuição uniforme dentro da estrutura da espuma de titânio criada (RYAN; A PANDIT; APATSIDIS, 2006). Em conjunto com a formação das porosidades, cada método tem um valor alcançável de porosidade, com resultados variando de 20% até 97,5%, dependendo da escolha (BANHART, 2001).

Visando uma melhor compatibilidade e integração com o corpo humano, comumente realiza-se um tratamento a fim de gerar uma camada superficial de óxido de titânio (TiO₂). Com a criação dessa camada passiva de óxido, reduz-se a reação do titânio com os tecidos que circundam o implante, tornando-o inerte e integrável ao corpo humano. Tal camada de óxido é importante, pois será ela que estará na interface implante-tecido, e as propriedades químicas de ligação serão determinadas por esta camada (KASEMO, 1983).

3.2 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó (MP), por ser um processo de produção de peças a partir do uso de pós metálicos, possui um potencial de fabricação mais econômico em comparação com outros métodos, como forjamento e fundição. Isso ocorre devido a diversos fatores favoráveis, tais como menor custo de mão de obra, maior facilidade de aplicação, a menor necessidade de usinagem, causando menores perdas de material e menor consumo de energia (NIINOMI, 2002).

Um dos principais benefícios é o uso de temperaturas mais baixas do que o ponto de fusão do material, aliado a uma melhor utilização da matéria-prima. Além disso, a metalurgia do pó permite a produção de peças complexas diretamente em sua forma final, eliminando a necessidade de processamentos adicionais.

Em conjunto com estas características, existe a possibilidade de produção de materiais com porosidade e propriedades com melhor controle, permitindo a fabricação de peças com camadas superficiais ou completamente porosas já perto de sua forma final. De um ponto de vista teórico, a metalurgia do pó pode ser dividida conforme Figura 6, onde observa-se três etapas principais:

- Produção dos pós metálicos: etapa crítica na metalurgia do pó, onde se obtém os pós por diferentes métodos, como a atomização, moagem de alta energia, redução química e deposição física de vapor. Cada método tem suas próprias características em termos de tamanho de partícula, forma, distribuição de tamanho e pureza. Após a produção dos pós metálicos, eles são geralmente misturados para obter uma composição desejada.

- Compactação dos pós: os pós são compactados em matrizes ou moldes para formar uma peça pré-formada. A compactação pode ser realizada por diferentes técnicas, como a compactação uniaxial, isostática e por extrusão. Durante a compactação, os pós são submetidos a pressões elevadas, que os unem através de forças de aderência mecânica e deformação, resultando na formação de uma peça com a geometria desejada.

- Sinterização: envolve o aquecimento da peça compactada a uma temperatura abaixo do ponto de fusão dos materiais constituintes. Durante esse processo, ocorrem diversas transformações, como a difusão de átomos, a redução de porosidade e a consolidação das partículas metálicas, todas essas transformações são resultado da força motriz gerada pela redução da energia de superfície global do compactado. Essa etapa resulta na densificação da peça, promovendo a união entre as partículas e o desenvolvimento das propriedades mecânicas necessárias.

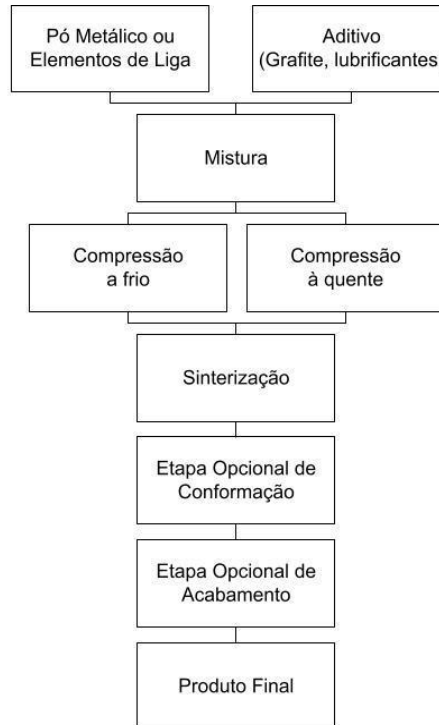
Geralmente, quando utilizado aditivos na mistura, a sua extração pode ser feita anteriormente ou durante a sinterização, sendo geralmente realizada por dissolução em solvente ou decomposição térmica. Para o caso dos pós de titânio, a sinterização utiliza a faixa de temperaturas entre 1200 °C a 1300 °C, em tempos variando de 1 a 3 horas, dependendo do tamanho e geometria dos pós utilizados e da porosidade esperada (LAPTEV et al., 2004).

Todas as etapas do processo da metalurgia do pó se somam para a obtenção da microestrutura e propriedades mecânicas desejadas. Para a produção de espumas porosas de titânio, o principal desafio da MP é balancear os níveis aceitáveis de elementos como oxigênio, carbono e hidrogênio na composição química final das espumas, para que consigam ser aceitas conforme a legislação.

Estudos recentes indicaram que a porosidade ideal de um implante para que se estimule eficientemente o crescimento ósseo está na faixa de 20 a 50% permitindo uma maior interação entre os ossos e o implante, além de promover a formação de tecido ósseo ao redor do implante, resultando em uma melhor integração e estabilidade a longo prazo. Portanto, ao produzir

espumas porosas de titânio, é crucial controlar a porosidade dentro desse intervalo para garantir a eficiência e a funcionalidade do implante (VASCONCELLOS et al., 2010).

Figura 6 - Rota padrão de processamento via metalurgia do pó.



Fonte: Adaptado de (ASM handbook vol. 7: Powder metal technologies and applications, 1998).

3.2.1 Produção de Materiais Porosos via método *Space Holder*

A produção de materiais porosos é uma área de grande interesse em diversos campos da ciência, da engenharia e da medicina, devido a suas características únicas. Os materiais porosos são aqueles que apresentam uma estrutura interna com vazios interconectados, que podem ser preenchidos com fluidos ou gases. Esses materiais possuem características como alta área superficial específica, baixa densidade, alta permeabilidade, alta relação área/volume e podem ser projetados para apresentar uma distribuição de porosidade com propriedades específicas de acordo com a aplicação desejada.

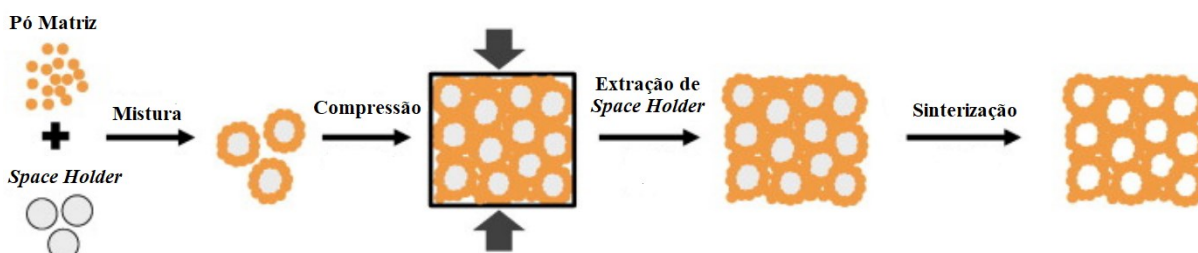
Existem várias técnicas de produção de materiais porosos, incluindo a síntese de aerogéis, espumas metálicas, membranas e materiais mesoporosos. Uma das técnicas mais utilizadas na produção de materiais porosos é a utilização de *space holders* (SH), que são

substâncias adicionadas à mistura precursora do material poroso para criar vazios na estrutura interna do material após a síntese (BANHART, 2001).

Com o uso de SH um controle da fração de volume, do tamanho e formato da porosidade é obtido, tornando-se um método muito vantajoso devido ao baixo custo e alto controle dimensional (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Na utilização de *space holders*, o material precursor (Ti-CP) e o *space holder* são misturados por vezes em solventes ou meios de reação, por vezes sem nenhum aditivo. As misturas que envolvem solventes são então submetidas a um processo de polimerização ou solidificação, que pode envolver diferentes técnicas, como a cristalização e a evaporação controlada do solvente. Durante o processo, os *space holders* são mantidos na mistura, a amostra então é comprimida/compactada em sua forma a verde.

Antes da sinterização os *space holders* são removidos do material, geralmente por meio de processos de calcinação, extração com solventes, sublimação ou decomposição térmica (JAIN et al., 2020). A remoção dos *space holders* deixa vazios na estrutura e deve ocorrer de forma controlada para evitar danos à estrutura do material. A Figura 7 ilustra o processo de produção de materiais porosos pelo método citado.

Figura 7 - Processo de produção de materiais porosos via space holder.



Fonte: Adaptado de (PARVANI; PANJEPOUR, 2013).

Uma das principais vantagens da utilização de *space holders* na produção de materiais porosos é a capacidade de controlar a geometria e o tamanho, bem como a distribuição da porosidade no material. Isso permite que os materiais porosos sejam projetados para atender às necessidades de diferentes aplicações. Por exemplo, a utilização para criação de uma estrutura hierárquica de poros com diferentes tamanhos e formatos, vantajoso para a separação de gases e líquidos (LI; ZHANG; ZHU, 2023).

As propriedades mecânicas das ligas de titânio poroso são influenciadas pelo tamanho, formato, distribuição e quantidade da porosidade controlada inserida no material (ZHENG et al., 2019), assim como pela composição da liga. A porosidade reduz a densidade e rigidez do

material, resultando em uma alta relação resistência/peso, e os *space holders* podem ser utilizados para melhorar a resistência mecânica do material poroso, aumentando a coesão entre as partículas do precursor, podendo ser particularmente útil na produção de materiais que precisam suportar pressões ou cargas mecânicas, como em sistemas de filtração e separação (BANHART, 2001).

A utilização de *space holders* para criar poros em uma escala nanométrica pode aumentar significativamente a área superficial do material, permitindo a produção de catalisadores mais ativos e eficientes e também promovendo melhor adesão mecânica de superfície com outras estruturas, pois a área superficial do material está diretamente relacionada com a atividade catalítica e com a adição de porosidade, há o incremento da área superficial do material (ANGELO et al., 2016).

3.2.2 Space Holders

Os *space holders* podem ser de vários tipos, incluindo partículas sólidas, líquidos, gases ou combinações desses materiais. Eles são escolhidos de acordo com a aplicação desejada do material poroso, bem como com as propriedades físicas e químicas do precursor e do espaço disponível para a síntese. Os *space holders* sólidos são os mais utilizados na produção de materiais porosos. Eles podem ser feitos de diferentes materiais, incluindo sílicas, sais, zeólitos, polímeros, entre outros. As partículas sólidas podem ter diferentes formatos, sendo esféricas, cilíndricas ou cúbicas, o que permite a produção de materiais porosos com diferentes formatos e tamanhos de poros.

Os *space holders* líquidos e gasosos são utilizados para produzir materiais porosos com poros em escalas nanométricas. Esses materiais podem apresentar alta área superficial específica e propriedades de transporte únicas, permitindo a sua utilização em diversas aplicações, como catalisadores e sistemas de separação de gases (LAPTEV et al., 2004).

Os SH devem ser de fácil remoção, resistentes à deformação, não apresentar toxicidade ao corpo humano e não podem reagir com o material precursor. As problemáticas ao se utilizar de *space holders* ocorrem principalmente na sua extração, onde existe a dificuldade em manter a geometria das porosidades abertas e em conjunto com o aumento do teor de oxigênio. O tamanho e o formato de partícula do SH têm efeito no volume e na geometria final do poro, visto que o poro será formado através da remoção desse material (TUNCER et al., 2014). Os

space holders comumente utilizados na produção de implantes com ligas de titânio encontrados na literatura são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- *Space holders* utilizados na literatura e seus métodos padrão de remoção.

Material	Método de Remoção	Referência
Cloreto de Sódio (NaCl)	Solução aquosa 60°C por 72h	Tuncer et al., 2014
Bicarbonato de Amônio (NH ₄ HCO ₃)	Remoção térmica 150 °C por 1h	Li et al., 2009
Carbamida (CO(NH ₂) ₂)	Remoção térmica 150 °C por 1h	Niu et al., 2009
Cloreto de Potássio (KCl)	Solução aquosa 60°C por 72h	Laptev et al., 2015
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Remoção térmica 200-450 °C por 2h	Engin, Aydemir e Gülsoy, 2011

Fonte: Autoria própria;

Engin, Aydemir e Gülsoy (2011) mostraram que o uso de polimetilmetacrilato (PMMA) como *space holder* acarretou um aumento significativo do teor de oxigênio, ficando acima do teor aceito definido pela ASTM. Niu et al. (2009) conseguiram alcançar espumas com até 75% em volume de porosidades com boas propriedades mecânicas utilizando carbamida (CO(NH₂)₂). Li et al. (2009) conseguiram chegar a 40% em volume de porosidade com o uso de bicarbonato de amônio (NH₄HCO₃), e alcançaram amostras com módulo elástico comparável à estrutura óssea.

Tuncer et al. (2014) testaram os sais mencionados na Tabela 3, e obtiveram bons resultados na criação de titânio poroso. Foram observadas vantagens no uso de cloreto de potássio (KCl) em relação ao cloreto de sódio (NaCl). Houve uma maior densificação das amostras, assim como uma facilidade de remoção, apresentando maior taxa de remoção e melhor escoabilidade durante a injeção dos pós.

Como pode-se observar, o uso de sais ou de materiais poliméricos para *space holders* é muito comum devido às baixas temperaturas de fusão destes materiais, pois sua extração pode ocorrer em temperaturas distantes da temperatura de fusão do titânio o que permite a formação da porosidade sem distorções na estrutura de titânio da espuma metálica. Laptev et al. (2015) observaram que as amostras com grande quantidade de SH colapsaram ao serem submetidas a

extração em água. Por isso, utilizaram um forno a vácuo e a extração foi realizada através da sublimação do KCl.

Os resultados apontaram contaminação da câmara de sinterização e da bomba de vácuo, contudo foram obtidas porosidades finais de 55 a 60% em peso, valor próximo ao recomendado para osteointegração. Além disso, foi observado uma vantagem adicional no uso do método, uma vez que os resultados evidenciaram uma sublimação satisfatória a temperatura de 750 °C com excelente estabilidade dimensional e economia de tempo.

3.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo térmico no qual as partículas de pó são aquecidas a uma temperatura próxima à sua temperatura de fusão, mas abaixo dela, para permitir a formação de ligações entre as partículas, geralmente sendo uma das etapas finais no processo de criação de espumas de titânio. Como resultado do aquecimento, o material irá alcançar uma microestrutura densa e uniforme, com propriedades mecânicas e físicas estáveis (GERMAN, 2001) (MOYA; BAUDÍN; MIRANZO, 2003).

O processo de sinterização envolve o aquecimento a temperatura abaixo do ponto de fusão, mas a temperaturas altas o suficiente que permitam a formação de ligações (*necks*) entre as partículas de pó e a difusão atômica, gerando uma densificação do material. O uso de altas temperaturas de sinterização resulta na esferoidização da porosidade e no crescimento dos grãos, que gera o fechamento das porosidades finas (LI; LI; LU, 2015).

Sendo um processo delicado, a produção de espumas de titânio por sinterização envolve vários parâmetros, como a qualidade do pó, a temperatura de sinterização, o tempo de sinterização, a taxa de aquecimento e a atmosfera utilizada durante o processo (NOR et al., 2013). A qualidade do pó é fundamental para a produção de espumas de titânio com boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, assim como a escolha do método de compactação, que tem efeito direto no grau de densificação alcançado após a sinterização.

A força e a forma de compressão (quente ou a frio), assim como o formato do SH influenciam a densificação adequada das paredes da espuma, podendo gerar uma sinterização desigual devido às diferenças no tamanho das partículas (TUNCER; BRAM; BUCHKREMER, 2012). Já a atmosfera influencia na composição química da espuma, sendo o titânio altamente reativo e com alta afinidade a N, C e O, a utilização de atmosfera inerte ou sob vácuo é um

requisito para a redução de contaminantes que possam afetar suas propriedades mecânicas ou biológicas (ARENSBURGER; PUGIN; FEDORCHENKO, 1968).

Por fim, a precisão dimensional das peças é outra questão importante a ser controlada em peças produzidas via sinterização, podendo ocorrer a mudança dimensional na parede dos poros, nos poros ou na peça como um todo (TUNCER et al., 2011). O encolhimento é relatado em diversos estudos, tendo como principais efeitos o tempo nos patamares e a temperatura do ciclo de sinterização, possuindo valores mais evidentes em temperaturas entre 1200 °C e 1300 °C para amostras de titânio (LAPTEV, 2004).

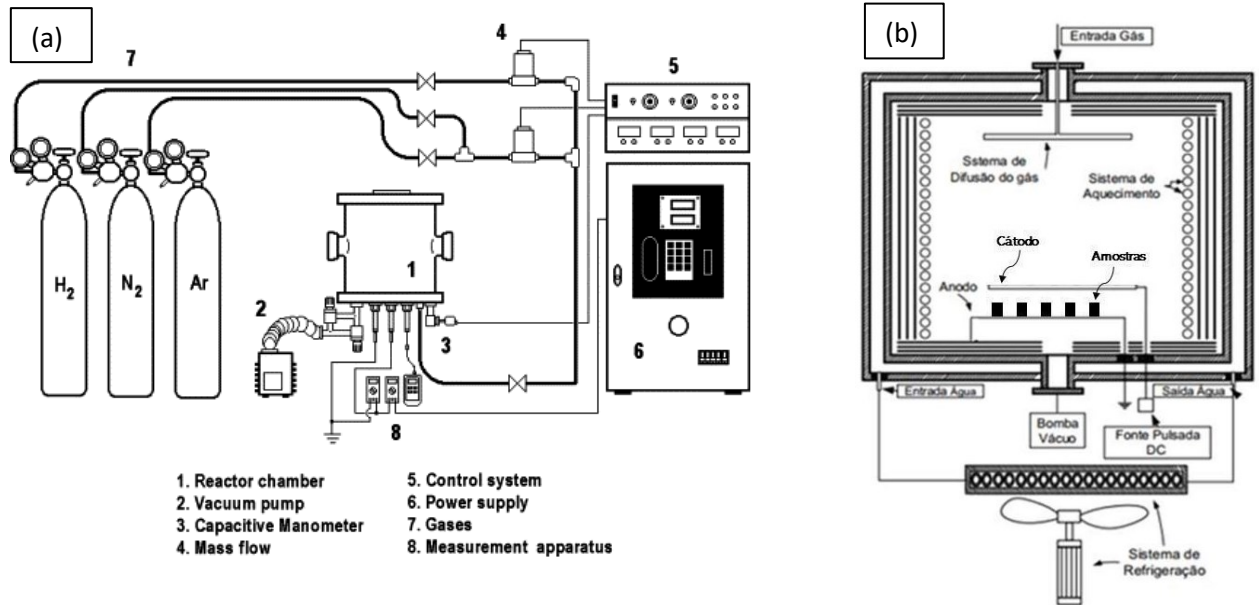
3.3.1 Extração de ligante e sinterização assistida por Plasma (PADS)

A sinterização e extração de ligante assistidas por plasma (PADS) é uma técnica que consiste no aquecimento das amostras por meio de uma descarga elétrica a pressões relativamente baixas (0.1 até 15 Torr) e sob atmosfera controlada para geração de plasma (PAVANATI et al., 2008). Esse processo, desenvolvido por Klein et. al., 2003, é uma técnica mais limpa e rápida de extração de ligantes e sinterização de materiais se comparado aos processos de sinterização e extração térmica ou dissolução dos ligantes convencionais (PMMA, parafina, polietilenoglicol (PEG), polietileno (PE)).

O funcionamento principal se baseia no bombardeamento de íons gerados pelo plasma para a amostra, onde por meio de radiação térmica haveria a transmissão de calor para as partículas de pó da amostra a verde. Este aquecimento local acelera a formação dos pescoços, levando a uma ativação da sinterização (MALISKA et al., 2003).

Durante o processo de queima, com o auxílio de uma mistura de gases ajustada por controladores de fluxo, ocorre a extração do ligante por meio da degradação térmica e por meio do arrasto mecânico do fluxo de ar. A Figura 8a-b esquematizam o reator de plasma PADS e a forma que são colocadas as amostras em seu interior.

Figura 8 - Aparelho de sinterização por plasma (a) Parte externa; (b) Parte interna.



Fonte: (PAVANATI et al., 2008);

Fonte: (LAMIM, 2016);

Por ser uma técnica realizada a baixas pressões, se vê necessário o uso de uma bomba de vácuo e de controlador de pressão, assim como controladores de fluxo de gases para manter uma atmosfera “limpa” durante o processo de sinterização e extração dos ligantes.

A sinterização e extração de ligantes assistido por plasma é comumente utilizada após a produção de peças por moldagem por injeção metálica (MIM), devido a redução do tempo de ciclo e por ser um processo mais limpo que a queima em fornos resistivos devido a decomposição térmica dos ligantes em gases de baixo peso, além da não produção de resíduos orgânicos depositados na superfície do reator (SCHROEDER et al., 2011).

A aplicação de técnicas baseadas em plasma para a produção de materiais biomédicos porosos segue a mesma ideia, buscando um processo mais limpo, devido à redução de contaminantes nos materiais que serão inseridos no corpo humano. Pesquisas recentes, indicaram que a sinterização e extração de ligantes assistida por plasma têm obtido resultados promissores na fabricação de peças com boa precisão dimensional e superfícies altamente porosas (DAUDT et al., 2018). Sendo assim, o PADS pode vir a se tornar um método excelente para a produção de espumas de titânio biomédico, pois ao diminuir a perda de forma gerada pela sinterização, peças de titânio com porosidade adequadas para implantes ósseos (em torno de 65% vol.) podem ser produzidas.

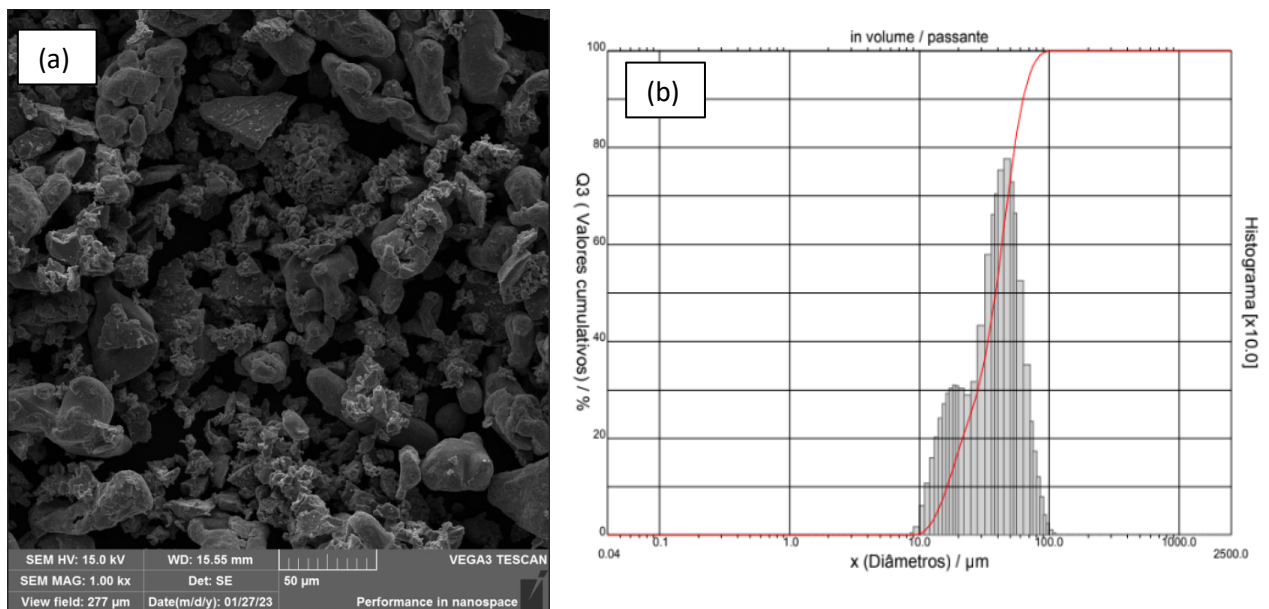
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Titânio CP

O pó de titânio comercialmente puro (CP) foi adquirido da empresa Alfa-Aesar, (Alemanha), e foi analisado via microscopia eletrônica de varredura e distribuição granulométrica. A Figura 9a traz imagens do pó obtidas via MEV e a Figura 9b apresenta a análise de distribuição granulométrica do pó. Nota-se que as partículas de Ti apresentam um formato irregular, o que pode ser interessante para uma maior resistência a verde do compactado devido a adesão mecânica.

Figura 9 - (a) Microestrutura do Ti CP; (b) Distribuição do diâmetro do pó de Ti CP;



Fonte: Autoria própria;

O gráfico da Figura 9b apresenta a distribuição de granulometria, análise realizada através do equipamento CILAS 1190 – Particle Size Analyser, com funcionamento na medição via laser do contraste do pó em solução aquosa. A Tabela 4 apresenta os dados de tamanho de partículas de Ti usado para fabricação das espumas de titânio. A distribuição mostra um tamanho médio de partícula de 39 μm, tamanho apreciável para processamento de compressão uniaxial.

Tabela 4 - Distribuição da granulometria de Ti CP.

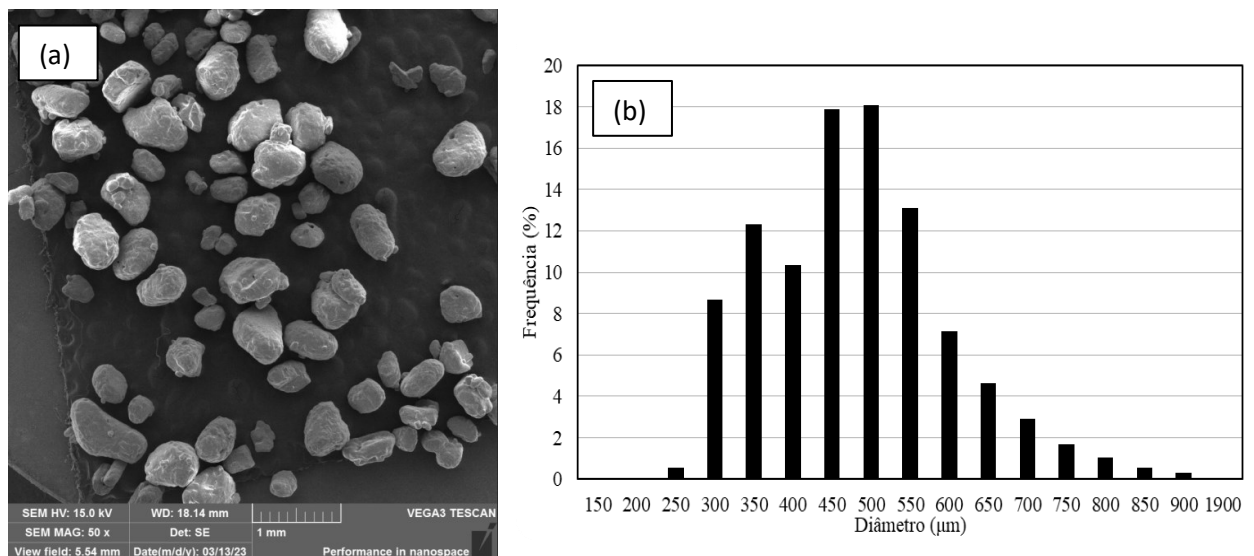
Powder	<D _{10%} (μm)	< D _{50%} (μm)	< D _{90%} (μm)	D _{avg} (μm)
CP-Ti	16.31	38.56	62.74	39.34

Fonte: Autoria própria;

4.1.2 Space Holder

Neste trabalho, cloreto de potássio (KCl) foi utilizado pela sua facilidade de remoção, sem necessidade de solventes químicos, e por sua boa resistência (TUNCER et al., 2014) além do seu valor comercial baixo. A Figura 10 mostra imagens de MEV do *space holder* adquirido.

Figura 10 - (a) Micrografia de MEV do space holder (KCl) adquirido para a pesquisa; (b) Distribuição granulométrica do pó de KCl.



Fonte: Autoria própria;

O pó foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemanha) e passado entre duas peneiras com abertura de 180 e 600 μm para a seleção das partículas. Nota-se, através da análise de granulometria da Figura 8b, que as partículas de KCl possuem formato elipsoidal e exibem distribuição granulométrica entre 200 e 850 μm, com uma frequência de população mais elevada entre 450 e 500 μm de diâmetro. Partículas maiores que 600 μm foram encontradas devido a morfologia do KCl, a qual apresenta um diâmetro maior e um menor, fazendo com que partículas com diâmetro maior superior a 600 μm passassem verticalmente

pela peneira. Dados complementares de tamanho de partícula estão apresentados na Tabela 5. Por fim, espera-se que a adição dessas partículas de KCl promova a criação de uma arquitetura porosa com as mesmas características morfológicas do SH.

Tabela 5 - Distribuição da granulometria de KCl.

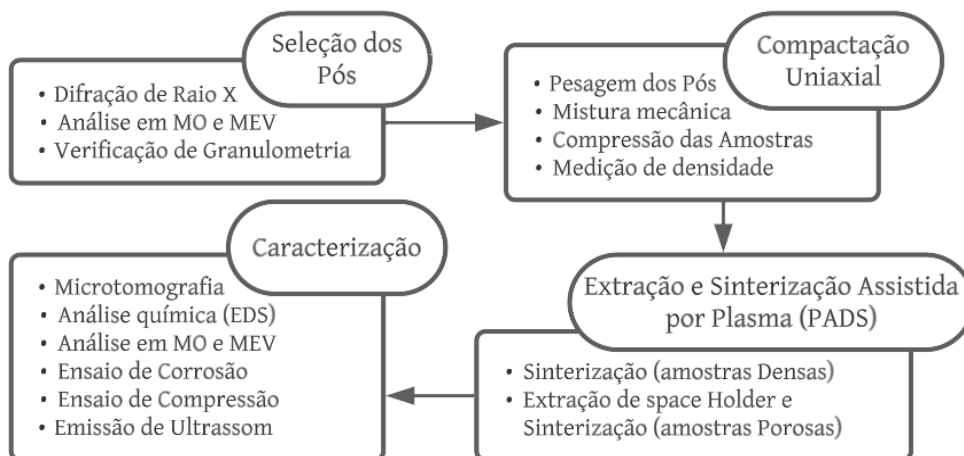
Powder	<D _{10%} (μm)	< D _{50%} (μm)	< D _{90%} (μm)	D _{avg} (μm)
KCl	260	454	611	476

Fonte: Autoria própria.

4.2 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

O fluxograma da Figura 11 mostra o procedimento experimental utilizado no trabalho, apresentando as etapas e suas principais atividades realizadas em cada passo. As etapas foram desenhadas visando a produção de amostras de titânio densas e porosas. As amostras densas foram produzidas em uma primeira etapa visando avaliar a integridade das amostras após a sinterização usando o método PADS. Em seguida, uma vez validada a sinterização das amostras densas, as amostras porosas foram produzidas e caracterizadas.

Figura 11 - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



Autor: Autoria própria.

4.2.1 Mistura dos Pós

Para as amostras sem adição de *space holders* foi utilizada uma quantidade de pó de 1,3 g de titânio CP, enquanto as amostras com adição seguiram a proporção da Tabela 6. Visando obter-se uma proporção exata entre Ti e KCl, os pós foram pesados em uma balança de precisão Mettler-Toledo (Suíça).

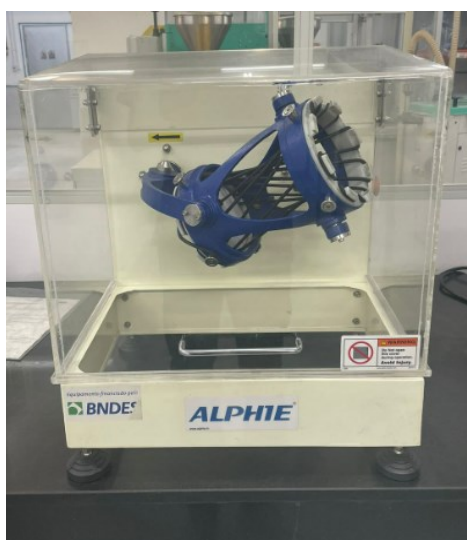
Tabela 6 - Parâmetros de mistura do Ti-CP com space holders.

	Massa	Volume	%Volume
Ti	0,80	0,18	0,50
KCl	0,35	0,18	0,50
Total	1,15	0,36	1,00

Fonte: Autoria própria;

Os parâmetros de mistura e tempo utilizados foram de 20 minutos de mistura para cada lado (rotação no sentido horário e no sentido anti-horário), a uma taxa de mistura de 80 rotações por minuto, totalizando 40 minutos de mistura por amostra. Para a etapa de mistura dos pós, foi utilizada a misturadora tridimensional Alphie 3 presente no LabMat (Figura 12). Para cada condição, foram produzidas 3 amostras para fins de repetibilidade estatística.

Figura 12 - Misturadora tridimensional Alphie 3.



Fonte: Autoria própria;

4.2.2 Compressão Uniaxial

A compressão das amostras foi realizada em um compressor uniaxial hidráulico manual com matriz flutuante presente no LabMat (Figura 13) com força de compressão máxima de 1100 MPa. Foi utilizada uma matriz de 9,9 mm de diâmetro, com a força sendo medida ao vivo por meio de medição eletrônica de célula de carga. As amostras foram comprimidas em avanço único da barra, durante o processo foi aplicado desmoldante nas paredes da matriz para evitar a adesão dos pós na matriz.

Figura 13 - Setup utilizado no compressor manual.



Fonte: Autoria própria;

Para a compressão foram realizados três movimentos até chegar na pressão de trabalho de 1100 MPa, sendo então cronometrado 10 minutos totais de compressão, e após a retirada da pressão, as amostras a verde foram separadas e numeradas conforme adição de *space holders*. A pressão de 1100 MPa foi utilizada visando a produção de espumas com baixa porosidade residual do processo de metalurgia do pó, dando ênfase na adição de porosidade através do método SH.

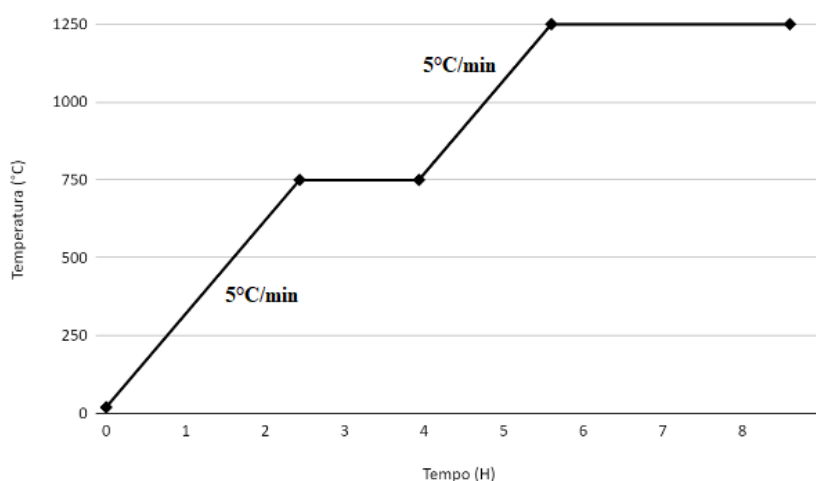
4.2.3 Extração de ligante e sinterização assistida por plasma

O ciclo de sinterização utilizado se baseia em duas curvas de aquecimento, diferenciando-se o ciclo para as amostras sem adição de *space holders* e outro ciclo para as

amostras com adição. Para as amostras com adição de *space holders* foi utilizada uma curva de aquecimento com dois patamares de sinterização, com taxa de aquecimento constante de 5 °C por minuto. A curva de sinterização tem o primeiro patamar estabelecido na temperatura de 750 °C com duração de uma hora para a retirada do *space holder*. O segundo patamar se deu na temperatura final do ciclo, de 1250 °C por três horas para a sinterização do titânio.

A curva de sinterização para as amostras sem adição de *space holders* foi de apenas um patamar, sendo a temperatura final de sinterização pelo mesmo tempo de aquecimento, e aquecendo a mesma taxa, apenas não existindo o patamar de retirada de aditivos. A Figura 14 apresenta a curva de sinterização utilizada nas amostras com adição de *space holders*.

Figura 14 - Curva de sinterização das amostras com adição de *space holders*.



Fonte: Autoria própria;

Durante o aquecimento, a etapa de extração do sal e o patamar de sinterização, foi utilizado uma atmosfera de 2% de hidrogênio e 98% do argônio, enquanto para a etapa de resfriamento do reator utilizou-se um fluxo de 100% de hidrogênio, todos a um fluxo total de 300 sccm. Essa mistura foi utilizada a fim de evitar a interação dos gases com o titânio. A tensão e o ciclo de trabalho foram mantidos em 400 V e 50% respectivamente, durante todo o ciclo. Devido a sinterização ser a etapa mais sensível do processo, é mandatório um elevado controle da temperatura, da pressão e do fluxo de entrada de gases durante toda a curva de sinterização, para que se tenha uma atmosfera constante, pura e sem contaminantes. Para isso, foi utilizado um controlador de vácuo e controlador de fluxo de gases Type 146C da empresa MKS e uma

fonte de alimentação DRUM 1507D da empresa Inergiae. Neste trabalho, o método PADS não foi analisado como parâmetro do processo. Os valores de tensão, ciclo de trabalho, bem como a atmosfera gasosa e o fluxo de gases foram retirados de trabalhos anteriores do grupo LabMat (BINDER, 2009; DAMIN, 2019). Sendo assim, este trabalhou visou analisar o resultado desse conjunto de parâmetros no material estudado.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas, avaliando a sua porosidade (propriedades físicas), suas propriedades mecânicas (módulo elástico), de superfície (microscopia eletrônica de varredura) e suas propriedades físico-químicas (fases presentes, composição química) de acordo com os procedimentos presentes na Tabela 7 e descritos abaixo.

Tabela 7 - Técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa.

Técnica de Caracterização	Equipamento	Disponibilidade	Objetivo
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	TESCAN Vega 3	LabMat	Avaliar os pós e as microestruturas.
Microscopia Ótica (MO)	Leica – DM 4000 M	LabMat	Inspecionar as macroestruturas.
Difração de Raios X (DRX)	Philips X’Pert	LabMat/RPM	Avaliar estruturas das amostras.
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	TESCAN Vega 3 (Oxford x-act)	LabMat	Avaliar qualitativamente a composição.
Emissão de Ultrassom	Olympus V106-RM e Olympus V154	Universidad Autónoma de Santiago	Medir o módulo elástico.
Teste de compressão	Zwick Roell Z030	RPM	Medir as propriedades em compressão da espuma.
Microtomografia de raios-X	X-Radia/Zeiss	LMPT	Avaliar arquitetura e porosidade.
Ensaio de corrosão	Potenciostato e Solução de Hank	LabMat	Avaliação de biocompatibilidade.

Fonte: Autoria própria.

4.3.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica prévia às análises de microscopia seguiu procedimento padrão, passando pelas lixas de granulometria maior e seguindo para as de menor granulometria. Foi realizado o lixamento com lixa d'água de carbeto de silício #80, #120, #220, #400, #600 e #1200 por cerca de 10 s em cada lixa.

No polimento foi utilizado solução de alumina de 1 μm e 0,3 μm , na proporção de 1:4 com água destilada. O pano foi umedecido com água destilada enquanto segurou-se a amostra, de preferência em orientação semelhante à posição inicial do lixamento. Ao fim do polimento, limpou-se a amostra em banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 5 minutos. Essa limpeza evita que partículas de abrasivo estejam presentes após o polimento.

4.3.2 Microscopia Óptica

Após a preparação metalográfica, as amostras foram levadas para o microscópio óptico Leica - DM 4000 M com câmera digital acoplada e software de imagens dedicado. Com o apoio do equipamento, foram capturadas imagens da secção transversal das amostras, as quais foram avaliadas a microestrutura, a porosidade aparente e foi verificada a continuidade e homogeneidade da superfície das amostras, verificando possíveis falhas de sinterização ou fases inesperadas provenientes de contaminações ou problemas no processo.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópio modelo Tescan Vega 3. A análise via MEV possibilitou a avaliação das características superficiais das amostras, como a presença de inclusões e a morfologia dos poros, utilizando sinais de elétron secundário. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS - Oxford x-act) foi utilizada para análise química da superfície de sinterização bem como para análises da remoção do *space holder*.

4.3.4 Difração de raios-X

Difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para analisar a superfície sinterizada visando analisar as fases presentes. Foi utilizada radiação Cu-K α (1,54 Å) em um difratômetro de geometria Philips X'Pert Bragg-Brentano, os padrões foram medidos na faixa angular entre 30 e 120°, usando geometria θ -2 θ e um monocromador de feixe difratado, e dados de referência de pico do banco de dados JCPDS (International Center for Diffraction Data) foram empregados.

4.3.5 Microtomografia de raios x

As análises de microtomografia de raios x foram realizadas utilizando o microtomógrafo de raios X, X-Radia/Zeiss modelo Versa XRM 500, obtendo-se o empilhamento de projeções bidimensionais das amostras, e sua reconstrução tridimensional por meio de algoritmo computacional. A microtomografia foi utilizada para investigar a morfologia, a distribuição e a quantificação da porosidade interna das espumas.

Seu funcionamento se baseia na emissão de raios-X através das amostras, com sua rotação em incrementos, gerando dados de densidade das regiões do corpo de prova. As projeções são capturadas por um detector e a partir dessas aquisições, com um posterior tratamento e análise, uma estrutura tridimensional é formada, permitindo visualizar parâmetros tanto do meio poroso como da estrutura metálica das espumas de titânio poroso.

4.3.6 Ensaio de Densidade via princípio de Arquimedes

O ensaio de densidade via princípio de Arquimedes é um método utilizado para determinar o volume e a densidade de um objeto, especialmente em sólidos irregulares, como espumas. Para realizar o ensaio, o objeto é imerso em um líquido de densidade conhecida, como água, e a diferença de peso entre o objeto no ar e imerso no líquido é medida. Essa diferença de peso é diretamente proporcional ao volume do objeto e, portanto, permite calcular sua densidade. Na pesquisa, a porcentagem de porosidade foi aferida segundo o teste padrão para pós metálicos ASTM 62-17, as amostras foram medidas e pesadas antes da imersão em água e seu aquecimento a 95°C por 5h. Após o resfriamento, as amostras foram impregnadas com a

água e pesadas, e a densidade foi calculada com base na diferença entre os pesos da amostra seca e impregnada.

4.3.7 Emissão de ultrassom

O módulo de elasticidade foi determinado usando a técnica de transmissão de pulso, sendo um ensaio não destrutivo que utiliza uma onda ultrassônica gerada em uma extremidade do corpo de prova e propagada através de sua estrutura. Ao se propagarem internamente no material, as ondas são refletidas em interfaces como trincas, vazios ou inclusões no material. Aferindo o tempo de percurso através do corpo de prova, foram obtidas a velocidade da onda longitudinal e a velocidade da onda transversal. O módulo de Young (E) e a razão de Poisson (ν) foram calculados usando o padrão ASTM D2845-8.

Neste estudo, um pulso elétrico compreendendo 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-33250A. 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 propagam através da amostra. Os sinais emitidos e recebidos foram digitalizados usando um osciloscópio Tektronix TDS-2012B controlado por um programa LabVIEW com sensibilidade de 1 ns.

4.3.8 Ensaio de Compressão

A resistência à compressão foi obtida através do ensaio de compressão, sendo um ensaio destrutivo. Uma amostra do material é colocada entre duas placas de carga, uma inferior fixa e outra superior móvel, com a utilização de um extensômetro para medição da deformação na parte elástica. Uma tensão é aplicada no sentido de comprimir o material, deformando até a eventual falha ou quebra do material. Para o ensaio, foi utilizado um avanço de 1 mm/min e tensão máxima de 569 MPa.

4.3.9 Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em um potenciostato Autolab PGSTAT302N sob corrente de 100 nA por cerca de 1h para aferir a corrente de circuito aberto, e 1 nA por outra hora para criação da curva de polarização. Ao expor as amostras a condições corrosivas simuladas, por meio de soluções que imitam o fluido biológico, sob condições controladas, será identificado se o material sofrerá corrosão excessiva no ambiente biológico, que poderia levar a problemas como a liberação de íons metálicos tóxicos ou a falha estrutural dos implantes.

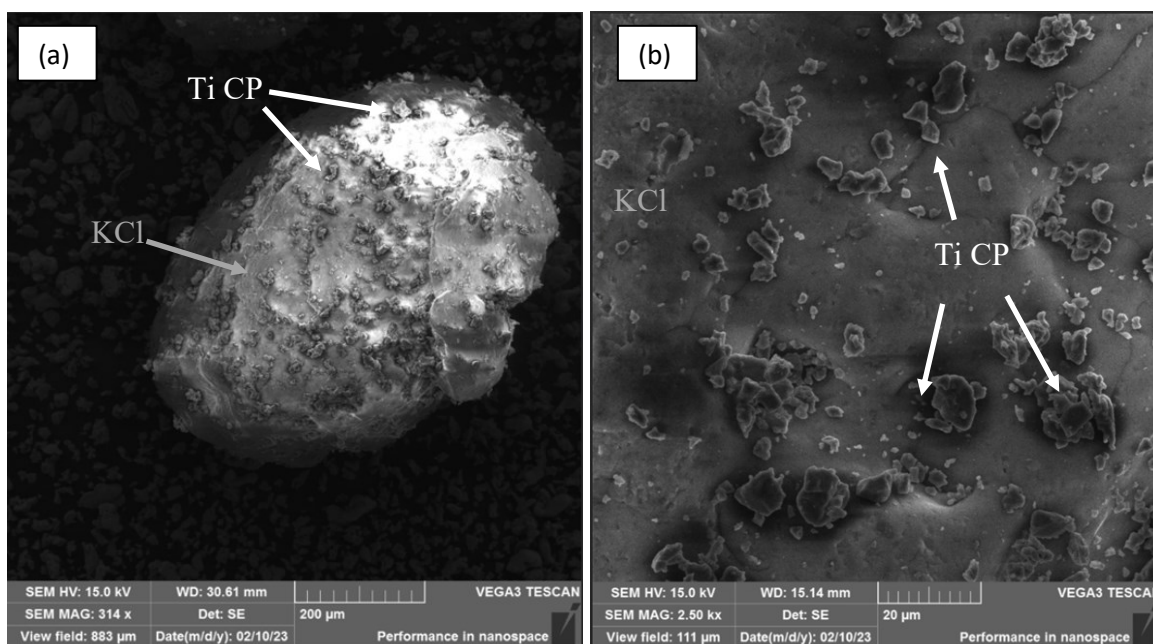
Para a execução do ensaio, as amostras serão emergidas em uma solução de sais minerais chamada Solução de Hank, comumente usada para simulação do ambiente corporal para teste em biomateriais. Serão medidas as alterações de corrente e verificados três variáveis: a impedância do material, o valor de circuito aberto e a sua polarização, tendo como elemento final do teste a passivação da camada superficial da espuma de titânio. Com base nos valores obtidos, será possível calcular como será o comportamento corrosivo do material. Vale lembrar que o comportamento do material será sensível à camada de óxido formada na superfície do material, sendo afetada pelo ph, tipo de fluido corrosivo, temperatura e tempo de ensaio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MISTURA E PREPARAÇÃO DOS COMPACTADOS

A Figura 15 mostra os resultados da mistura utilizada para as amostras com adição de *space holders*. Comparado com o pó de KCl, observa-se que o titânio apresenta uma granulometria 10x menor, os quais o KCl apresenta tamanho médio de 454 μm e o Ti CP valor de 38,56 μm . Nota-se também uma baixa adesão e uma distribuição heterogênea das partículas de Ti CP na superfície elíptica do KCl.

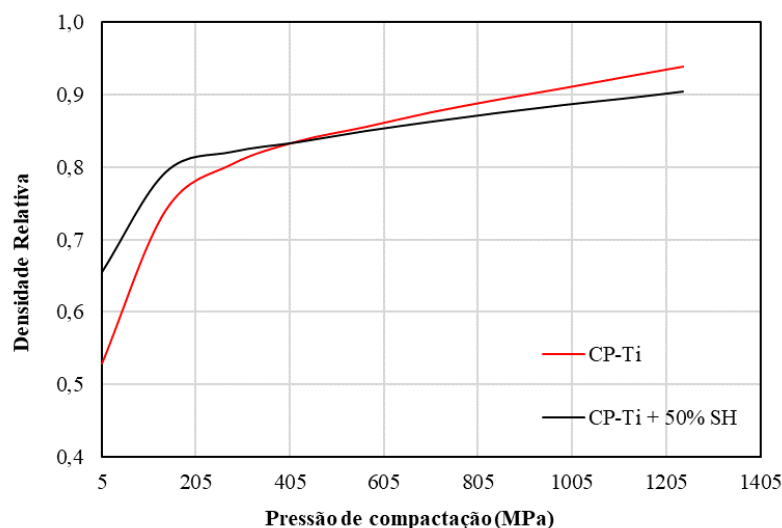
Figura 15 - (a) Pó de KCl com pós de Ti CP na superfície; (b) Superfície do pó de KCl.



Fonte: Autoria própria.

É importante analisar as características da matéria prima utilizada neste estudo e sua influência na porosidade final. Pós de grão fino são mais difíceis de compactar devido à sua maior área de superfície total, proporcionando o aumento do atrito entre as partículas e as paredes da matriz durante o rearranjo e absorção da energia de compactação. Entretanto, observou-se que o pó irregular de Ti CP utilizado neste trabalho foi facilmente deformado sob as pressões de compactação usadas na pesquisa. A Figura 16 mostra os resultados do teste de compressibilidade, executado em máquina de teste de pressão com tensão inicial de 5 MPa e taxa de avanço de 0,1 mm/s.

Figura 16 - Densidade relativa em função da pressão de compactação.



Fonte: Autoria própria;

Dois efeitos principais operam durante a compressibilidade dos pós metálicos, o primeiro é o rearranjo das partículas sob tensão e o segundo é a deformação plástica. Para as amostras de Ti CP observa-se que a densidade relativa do pó se inicia aproximadamente a 0,55. Após a aplicação de pressão até aproximadamente 200 MPa, o compactado se densifica rapidamente devido ao rearranjo do pó na matriz. Em seguida, a aplicação de pressão acarreta na deformação plástica das partículas até a densificação final de 0,92. Para a mistura com adição de *space holder*, nota-se uma densidade relativa inicial mais elevada que o Ti CP. Isso se deve a mistura entre as duas fases, o que pode ter levado ao rearranjo mais ordenado da mistura de partículas. Por outro lado, nota-se que a fase de densificação através de deformação plástica atingiu valores menores de densidade relativa. Isso pode ser atribuído à alta dureza do KCl, que reduz o estágio final de compressibilidade na deformação plástica da mistura.

Uma vez definida a pressão de compactação em 1100 MPa como sendo a mais adequada visando a produção de amostras com baixa porosidade residual, chegando a valores em torno de 0,9 de densidade relativa para ambas as configurações, as amostras compactadas atingiram as dimensões de 9,9 mm x 3,0 mm para a amostra densa, e 9,9 mm x 3,1 mm para a amostra porosa (Figura 17).

Figura 17 - Amostras densas e porosas compactadas.



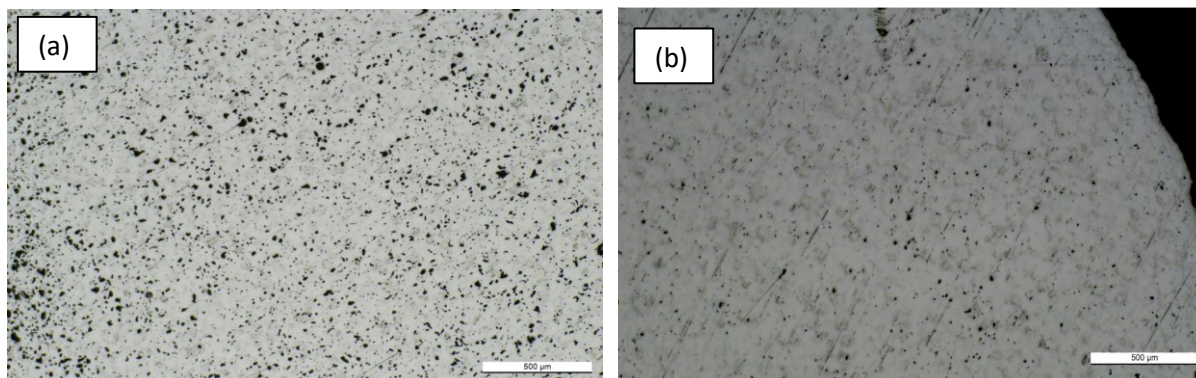
Fonte: Autoria própria.

É possível notar, através da Figura 17, que as amostras sem SH apresentam uma superfície homogênea, devido a sua composição única. Por outro lado, vê-se que as amostras porosas apresentam duas fases heterogeneamente dispostas em sua superfície, caracterizadas pela presença de Ti CP e KCl

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS DENSAS

A Figura 18a-b mostra imagens de microscopia óptica de cortes transversais da amostra Ti CP densa. Nota-se a formação de porosidade residual causada pela compactação a frio presente nas amostras sem adição de *space holder*. A porosidade presente provavelmente se originou devido ao processo incompleto de densificação característico de processamentos utilizando metalurgia do pó e medidos através do ensaio de compressibilidade, resultando em poros de tamanhos micrométricos (μm). Percebe-se que a região das bordas (Figura 18b) apresentou uma densificação maior que a região central das amostras, avisto que apresenta uma menor frequência de poros na região, fenômeno que pode ter origem no rearranjo e deformação plástica mais elevado nas bordas durante a etapa de compressão a frio. A análise de densidade utilizando o princípio de Arquimedes mostrou que as amostras de Ti CP densas apresentaram uma porosidade média aproximada de 7,8%, o que corrobora com os valores de densificação mostrados na Figura 16.

Figura 18 - Micrografia do corte transversal da amostra densa (a) Análise da região central; (b) Análise da região de borda.

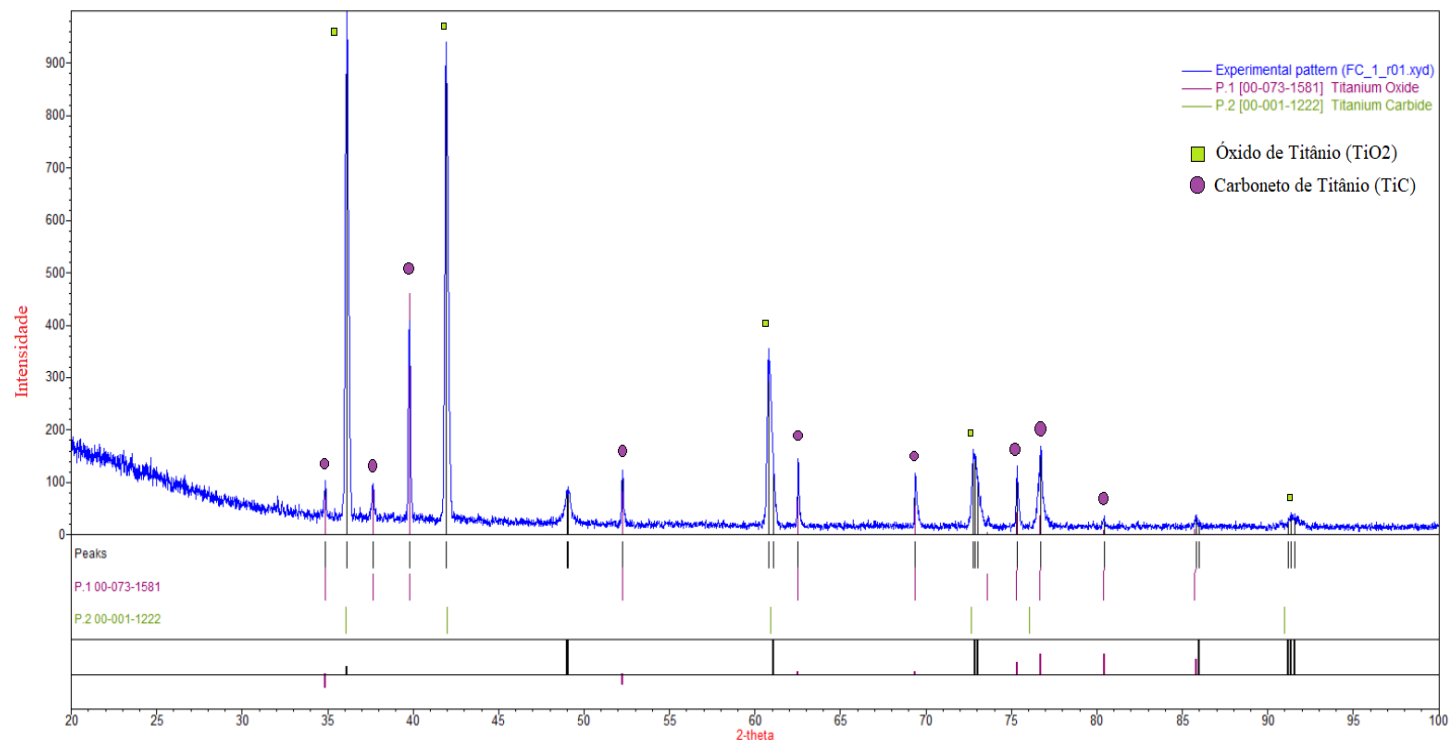


Fonte: Autoria própria;

Visando analisar a superfície sinterizada, as amostras densas foram caracterizadas via difração de Raio-X (DRX) para avaliação da estrutura cristalina e das fases presentes. Como não houve adição de elementos de liga, a fase alfa (α) é esperada para ambas as amostras (densas e porosas). Por meio da avaliação de DRX (Figura 19), observa-se que os picos de titânio se encontram na posição 36° e 42° confirmando a presença de estrutura cristalina do Ti CP caracterizada como hexagonal compacta (HC), estrutura característica da fase α .

Além disso, nota-se a presença de óxido de titânio (TiO_2) e carboneto de titânio (TiC), demonstrando que houve uma provável contaminação na câmara do reator durante o ciclo de sinterização, provavelmente oriundos de processos de extração de ligantes realizadas anteriormente as sinterizações realizadas no trabalho.

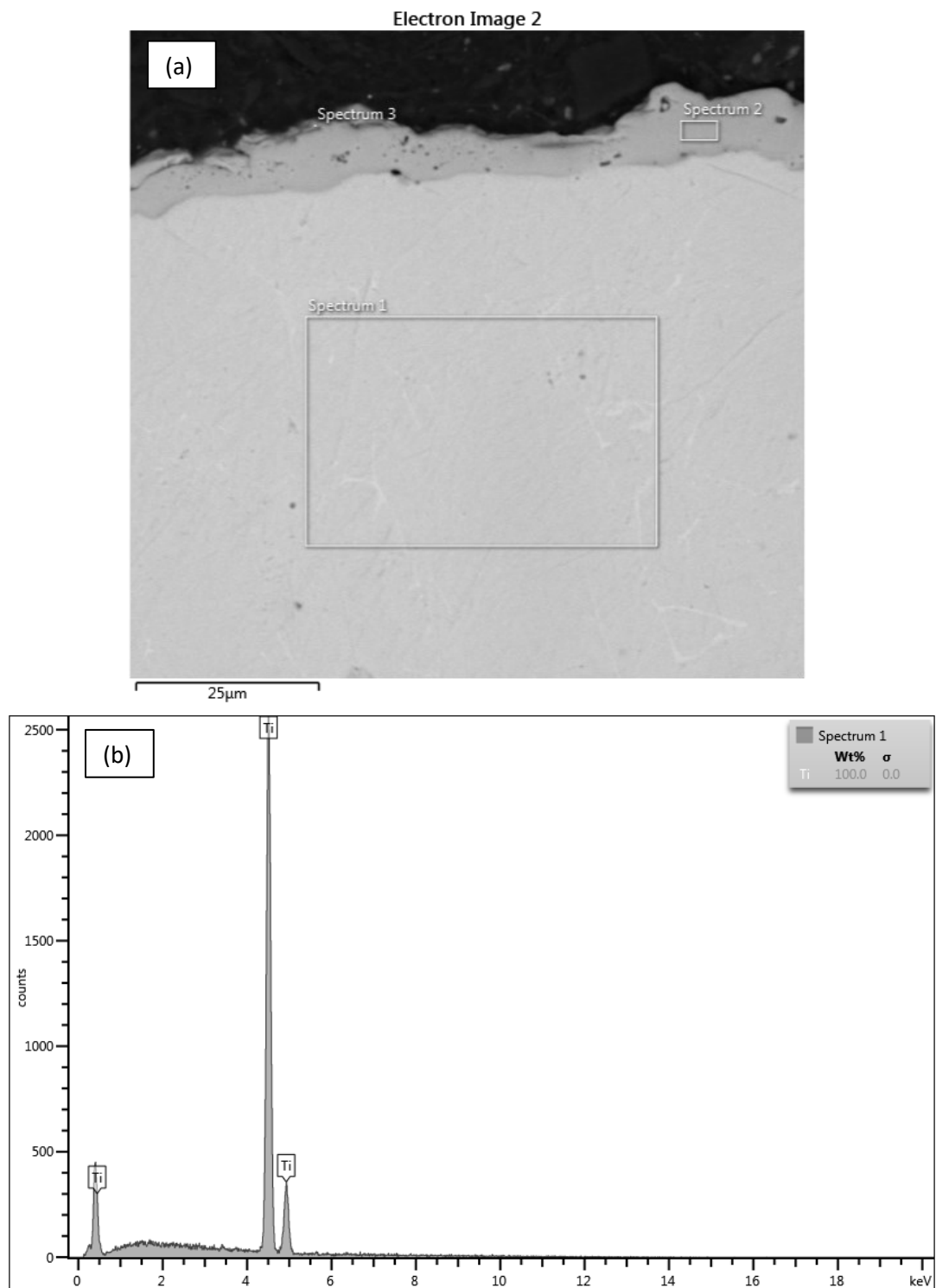
Figura 19 - Análise de difração de Raio-X da superfície da amostra Ti CP densa.

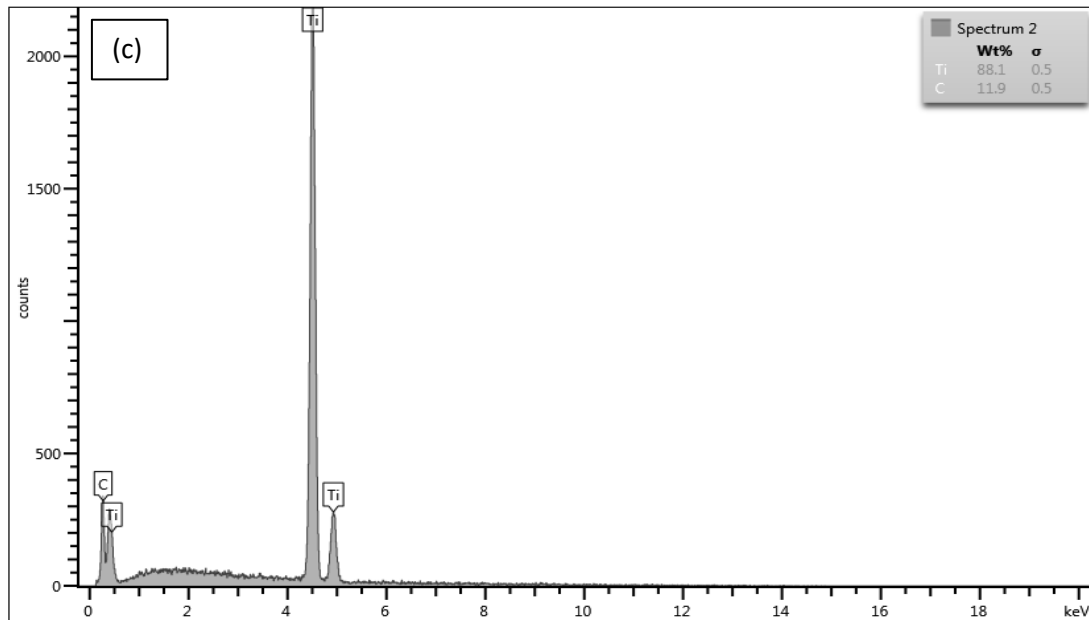


Fonte: Autoria própria;

Para caracterizar a magnitude da contaminação e a possível difusão dos elementos contaminantes, as amostras foram observadas via MEV e analisadas quimicamente de maneira qualitativa por EDS, como mostra a Figura 20.

Figura 20 - (a) Seção transversal da amostra Ti densa sinterizada; (b) Espectro da região central; (c) Espectro da superfície.





Fonte: Autoria própria;

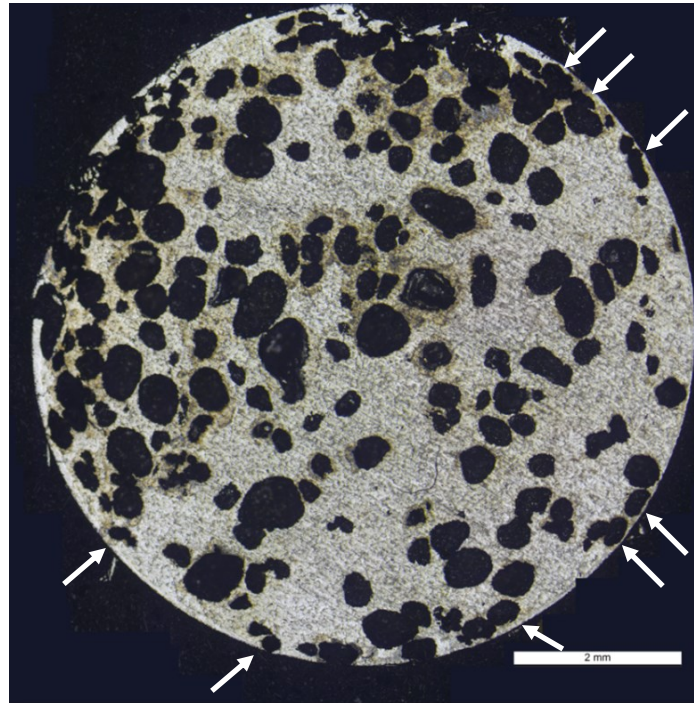
Com base nos resultados obtidos na caracterização química, pode-se confirmar a existência de duas fases na amostra densa, sendo a matriz composta por titânio α (Figura 18b), e uma camada superficial de carbeto de titânio com espessura aproximada de 5 μm (Figura 18c). Visando a aplicação biomédica, a formação da camada de carbeto é prejudicial, pois ela apresenta propriedades mecânicas superiores ao Ti CP, apresentando módulo de elasticidade de 450 GPa e resistência à tração 258 MPa (BAUCCIO, 1994), valores que tendem a agravar o fenômeno de *stress shielding* já presente ao se trabalhar com implantes metálicos, devido a maior discrepância no valor entre propriedades. Apesar da contaminação, notou-se que a região logo abaixo da camada de TiC não apresentou outros elementos, sugerindo que a camada contaminada não compromete a amostra, sendo possível a sua retirada através de uma simples remoção de superfície.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POROSAS

Após a validação do processamento e a análise das amostras densas, a Figura 21 mostra a seção transversal de uma amostra de Ti poroso sinterizado obtida via microscopia óptica. Nota-se que o método SH foi exitoso na introdução de porosidade na estrutura do Ti. Ao mesmo tempo, vê-se que a distribuição dos poros não foi homogênea, existindo regiões com maior aglomeração de porosidade, gerado devido a um provável acúmulo de SH durante a mistura ou

durante o preenchimento da matriz resultante da baixa adesão e distribuição do Ti sobre a partícula de KCl discutida na seção 5.1 e na Figura 16.

Figura 21 - Microestrutura total de uma seção transversal da amostra de Ti porosa.

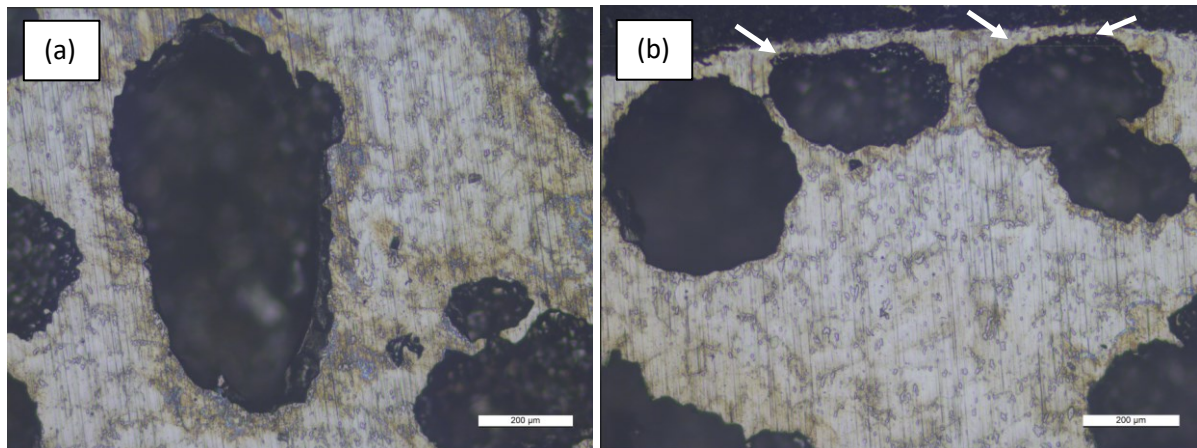


Fonte: Autoria própria;

Ao analisar a Figura 21 percebe-se que os poros estimulados próximos a superfície da amostra se encontram majoritariamente fechados, apresentando uma fina camada de titânio (setas indicativas na Figura 21). Servindo como uma parede protetora para a rede de poros evitando que a contaminação por carbono apresentada pelas amostras densas de titânio atinja uma maior profundidade na estrutura porosa estimulada.

A Figura 22 apresenta a análise da seção transversal das amostras porosas, com foco no formato da porosidade nas regiões de centro e de borda, avaliando a geometria dos poros. A Figura 22a mostra poros com um formato elipsóide bem evidenciado pela diferença entre os diâmetros vertical e horizontal, somado a profundidade do poro. A Figura 22b apresenta porosidades com mesmo formato, porém verifica-se um formato mais esférico no primeiro poro à esquerda, seu formato provavelmente se origina na etapa de compressão, com seu rearranjo movimentando e rotacionando o diâmetro maior da elipsóide, tornando-o a coordenada de profundidade no corte da seção transversal analisada. De forma semelhante a Figura 21, enxerga-se a fina camada de titânio na porosidade estimulada na Figura 22b.

Figura 22 - (a) Análise da região central amostra Ti porosa; (b) Análise da região de borda amostra Ti porosa.



Fonte: Autoria própria.

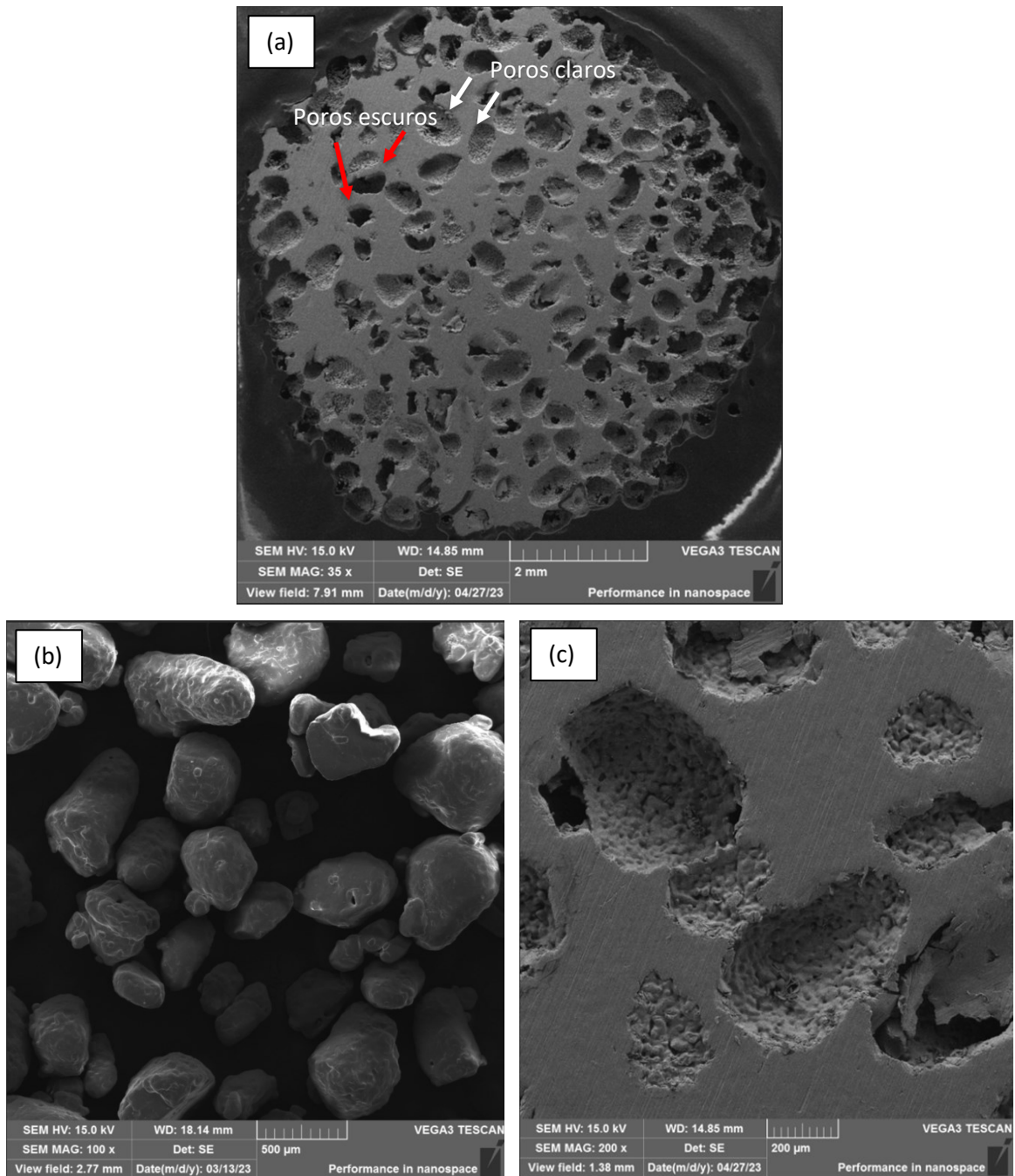
Além disso, a Figura 22 mostra imagens ampliadas da seção transversal da amostra Ti porosa. Diferentemente das amostras densas, as amostras porosas apresentaram dois tipos de porosidades, os micros (residuais do processo) e macroporos (estimulados pela adição de SH). Nota-se que os microporos são vistos em menor quantidade que nas amostras densas, o que não era esperado visto que a densificação foi menor para a mistura Ti + SH. Uma explicação pode ser que os macroporos tenham servido de sumidouros de microporos, fazendo com que os poros menores se difundissem em direção aos maiores devido ao alto calor durante a etapa de sinterização, o que pode ser benéfico para a espuma visto que a porosidade residual proveniente da metalurgia do pó não é tão bem controlável quanto a distribuição, formato e tamanho. Os macroporos exibiram formato elíptico semelhante ao KCl, confirmando a função do *space holder* de promover previsibilidade na formação da arquitetura porosa.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE

Ao analisar os resultados dos capítulos 5.2 e 5.3 pode-se verificar a formação de duas arquiteturas de amostra, cuja principal diferenciação foi a porosidade estimulada a partir da remoção de *space holders* durante a etapa de extração e sinterização assistida por plasma. Para uma melhor avaliação dessa porosidade estimulada, é necessário primeiramente verificar o processo de extração do *space holder*, pois o vazio gerado pela sublimação do KCl dará forma a porosidade.

A Figura 23a apresenta um corte transversal da amostra Ti porosa, e as Figura 23b e 23c mostram uma comparação entre a porosidade estimulada e o formato do pó de KCl utilizado como *space holder*.

Figura 23 - (a) Superfície da amostra Ti porosa; (b) Pó de KCl utilizado como *space holder*; (c) Superfície da amostra Ti porosa, foco porosidade (aumento 500x).

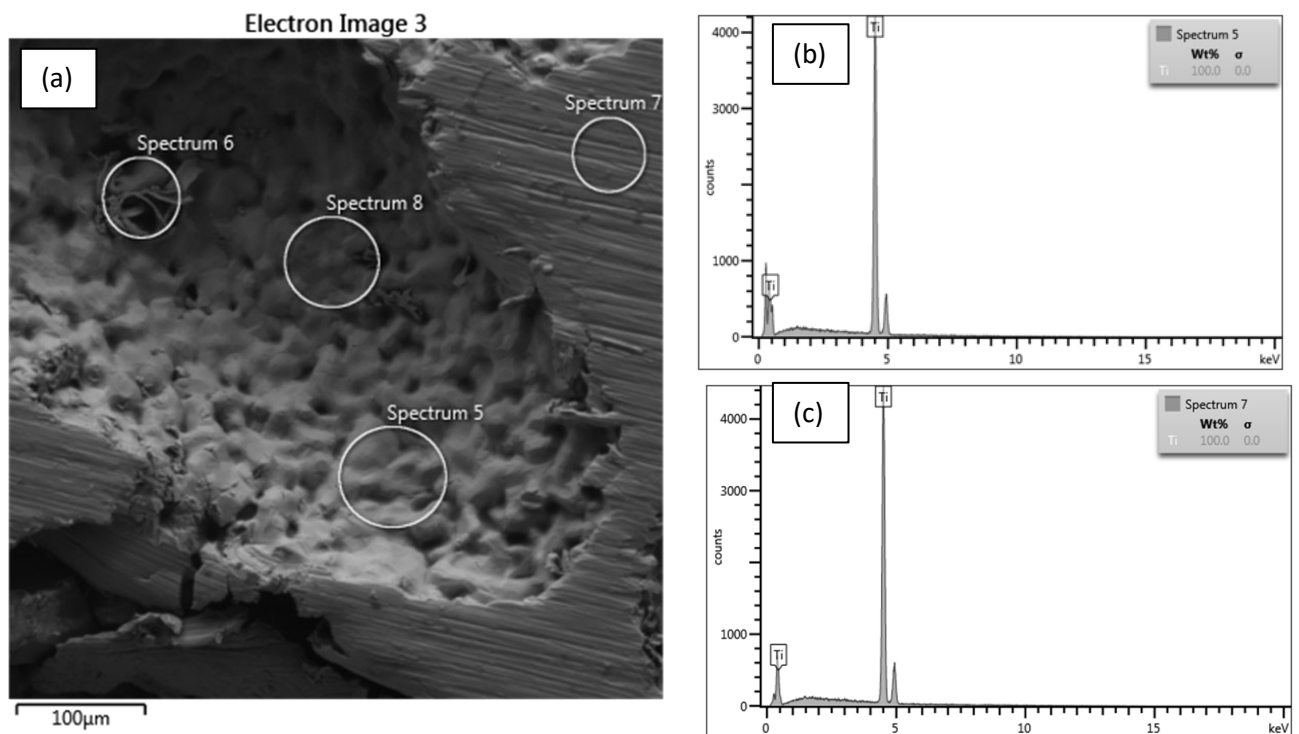


Fonte: Autoria própria.

Através da Figura 23a, nota-se que existem dois tipos de poros, claros e escuros. Os poros claros podem ser caracterizados por aqueles que não se comunicam com outros poros, enquanto acredita-se que os poros escuros são os comunicantes. Porém, análises de interconectividade dos poros não foi realizada nesse trabalho. Os poros comunicantes são interessantes do ponto de vista de osteointegração e estímulo de fluxo de fluídos corporais, pois estes possibilitam o trânsito de estruturas corporais por dentro do implante. Ao avaliar as Figuras 23b e 23c, observa-se que a geometria da partícula de KCl e da porosidade estimulada são semelhantes, os poros possuem formato elipsoidal e apresentam uma rugosidade interior que pode ser interessante a nível de osteointegração, facilitando a adesão óssea.

A Figura 24 mostra a análise da parede da porosidade estimulada, verificando a completa retirada do KCl. Ao utilizar o espectro 7 como referência (região da estrutura metálica sem contato com o *space holder*), e comparando-se ao espectro 5, nota-se que os picos presentes são semelhantes ao espectro referência, o que leva a crer a completa extração do SH, resultado que corrobora com trabalho de Laptev et al. (2015).

Figura 24 - (a) Análise de EDS da porosidade; (b) Espectro 5 análise de EDS; (c) Espectro 7 análise de EDS.



Fonte: Autoria própria.

Verificada a integridade da porosidade formada, se iniciou a quantificação e análise de distribuição dos poros na estrutura da espuma metálica. A tabela 8 mostra os resultados de quantificação de porosidade através do método de Arquimedes. Nota-se que as amostras porosas atingiram uma média de $46,95 \pm 0,18$ % em volume de porosidade.

Tabela 8 - Resultados Ensaio de Arquimedes.

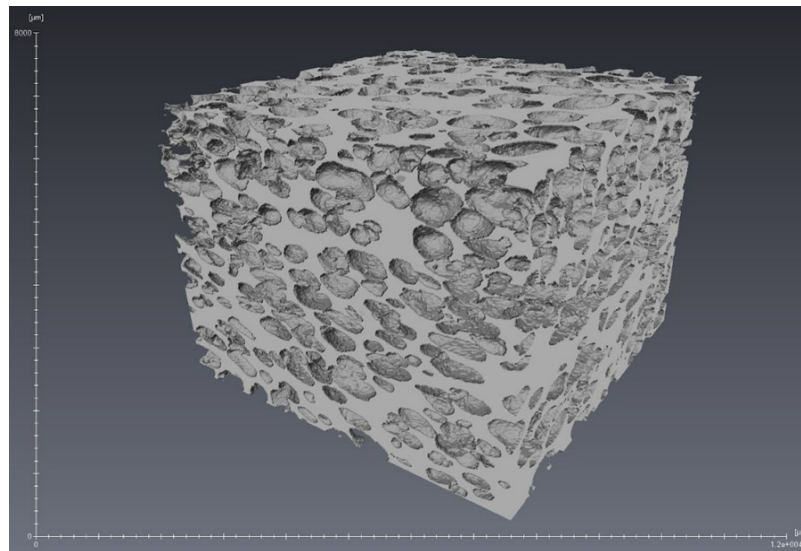
Amostra	Densidade (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)	Porosidade Real (%)
Ti Porosa 1	2,407	43,168	46,992
Ti Porosa 2	2,399	43,251	47,170
Ti Porosa 3	2,421	43,344	46,679

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados, observa-se que uma porosidade 3,05% menor que o esperado foi gerada. Tal valor abaixo do previsto pode ter origem no encolhimento volumétrico de 3% observado na amostra porosa durante a etapa de sinterização. Esse fenômeno ocorre durante a densificação do material, reduzindo a quantidade de micro e macroporos e assim gerando contração dimensional na amostra (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Apesar dessa diferença, notou-se um valor de porosidade muito próximo a quantidade de *space holder* em volume adicionado. Esse aspecto evidencia a previsibilidade do método quanto ao controle da fração volumétrica de poros das espumas.

Para corroborar com os resultados, foi gerada uma versão tridimensional da espuma de titânio porosa (Figura 25) por meio de microtomografia de raio X. É possível notar que a distribuição de poros replica aquela observada pelo corte transversal. Além disso, através da análise via software, foram aferidas a distribuição de diâmetro e esfericidade da porosidade estimulada pela extração do *space holder*. Essa análise utiliza fatias das amostras para realizar análises de imagem através de todo o corpo do material.

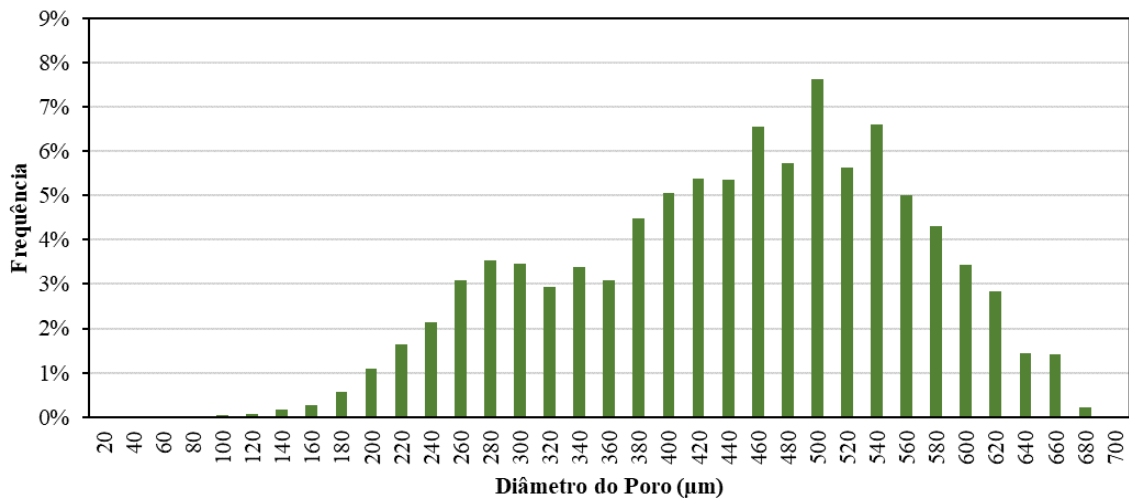
Figura 25 - Microtomografia da amostra com adição de space holder.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 26 mostra a distribuição de tamanho dos poros através de todo o corpo da espuma. A amostra apresentou uma distribuição de diâmetro de poros variando de 120 a 680 μm , sendo considerado o diâmetro do poro o maior valor obtido, ou seja, o diâmetro maior do elipsóide. Nessa análise, a microporosidade não é estimada, visto que a resolução do microtomógrafo utilizado foi de 10 μm . Por essa razão, a fração volumétrica de porosidade total da amostra medida pelo microtomógrafo não foi considerada neste estudo, mas sim a do método de Arquimedes. Ao verificar simultaneamente os valores da granulometria do KCl (Tabela 5), nota-se um arranjo semelhante à apresentada pela arquitetura porosa apontada pelo microtomógrafo. A espuma exibe uma distribuição bimodal de poros, com primeiro pico apresentando 3,5% de frequência e diâmetro médio de 280 μm e seu segundo pico com aproximadamente 8% de frequência e média de diâmetro 500 μm , com valores indo de encontro com a distribuição de diâmetro apresentado pela distribuição de KCl na Tabela 5. Os valores da Figura 26 confirmam a excelente capacidade do método *space holder* de produzir uma arquitetura porosa com morfologia de poros controlável e previsível.

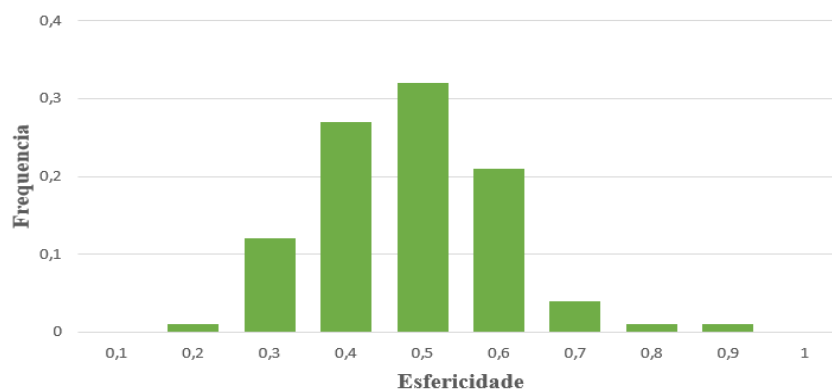
Figura 26 - Distribuição do diâmetro dos poros da amostra porosa.



Fonte: Autoria própria.

Seguindo a avaliação dos dados da microtomografia, ao avaliar a proporção entre a maior diagonal com a menor diagonal, o software calculou a proporção de esfericidade da porosidade, sendo 1,0 uma esfera com os dois valores de raio iguais. A Figura 27 apresenta a distribuição de esfericidade da porosidade estimulada, e observa-se uma maior concentração de valores na faixa de proporção 0,5 (acima de 30%), indicando um formato elipsóide, similar a geometria do KCl utilizado como *space holder*.

Figura 27 - Distribuição de esfericidade dos poros da amostra Ti poroso.



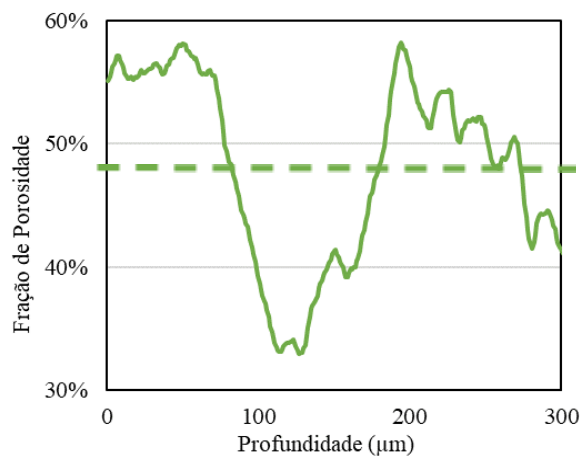
Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os resultados da distribuição da granulometria do KCl (Tabela 5) com os gráfico de distribuição de esfericidade dos poros (Figura 27), combinados com a comparação entre o formato do SH com a porosidade gerada na espuma de titânio (Figuras 23b-c) em

conjunto com a fração de volume de porosidade através da espuma (Figura 28), confirma-se que o formato e tamanho de porosidade é influenciado pela geometria e dimensão do *space holder* utilizado, resultado semelhante a Carreño-Morelli et al. (2014).

Como último dado da porosidade avaliado pela microtomografia, a Figura 28 mostra a distribuição da fração de volume de porosidade através da espuma. Nota-se que as amostras apresentaram uma maior fração (valores entre 50 e 60%) de porosidade nas regiões de superfícies (superior e inferior) em relação ao centro (valores entre 30 e 45%). Esse comportamento pode remeter a etapa de mistura e distribuição granulométrica de SH, favorecendo à concentração de KCl da superfície durante a etapa de compactação, causando o aumento de sua fração volumétrica e, conseqüentemente, da porosidade final da espuma nesta região. Essa característica revela uma tendência de distribuição da porosidade, manifestando um comportamento de superfície que pode influenciar na estrutura dos poros e nos valores de propriedades mecânicas finais da espuma de titânio. Do ponto de vista de adesão implante-osso, uma arquitetura porosa com maiores concentrações na superfície e menores concentrações no núcleo podem ser benéficas no que se refere a adesão óssea e sustentação elástica dos implantes.

Figura 28 - Fração de volume de porosidade através da espuma.

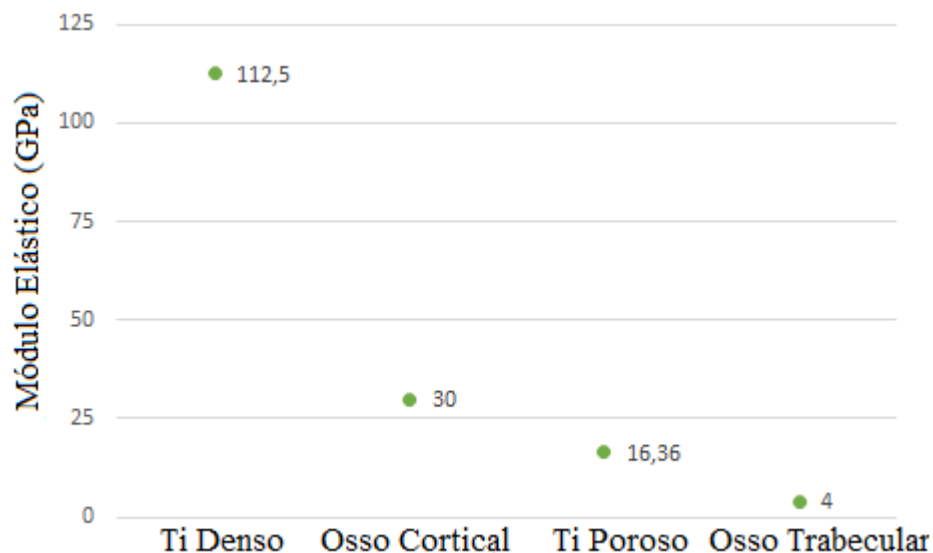


Fonte: Autoria própria;

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Até aqui, as análises possuíam foco na microestrutura e composição da porosidade, entretanto para se avaliar a problemática no uso de materiais metálicos densos, o fenômeno de *stress shielding*, se faz necessário realizar a aferição das propriedades mecânicas. No que se refere às propriedades mecânicas das amostras densas e espumas porosas produzidas, a pesquisa buscou a geração de espumas com baixo módulo elástico e tensões de escoamento com valores próximos ao tecido ósseo. O gráfico da Figura 29 apresenta os resultados do ensaio de emissão de ultrassom, constando os valores referência para o osso trabecular (4 GPa) (GIBSON, 1985) e osso Cortical (30 GPa) (NIINOMI, 2008), e as médias dos resultados obtidos neste trabalho, com as amostras de Ti densa apresentando 112,5 GPa (próximo do valor nominal do Ti puro) e as amostras Ti porosas alcançando 16,36 GPa.

Figura 29 - Gráfico módulo elástico.



Fonte: A autoria própria com dados de (GIBSON, 1985; NIINOMI, 2008).

Em simultâneo aos valores de módulo elástico, os valores de tensão de escoamento atingidos pelas amostras no ensaio de compressão são apresentados Tabela 9. Observa-se uma evidente redução na tensão máxima para as amostras com adição de *space holders* em relação às amostras densas, apresentando valores inferiores aos de tensão do osso cortical (120 - 160 MPa) (PAŁKA; POKROWIECKI, 2018).

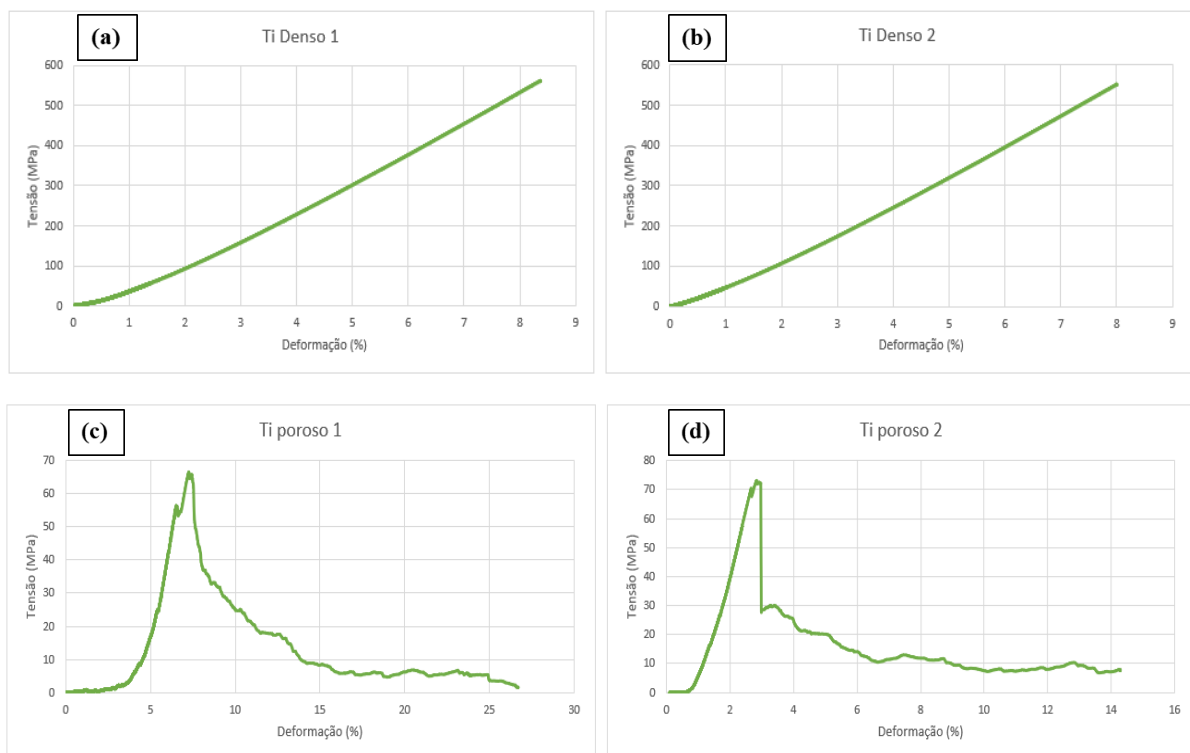
Tabela 9 - Valores de Tensão Máxima.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)
Ti Densa	569,32 ± 0,00
Ti Porosa	69,77 ± 3,19

Fonte: Autoria própria.

Em conjunto com o resultado apresentado na Tabela 9, a Figura 30a-d mostra as curvas tensão-deformação obtidas do ensaio de compressão. As amostras de Ti densas apresentam uma característica de materiais metálicos densos, chegando ao valor limite de segurança máximo do equipamento de ensaio. Para as amostras de Ti porosas, observa-se a curva característica para espumas, onde a tensão máxima é atingida rapidamente, seguida da formação de um platô, que se sucede em uma densificação da espuma e uma tendência de fratura entre as paredes dos poros (SHBEH et al., 2019).

Figura 30 - (a) Gráfico tensão-deformação amostra densa; (b) Gráfico tensão-deformação amostra densa 2; (c) Gráfico tensão-deformação amostra Ti porosa; (d) Gráfico tensão-deformação amostra Ti porosa 2;



Fonte: Autoria própria;

Ao avaliar as figuras 30a-b observa-se que as amostras densas não chegam a atingir o valor máximo, chegando na carga máxima aplicada pela máquina de ensaio (569,32 MP), seguidos de deformações na faixa de 8%. As amostras de Ti porosas atingiram seus valores de escoamento ($69,77 \pm 3,19$ MPa), seguidos de uma deformação contínua sob baixa tensão, causada pela estrutura porosa, chegando a deformações na faixa de $18 \pm 4\%$. Esse valor baixo de limite de escoamento evidencia um dos poucos pontos negativos do uso do titânio puro poroso como implante biomédico, justificando o fato da liga TiAlV, mais resistente ao escoamento, ser a mais utilizada atualmente.

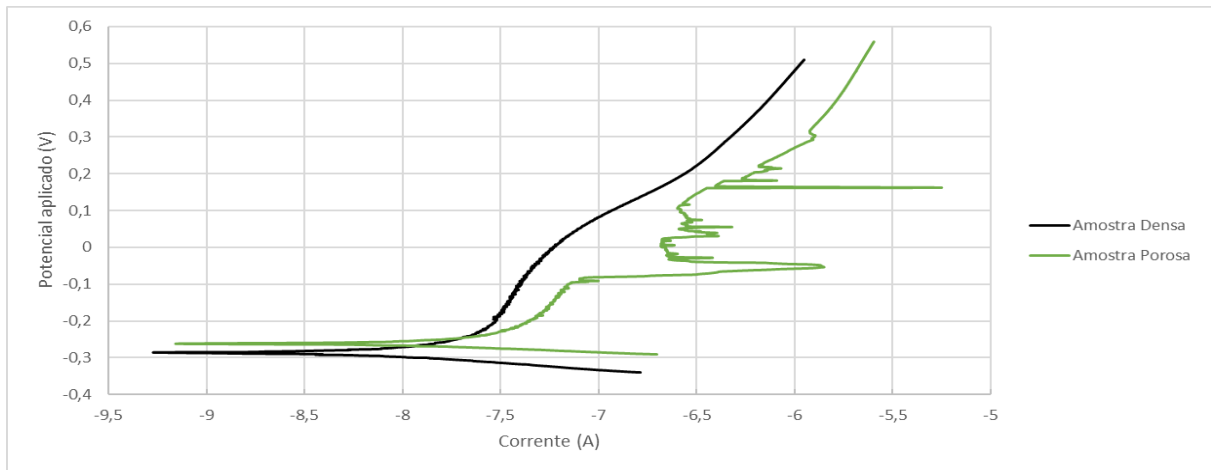
Observa-se, pela curva das Figuras 30c e 30d que o pico de tensão não é apenas uma curva, mas variados picos de tensão, sugerindo uma natureza quebradiça da amostra, provavelmente gerada por microfaturas das paredes da porosidade, devido ao fato de os poros serem concentradores de tensão e nucleadores de trincas. À medida que o ensaio avança, as trincas se propagam e se conectam, causando o colapso das paredes dos poros, sendo evidenciado na curva tensão-deformação como uma redução na tensão, seguido de um aumento de tensão até que a próxima parede porosa ser fraturada e o ciclo se repita até a quebra de todas as paredes porosas, resultando na tensão de escoamento da espuma porosa ensaiada.

Com base nas Figuras 29 e 30 e na Tabela 9, conclui-se que a adição de porosidade na matriz metálica reflete na redução do módulo elástico e da tensão de escoamento. Visando o seu uso no corpo humano, a redução das propriedades citadas aproxima a espuma metálica dos valores do osso cortical, reduzindo o efeito de *stress shielding*, tornando ideal o uso para substituição de tecido duro no corpo.

5.6 ENSAIO DE CORROSÃO

A taxa de corrosão das amostras foi calculada através da constante de Tafel utilizando densidade de $4,5 \text{ g/cm}^3$, peso equivalente de $23,95 \text{ g/mol}$ e área de exposição de $0,5 \text{ cm}^2$. A taxa de corrosão para o Ti denso foi calculada em $0,279 \text{ } \mu\text{m/ano}$ e para o Ti poroso a taxa foi de $1,260 \text{ } \mu\text{m/ano}$. Além disso, na Figura 31 é mostrada as curvas de polarização, e observa-se a passivação no ramo anódico sendo alcançado em ambas as amostras.

Figura 31 - Curva de Polarização das amostras densa e porosa.



Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar o gráfico da Figura 31, constata-se a inversão de polarização em - 9,27 A de corrente e -0,23 V de potencial aplicado para a amostra densa e -9,15 A e -0,26 V para a amostra porosa, apresentando valores muito próximos, indicando potenciais de corrosão semelhantes, visto que a estrutura química é a mesma. Entretanto as amostras densas apresentaram uma resistência à polarização na faixa média de 8765 K Ω , enquanto as amostras porosas apresentaram valores na faixa de 812,33 K Ω , diferença de valor que pode ser explicada no aumento da área de contato presente na amostra porosa devido as porosidades abertas na superfície da amostra.

Visualmente é possível verificar a passivação das amostras, ao analisar a inclinação da curva de polarização, graficamente a amostra densa apresentou passivação na região de corrente -6,5 A e 0,2 V de potencial e a amostra porosa mostrou o mesmo comportamento após a corrente de -6 A 0,3 V de potencial aplicado. Sendo a passivação correlacionada à formação de uma camada de filme passivo sobre um sistema eletroquímico, observa-se para as ligas de titânio o fenômeno de passivação, correspondendo à geração espontânea de uma camada micrométrica passiva de óxido de titânio, geralmente TiO₂ que as beneficia contra a corrosão por causa de sua estabilidade termodinâmica, inércia química, e baixa solubilidade nos fluidos corporais (AFZALI; GHOMASHCHI; OSKOU EI, 2019).

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos da sinterização de espumas densas e porosas de titânio, a caracterização da microestrutura, da superfície, de porosidade, bem como das propriedades mecânicas e biológicas (corrosão) pode-se elencar as seguintes conclusões:

- A produção de amostras densas (sem adição de *space holders*) e porosas (com adição de *space holders*) via compactação uniaxial, método *space holder* e sinterização e remoção de SH assistida por plasma foi um sucesso, evidenciando a sustentação estrutural após a sinterização mesmo diante da criação de microporos e macroporos;
- Uma camada de contaminação predominantemente composta de C foi observada, o que sugere a necessidade de um cuidado maior durante a sinterização assistida por plasma.
- Como esperada, sem a adição de elementos de liga, a microestrutura exibida nas amostras densa e porosa foram compostas pela fase alfa α , exibindo uma estrutura cristalina hexagonal compacta com propriedades mecânicas superiores aos tecidos ósseos;
- As amostras com adição de *space holder* alcançaram módulo elástico abaixo do valor máximo equivalente ao osso cortical (30 GPa), apresentando valores de 16,36 GPa, se tornando ótimos substitutos para tecidos duros;
- As porosidades apresentaram geometria e tamanho semelhante ao *space holder* utilizado, fato que permite prever a arquitetura da porosidade inserida, viabilizando a estruturação da composição da porosidade de amostras futuras;
- A remoção do *space holder* via PADS se mostrou um sucesso, apresentando retirada total de SH sem causar o colapso da estrutura do material e nem deixar resíduos;
- Análises de corrosão demonstraram que todas as amostras possuíam apreciável potencial de passivação. Além disso, os resultados mostraram que as amostras porosas possuem um potencial de corrosão maior devido a maior área de superfície gerada pelos poros. Todavia, mesmo as amostras porosas apresentaram resistência a corrosão elevada em fluido simulado, sendo então adequadas para usos biomédicos.

Em resumo, pode-se concluir que o processo de produção de espumas porosas via MP com adição de *space holder* e sua extração e sinterização assistida por plasma (PADS) é viável.

Comprovou-se que o processo assegura um elevado grau de pureza na retirada dos *space holders*. Os poros formados foram previsíveis, o que leva o processamento a um grau de repetibilidade apreciável. Com base nas propriedades mecânicas, a espuma porosa apresentou resultados promissores para substituição de tecidos duros, mais precisamente, ossos corticais.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização da pesquisa, algumas questões foram levantadas. Entretanto, por não fazerem parte dos objetivos previamente estabelecidos, as mesmas não foram estudadas. Sendo assim, algumas sugestões de trabalhos futuros são apresentadas a seguir, no intuito de tentar encontrar respostas para estas questões. Dentre elas estão:

- Realizar parametrização para avaliar a influência dos parâmetros do plasma nas amostras de titânio.
- Estudar o uso de outras atmosferas gasosas de plasma.
- Sintetizar liga a base de Ti com elementos atóxicos (exemplo: Ta, Sn, Zr, Nb) para equiparar as propriedades mecânicas e biológicas com as estruturas ósseas;
- Utilizar maiores concentrações de *space holder* para avaliar a relação entre a adição de porosidade e redução das propriedades mecânicas;
- Realizar um trabalho de superfície como uma anodização ou ataque químico para adicionar rugosidade a superfície;
- Testar a resistência a corrosão para outros fluidos, como a solução de Ringer por exemplo;

7 REFERÊNCIAS

AFZALI; GHOMASHCHI; OSKOUEI. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. **Metals**, v. 9, n. 8, p. 878, 2019.

Ageing. Disponível em: <https://www.who.int/health-topics/ageing>. Acesso em: 20 abr. 2023.

AGUILAR, C. *et al.* Influence of porosity on the elastic modulus of Ti-Zr-Ta-Nb foams with a low Nb content. **Metals**, v. 9, n. 2, p. 176, 2019.

AGUILAR, C. *et al.* Improving the mechanical strength of ternary beta titanium alloy (Ti-Ta-Sn) foams, using a bimodal microstructure. **Materials & design**, v. 195, n. 108945, p. 108945, 2020.

ANGELO, L. *et al.* Catalyst synthesis by continuous coprecipitation under micro-fluidic conditions: Application to the preparation of catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂. **Catalysis today**, v. 270, p. 59–67, 2016.

ARENSBURGER, D. S.; PUGIN, V. S.; FEDORCHENKO, I. M. Properties of electrolytic and reduced titanium powders and sinterability of porous compacts from such powders. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 7, n. 5, p. 362–367, 1968.

ARIFVIANTO, B.; ZHOU, J. Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 3588–3622, 2014.

ASM handbook vol. 7: Powder metal technologies and applications. [s.l.] ASM International, 1998.

ASRI, R. I. M. *et al.* Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 77, p. 1261–1274, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **F67-06**: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **F136-13**: Standard specification for wrought titanium-6aluminum-4vanadium ELI (extra low interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS R56401), 2013.

BANHART, J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. **Progress in materials science**, v. 46, n. 6, p. 559–632, 2001.

BAUCCIO, M. (ED.). **ASM metals reference book**. [s.l.] ASM International, 1993.

BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem**

de pós por injeção. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.

Biomaterials Market. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterials-393.html>. Acesso em: 26 abr. 2023.

BRAM, M. *et al.* High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts. **Advanced engineering materials**, v. 2, n. 4, p. 196–199, 2000.

BRUNETTE, D. M. *et al.* **Titanium in medicine: Material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications.** Berlim, Germany: Springer, 2013.

CARPENTER, R. D. *et al.* Effect of porous orthopaedic implant material and structure on load sharing with simulated bone ingrowth: A finite element analysis comparing titanium and PEEK. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 80, p. 68–76, 2018.

CARREÑO-MORELLI, E. *et al.* Porous titanium processed by powder injection moulding of titanium hydride and space holders. **Powder metallurgy**, v. 57, n. 2, p. 93–96, 2014.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials science & engineering. R, Reports: a review journal**, v. 87, p. 1–57, 2015.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 7, p. 1245–1255, 2009.

DAMIN, K. V. S. **Enriquecimento de compósitos autolubrificantes utilizando plasma DC.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2019.

DAUDT, N. F. *et al.* Highly porous Fe-2wt%P alloy produced by plasma assisted debinding and sintering of injection-molded parts. **Materials letters**, v. 231, p. 163–166, 2018.

DE VASCONCELLOS, L. M. R. *et al.* Novel production method of porous surface Ti samples for biomedical application. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 23, n. 2, p. 357–364, 2012.

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE; METALLURGY-UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. **Materials selection of femoral stem component.** Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/bones/stem.php>. Acesso em: 5 jul. 2023.

DO PRADO, R. F. *et al.* In vitro and in vivo biological performance of porous Ti alloys prepared by powder metallurgy. **PloS one**, v. 13, n. 5, p. e0196169, 2018.

EGBO, M. K. A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 33, n. 8, p. 557–568, 2021.

ELIAS, C. N. *et al.* Biomedical applications of titanium and its alloys. **JOM (Warrendale, Pa.: 1989)**, v. 60, n. 3, p. 46–49, 2008.

ENGIN, G.; AYDEMIR, B.; GÜLSOY, H. Ö. Injection molding of micro-porous titanium alloy with space holder technique. **Rare metals**, v. 30, n. 6, p. 565–571, 2011.

FAGE, S. W. *et al.* Titanium: a review on exposure, release, penetration, allergy, epidemiology, and clinical reactivity. **Contact dermatitis**, v. 74, n. 6, p. 323–345, 2016.

FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C. Powder processing of titanium alloys. **Reviews in Particulate Materials**, v. 1, p. 223-275, 1993.

FUJII, T. *et al.* Uniform porous and functionally graded porous titanium fabricated via space holder technique with spark plasma sintering for biomedical applications. **Advanced powder technology: the international journal of the Society of Powder Technology, Japan**, v. 33, n. 6, p. 103598, 2022.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in materials science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GERMAN, R. M. Sintering. Em: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 8641–8643.

GIBSON, L. J. The mechanical behaviour of cancellous bone. **Journal of biomechanics**, v. 18, n. 5, p. 317–328, 1985.

HAHN, H.; PALICH, W. Preliminary evaluation of porous metal surfaced titanium for orthopedic implants. **Journal of biomedical materials research**, v. 4, n. 4, p. 571–577, 1970.

JAIN, H. *et al.* Synthesis and characterization of 316L stainless steel foam made through two different removal process of space holder method. **Manufacturing letters**, v. 26, p. 33–36, 2020.

KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **The journal of prosthetic dentistry**, v. 49, n. 6, p. 832–837, 1983.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, v. 17, n. 22, p. 2117–2126, 1996.

KHRUNYK, Y. Y. *et al.* Synthesis and characterization of a novel biocompatible alloy, Ti-Nb-Zr-Ta-Sn. **International journal of molecular sciences**, v. 22, n. 19, 2021.

KLEIN, A. N. *et al.* DC plasma technology applied to powder metallurgy: An overview. **Plasma science and technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 2013.

KLEIN, A. N. *et al.* **Process for removal of binders from parts produced by powder injection molding. US Patent**, 17 de Junho de 2003.

KOSTAG, M.; JEDVERT, K.; EL SEOUD, O. A. Engineering of sustainable biomaterial composites from cellulose and silk fibroin: Fundamentals and applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 167, p. 687–718, 2021.

KURODA, D. *et al.* Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing**, v. 243, n. 1–2, p. 244–249, 1998.

LAMIM, T. DE S. *et al.* Plasma carburizing of sintered pure iron at low temperature. **Materials research**, v. 18, n. 2, p. 320–327, 2015.

LAPTEV, A. *et al.* Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape. **Powder metallurgy**, v. 47, n. 1, p. 85–92, 2004.

LAPTEV, A.; BRAM, M. Manufacturing hollow titanium parts by powder metallurgy route and space holder technique. **Materials letters**, v. 160, p. 101–103, 2015.

LAPTEV, A. M. *et al.* Increased shape stability and porosity of highly porous injection-molded titanium parts: Increased shape stability and porosity.... **Advanced engineering materials**, v. 17, n. 11, p. 1579–1587, 2015.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.

LI, B.-Q.; LI, Z.-Q.; LU, X. Effect of sintering processing on property of porous Ti using space holder technique. **Transactions of the Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 9, p. 2965–2973, 2015.

LI, D. S. *et al.* Space-holder engineered porous NiTi shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties. **Journal of alloys and compounds**, v. 474, n. 1–2, p. L1–L5, 2009.

LI, K.; ZHANG, T.; ZHU, Y. Optimization design of gradient porous aluminum. **Materials letters**, v. 330, n. 133410, p. 133410, 2023.

LI, Y. *et al.* New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1709–1800, 2014.

LISTGARTEN, M. A. *et al.* Periodontal tissues and their counterparts around endosseous implants. **Clinical oral implants research**, v. 2, n. 3, p. 1–19, 1991.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2003. ed. Nova Iorque, NY, USA: Springer, 2013.

LY, M. *et al.* 3D printing of ceramic biomaterials. **Engineered Regeneration**, v. 3, n. 1, p. 41–52, 2022.

MABILLEAU, G. *et al.* Biodegradability of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) in the presence of the J774.2 macrophage cell line. **Biomaterials**, v. 25, n. 21, p. 5155–5162, 2004.

MALISKA, A. M. *et al.* The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing**, v. 352, n. 1–2, p. 273–278, 2003.

MENINI, R. *et al.* Surface and corrosion electrochemical characterization of titanium foams for implant applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 1, p. B13, 2006.

MOYA, J. S.; BAUDÍN, C.; MIRANZO, P. Sintering. Em: **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 865–878.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 25, n. 3, p. 357–362, 2005.

NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 3, p. 477–486, 2002.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1, n. 1, p. 30–42, 2008.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.

NIU, W. *et al.* Processing and properties of porous titanium using space holder technique. **Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing**, v. 506, n. 1–2, p. 148–151, 2009.

NOR, N. H. M. *et al.* 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. Em: **Metallic Foam Bone**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 131–160.

NOVAES, A. B., Jr *et al.* Influence of implant surfaces on osseointegration. **Brazilian dental journal**, v. 21, n. 6, p. 471–481, 2010.

OH, I.-H. *et al.* Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. **Scripta materialia**, v. 49, n. 12, p. 1197–1202, 2003.

Orthopedic implants market size, trends, growth, report 2030. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/orthopedic-implant-market>. Acesso em: 5 jul. 2023.

PAŁKA, K.; POKROWIECKI, R. Porous titanium implants: A review. **Advanced engineering materials**, v. 20, n. 5, p. 1700648, 2018.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. (EDS.). **Biomaterials: Principles and Applications**. [s.l.] CRC Press, 2002.

PARVANIAN, A. M.; PANJEPOUR, M. Mechanical behavior improvement of open-pore copper foams synthesized through space holder technique. **Materials in engineering**, v. 49, p. 834–841, 2013.

PAVANATI, H. C. *et al.* Microstructural and mechanical characterization of iron samples sintered in DC plasma. **Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing**, v. 474, n. 1–2, p. 15–23, 2008.

PRASAD, S. *et al.* Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of oral biosciences**, v. 57, n. 4, p. 192–199, 2015.

PUNJ, S.; SINGH, J.; SINGH, K. Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future prospectives. **Ceramics international**, v. 47, n. 20, p. 28059–28074, 2021.

QUINN, R. K.; ARMSTRONG, N. R. Electrochemical and surface analytical characterization of titanium and titanium hydride thin film electrode oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 11, p. 1790–1796, 1978.

REN, L.; YANG, K. Bio-functional design for metal implants, a new concept for development of metallic biomaterials. **Journal of materials science & technology**, v. 29, n. 11, p. 1005–1010, 2013.

RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651–2670, 2006.

SCHROEDER, R. *et al.* Plasma debinding and sintering of metal injection moulded 17-4PH stainless steel. **Materials research**, v. 14, n. 4, p. 564–568, 2011.

SEEBER, A. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.

SHBEH, M. *et al.* 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, p. 1–14, 2019.

SURESH BABU, J. *et al.* Synthesis and characterization of natural biomaterial composite nanofibers for ocular drug delivery systems. **OpenNano**, v. 10, n. 100122, p. 100122, 2023.

SZCZĘŚNY, G. *et al.* A review on biomaterials for orthopaedic surgery and traumatology: From past to present. **Materials**, v. 15, n. 10, p. 3622, 2022.

TAKANO, N.; FUKASAWA, K.; NISHIYABU, K. Structural strength prediction for porous titanium based on micro-stress concentration by micro-CT image-based multiscale simulation. **International journal of mechanical sciences**, v. 52, n. 2, p. 229–235, 2010.

TUNCER, N. *et al.* Investigation of spacer size effect on architecture and mechanical properties of porous titanium. **Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing**, v. 530, p. 633–642, 2011.

TUNCER, N. *et al.* 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.

TUNCER, N.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P. **Effects of production method and space holder material on microstructure of porous titanium.** , set. 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/261871426_Effects_of_production_method_and_space_holder_material_on_microstructure_of_porous_titanium

United Orthopedic Corporation. Disponível em: <http://www.uoc.com.tw/en/product.asp?cnum=8&pnum=45..> Acesso em: 5 jul. 2023.

VASCONCELLOS, L. M. R. DE *et al.* Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits. **Brazilian oral research**, v. 24, n. 4, p. 399–405, 2010.

WANG, N. *et al.* Magnesium alloys for orthopedic applications: A review on the mechanisms driving bone healing. **Journal of magnesium and alloys**, v. 10, n. 12, p. 3327–3353, 2022.

WANG, Y.-X. *et al.* Effects of the chemical structure and the surface properties of polymeric biomaterials on their biocompatibility. **Pharmaceutical research**, v. 21, n. 8, p. 1362–1373, 2004.

XI, D.; WONG, L. Titanium and implantology: a review in dentistry. **Journal of biological regulators and homeostatic agents**, v. 35, n. 1 Suppl. 1, p. 63–72, 2021.

YU, X. *et al.* Biomaterials for bone regenerative engineering. **Advanced healthcare materials**, v. 4, n. 9, p. 1268–1285, 2015.

ZHENG, J.-P. *et al.* Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth. **Transactions of the Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 12, p. 2534–2545, 2019.