

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ**

**JÉSSICA TUROLA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SCAFFOLDS DE TI PELO  
MÉTODO *SPACE HOLDER* BIOFUNCIONALIZADO EM SOLUÇÃO  
SBF**

**CURITIBA  
Julho - 2019**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ**

**JÉSSICA TUROLA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SCAFFOLDS DE TI PELO  
MÉTODO *SPACE HOLDER* BIOFUNCIONALIZADO EM SOLUÇÃO  
SBF**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

**Orientador: Prof. Paulo Cesar Soares Junior,  
Ph. D.**

**CURITIBA  
Julho - 2019**

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família.

À minha amiga Tuany K. Neves.

Aos professores Paulo C. Soares Jr., Fred Amorim, Michelle Meruvia e Ricardo Torres.

À Dona Jane.

Aos colaboradores da PUC-PR e à Fundação Araucária.

Ao professor Francisco Carlos Serbena e à Mariza V. Senk.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

*Stress shielding* é a perda óssea na região implantada e é a principal causa de cirurgias de revisão, cuja origem é devido à diferença entre módulo de elasticidade do osso humano (30 GPa) e do material do implante, cerca de 110 GPa, dependendo da liga, geralmente metálica devido à resistência mecânica que este tipo de material oferece, suprimindo as necessidades de implantes do tipo ortopédicos. Para a redução deste problema, a interação implante / tecido ósseo vem sendo cada vez mais estudada e o desenvolvimento de materiais que imitem o osso humano têm sido objetivo de diversos estudos. Neste trabalho foram estudadas estruturas porosas, *scaffolds*, feitas a partir do pó do titânio através da metalurgia do pó associada ao método *space holder* e modificada superficialmente por SBF. Variou-se pressões de compactação, temperatura de sinterização e proporção de espaçador, concluindo que o aumento da pressão de compactação influencia diretamente na porosidade aparente dos *scaffolds* e, conseqüentemente, no módulo de elasticidade e na resistência à fratura, assim como o aumento da temperatura de sinterização, que também promove o surgimento de rutila e o aumento de espaçador, que reduz a resistência mecânica dos *scaffolds*. A modificação superficial por SBF resultou na formação de hidroxiapatita sobre a superfície do *scaffold*, bem como no interior de poros abertos à superfície, tornando-a bioativa, melhorando a osseointegração.

**Palavras-chave:** *scaffold*; osseointegração; titânio poroso.

## ABSTRACT

Stress shielding is the bone loss in the implanted region and is the main cause of revision surgeries, whose origin is due to the difference between modulus of elasticity of human bone (30 GPa) and implant material, 110 GPa, depending on the alloy, usually metallic due to the mechanical resistance that this type of material offers, supplying the needs of orthopedic type implants. To reduce this problem, implant / bone tissue interaction has been increasingly studied and the development of materials that mimic human bone have been the objective of several studies. In this work, porous structures, scaffolds, made from the powder of titanium through powder metallurgy associated to the space holder method and surface modified by SBF were studied. The compression pressures, sintering temperature and spacer ratio are varied, concluding that: The increase of the compacting pressure directly influences the apparent porosity of the scaffolds and, consequently, the modulus of elasticity and the tensile strength, as well as the increase of sintering temperature, which also promotes the appearance of rutile and the increase of spacer, which reduces the mechanical resistance of the scaffolds. Surface modification by SBF resulted in the formation of hydroxyapatite on the surface of the scaffold as well as inside pores open to the surface, making it bioactive, improving osseointegration.

**Key-words:** scaffold; osseointegration; porous titanium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Osso trabecular e osso cortical (SIMÕES et al., 2002). .....	16
Figura 2. Exemplo de <i>stress shielding</i> . A) Radiografia da cirurgia de artroplastia total de quadril. B) Radiografia de 7 anos após a cirurgia de artroplastia mostrando a perda óssea causada pelo <i>stress shielding</i> . Fonte: adaptado de (LIM et al., 2012).....	17
Figura 3. (a) Peça produzida pelas técnicas associadas. Imagens da peça sinterizada: à esquerda, feita pela técnica de tomografia computadorizada e, à direita, imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Fonte: adaptado de (JAKUBOWICZ et al., 2013). (b) Fluxograma das etapas que constituem o processo de fabricação do método <i>space holder</i> associado a metalurgia do pó. Fonte: Autora. ....	19
Figura 4. Etapas da sinterização. Fonte: Adaptado de (BONALDI et al., 2008)......	21
Figura 5. Exemplo de curva tensão-deformação de <i>scaffolds</i> de Co-Cr e reta tangente para obtenção do módulo de elasticidade. Fonte: Adaptado de (LIMMAHAKHUN et al., 2017)......	23
Figura 6. Curva tensão vs deformação de <i>scaffolds</i> de titânio. Fonte: (CABEZAS-VILLA et al., 2018)......	24
Figura 7. Resultados de viabilidade celular em superfícies com hidroxiapatita, HAp, e em superfície de titânio puro, sem HAp. Fonte: (LEE et al., 2009).....	25
Figura 8. Resultados do aumento da espessura de HA conforme o aumento do tempo de imersão em solução SBF. Fonte: (MA et al., 2003)......	26
Figura 9. Fluxograma de atividades adotado, onde as etapas de decisões Pressão de Compactação e Temperatura de Sinterização e Mistura, são pré-requisitos para as etapas seguintes. ....	27
Figura 10. Prensa hidráulica manual com capacidade máxima de 15 toneladas, marca Bovenau modelo PT15500. ....	29
Figura 11. Forno elétrico com atmosfera controlada. ....	29
Figura 12. Válvula de pressão utilizada para controle da vazão de gás para o forno. ....	29
Figura 13. Desenho de fabricação da matriz de compactação usinada, onde: (1) molde circular (2) punção superior (3) punção inferior. (c) Molde final. ....	30
Figura 14. Esquema de funcionamento do ensaio de tenacidade à fratura B3B. Fonte: adaptado de (ZIELKE et al., 2016). ....	33

Figura 15. Alinhamento das esferas e da amostra no ensaio B3B. (a)Fonte: <i>apud</i> (SENK, 2017). (b) Alinhamento durante o ensaio B3B. Fonte: a autora .....	34
Figura 16. Ensaios de caracterização microestrutural realizados no pó de Ti (a) MEV; (b) DRX, picos indexados segundo a ficha ICDD 01-071-3948.....	37
Figura 17. Caracterização microestrutural do açúcar utilizado como espaçador. (a) Imagem de MEV (b) DRX, picos indexados de acordo com ficha ICDD 00-024-1977 – Sucrose (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> ).....	38
Figura 18. Imagens de MEV das seções transversais das amostras: (a) 33%25 (b) 33%50 (c) 33%75 (d) 0%25 (e) 0%50 (f) 0%75. ....	39
Figura 19. Difrátogramas de RX nas amostras fabricadas a partir das pressões de compactação iguais a 25, 50 e 75 MPa. (a) Amostras com 33% de espaçador. (b) Amostras de referência, sem espaçador. Ficha indexadas: Ti <sub>6</sub> O: 01-072-1807; Hongquite: 01-073-9518; Ti: 00-44-1294.....	41
Figura 20. Curva tensão - deformação das amostras sinterizadas com e sem espaçador, nas diferentes pressões de compactação. ....	43
Figura 21. Módulo de elasticidade das amostras sinterizadas com e sem espaçador nas diferentes pressões de compactação. ....	44
Figura 22. Resultado do ensaio de porosidade aparente nas amostras sinterizadas com e sem espaçador nas diferentes pressões de compactação. ....	45
Figura 23. Força máxima aplicada pela esfera superior no ensaio B3B sobre as amostras sinterizadas com 33% de espaçador e sem, nas diferentes pressões de compactação.....	46
Figura 24. Tensão de ruptura calculada para as amostras sinterizadas com 33% de espaçador e sem, nas diferentes pressões de compactação.....	46
Figura 25. Esquema de como as partículas ficam mais próximas à medida que a pressão de compactação aumenta. (a) Sob baixa pressão: partículas mais afastadas umas às outras (b) Sob alta pressão: partículas mais próximas umas às outras. Fonte: A autora.....	49
Figura 26. Efeito dos poros durante o ensaio de compressão. Fonte: (OLIVEIRA et al., 2007). ....	49
Figura 27. Fluxograma de atividades da etapa do Estudo da Temperatura de Sinterização com Variação de Espaçador.....	50
Figura 28. Imagens de MEV das seções transversais das amostras com e sem espaçador, nas temperaturas de sinterização 1100, 900 e 800 °C, taxa de	

aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h e pressão de compactação de 75 MPa. .....	53
Figura 29. Análises de DRX das amostras: (a) sem espaçador (b) com 50% de espaçador (c) com 33% de espaçador. Fichas indexadas: Hongquiite - 01-072-4593; Ti <sub>6</sub> O - 01-072-1807; Rutila - 01-088-1172; Anatase - 01-075-2544; Ti <sub>2</sub> O - 01-073- 1116. ....	55
Figura 30. Curvas tensão-deformação das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas de sinterização. ....	56
Figura 31. Resultado do módulo de elasticidade das amostras sinterizadas com 00%, 33% e 50% de espaçador nas temperaturas de sinterização de 800, 900 e 1100 °C. .....	57
Figura 32. Resultados dos ensaios de porosidade aparente para amostras fabricadas com 75 MPa de pressão de compactação, 00%, 33% e 50% de espaçador nas diferente temperaturas. ....	58
Figura 33. Imagem representativa das cavidades que surgiram nas amostras com 50% de espaçador durante o processo de sinterização, em todas as temperaturas. .....	59
Figura 34. Valores da força aplicada no ensaio B3B.....	60
Figura 35. Valores obtidos pelo ensaio B3B para a resistência à fratura dos CPs..	61
Figura 36. Modificação superficial através da exposição dos CPs em solução SBF por 7 e 14 dias nas ampliações de 100 e 1000 vezes, respectivamente. ....	64
Figura 37. Análise de DRX das amostras submetidas à solução SBF em 7 e 14 dias, onde: HAp: (SANTOS et al., 2006); P (00-056-1216); Ti (00-044-1294); TiO <sub>2</sub> (01-076- 6065); TiC <sub>0,47</sub> H <sub>0,21</sub> (01-075-5136). ....	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos de liga comumente usados em implantes estruturais (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015).....	14
Tabela 2. Dados de módulo de elasticidade de acordo com o material e a porosidade obtida do <i>scaffold</i> feito a partir da metalurgia do pó.....	24
Tabela 3. Nomenclatura adotada para os corpos de prova produzidos com os diferentes parâmetros de composição de mistura e pressão de compactação. ....	28
Tabela 4. Condições de fabricação das amostras do Estudo da Pressão de Compactação. ....	31
Tabela 5. Condições de variação do Estudo da Temperatura de Sinterização com Variação de Espaçador. ....	32
Tabela 6. Composição química e quantidades para preparação da solução de SBF. Fonte: (BAYRAKTAR et al., 1999). ....	36
Tabela 7. Resultados dos ensaios compilados. ....	47
Tabela 8. Resultados dos ensaios, compilados. ....	62
Tabela 9. Elementos químicos identificados por EDS da camada de SBF. ....	65

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
1.1. OBJETIVOS .....	11
1.1.1. <b>Objetivo Geral</b> .....	11
1.1.2. <b>Objetivos Específicos</b> .....	11
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1. BIOMATERIAIS METÁLICOS .....	12
2.1.1. <b>Titânio como biomaterial</b> .....	13
2.2. INTERAÇÃO TECIDO ÓSSEO/IMPLANTE .....	14
2.2.1. <b>O osso humano</b> .....	15
2.2.2. <b><i>Stress shielding</i></b> .....	16
2.2.3. <b>Osseointegração</b> .....	16
2.3. <i>SCAFFOLDS</i> .....	18
2.3.1. <b>Metalurgia do pó associada ao método <i>space holder</i></b> .....	18
2.3.2. <b>Sinterização</b> .....	20
2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	22
2.4.1. <b>O módulo de elasticidade</b> .....	22
2.5. SUPERFÍCIES BIOMIMÉTICAS .....	24
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1. DESENVOLVIMENTO DO MOLDE DE COMPACTAÇÃO .....	30
3.2. ESTUDO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO .....	31
3.2.1. <b>Preparação das amostras</b> .....	31
3.3. ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DO ESPAÇADOR .....	31
3.3.1. <b>Preparação das amostras</b> .....	31
3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVA .....	32
3.4.1. <b>Ensaio <i>ball-on-three-balls</i></b> .....	33
3.5. BIOFUNCIONALIZAÇÃO EM SBF.....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS .....	37
4.2. ESTUDO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO .....	38

4.2.1. Análise da microestrutura por MEV .....	38
4.2.2. Análise da microestrutura por DRX .....	40
4.2.3. Módulo de Elasticidade .....	42
4.2.4. Porosidade Aparente .....	44
4.2.5. Tensão de Ruptura .....	45
4.2.6. Discussão .....	47
4.3. ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DE ESPAÇADOR .....	50
4.3.1. Análise da microestrutura por MEV .....	51
4.3.2. Análise da microestrutura por DRX .....	53
4.3.3. Módulo de Elasticidade .....	56
4.3.4. Porosidade Aparente .....	57
4.3.5. Tensão de Ruptura .....	59
4.3.6. Discussão .....	61
4.4. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL .....	63
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Implantes ortopédicos são dispositivos médicos utilizados para substituir partes do corpo humano consideradas estruturais, ou seja, onde há esforços mecânicos envolvidos. Exemplos de implantes estruturais são: implante de joelho, de ombro, de quadril, articulações, e coluna vertebral (discos de cartilagem e vértebras) (ANVISA).

Os materiais utilizados na fabricação destes implantes devem possuir características específicas, entre elas a biocompatibilidade, alta resistência à corrosão, além de boa resistência mecânica, e módulo de elasticidade próximo ao do osso humano. Devido a esses requisitos, a maioria das próteses estruturais são produzidas de materiais metálicos, sendo eles: ligas de Co-Cr; aço inoxidável 316L; Ti e suas ligas (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015; LIMMAHAKHUN et al., 2017; TOPTAN et al., 2017). Porém, alguns problemas referentes a estes tipos de implantes são amplamente reportados pela literatura. O mais comum é o efeito de *stress shielding* que compromete a eficácia da prótese, causando seu desprendimento do osso devido à reabsorção óssea na região implantada. A reabsorção óssea é resultado da diferença do módulo de elasticidade entre o osso e o implante, onde o osso diminui sua espessura ao longo do tempo. Isso ocorre pois, como o metal possui maior resistência mecânica, o carregamento aplicado é totalmente absorvido por ele, inutilizando o osso. Esse efeito é minimizado conforme o E do implante se aproxima do módulo de elasticidade do osso (HUISKES et al., 1992; RYAN et al., 2006; RIDZWAN et al., 2007; NIINOMI et al., 2011; LIMMAHAKHUN et al., 2017; TOPTAN et al., 2017).

O módulo de elasticidade pode ser reduzido através da adição de elementos de liga, controle microestrutural ou introdução de poros no material. O controle microestrutural pode ser feito tanto com tratamentos térmicos quanto com adição de elementos de liga, que por vezes são desejáveis uma vez que melhoram algumas propriedades mecânicas necessárias, como a resistência à corrosão e ao desgaste. Porém, há aqueles que resultam em reações tóxicas ao organismo humano como, por exemplo, o alumínio, que aumenta a probabilidade de o paciente desenvolver mal de Alzheimer (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015).

Dentre os metais aptos à aplicação biomédica, o titânio possui a melhor aceitação pelo corpo mesmo em grandes quantidades, justificando ser o material

metálico biocompatível mais utilizado comercialmente. A introdução de poros promove a diminuição do módulo de elasticidade, e em tamanhos adequados, também estimula o crescimento do tecido ósseo. A desvantagem dos poros é a diminuição da resistência mecânica e possível redução da vida útil do implante causada pela nucleação de trincas decorrentes de processos cíclicos no interior dos poros (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015; TOPTAN et al., 2017).

As estruturas porosas, também chamadas de *scaffolds*, estão sendo amplamente estudadas, tanto em materiais metálicos quanto em poliméricos. Ao mesmo tempo, vêm sendo comprovada a importância de estruturas que possuam microarquitetura, também chamada de estrutura hierárquica, com a presença de características topográficas em macro e micro-escala, e que melhoram o ancoramento e aumentam a taxa de crescimento celular (TORRES-SANCHEZ et al., 2017).

A metalurgia do pó é um processo de fabricação que consiste na compactação uniaxial de pós metálicos a partir de um molde, cuja geometria é aquela que se deseja, sendo finalizado pela sinterização da peça, após desmolde. Sua grande vantagem é a possibilidade de se obter ligas entre materiais com pouca ou nenhuma afinidade físico-química, que seria impossível através do método convencional de fundição. A desvantagem deste método é a limitação geométrica das peças, sendo necessária geometrias simples e sem reentrâncias (CHIAVERINI, 1992). O método *space holder* se refere à técnica de introdução de material espaçador à mistura a ser compactada pela metalurgia do pó, para se obter peças com porosidade e tamanho de poros controlados, através da geometria e tamanho das suas partículas. O material espaçador, cuja temperatura de fusão é muito inferior à do metal, é adicionado e misturado junto ao pó que será compactado. Em seguida, a peça é submetida à sinterização, onde o espaçador é totalmente removido, gerando os poros. Alternativamente, o material espaçador também pode ser retirado da peça após a compactação, antes da fase de sinterização, dependendo das suas características químicas (DUNAND, 2004; JAKUBOWICZ et al., 2013; TOPTAN et al., 2017).

Tanto a etapa de mistura (entre o pó metálico e o espaçador) quanto a etapa de compactação, causam grande influência na qualidade da peça sinterizada, visto

que, uma mistura pouco homogênea resulta em uma porosidade irregular ao longo da peça, e baixas pressões de compactação acarretam perdas na sua resistência mecânica (ARIFVIANTO et al., 2014). Portanto, neste trabalho foram avaliadas tanto a proporção do material espaçador em relação ao pó de titânio quanto as pressões de compactação, visando obter amostras com porosidade, tamanho de poro e resistência mecânica próximos ao do osso humano. A razão principal de se variar a pressão de compactação foi de se entender a real influência deste parâmetro no sinterizado final, além de se obter a melhor pressão em relação a porosidade final da peça, uma vez que alguns artigos estudados não demonstram tais dados (DUNAND, 2004; JAKUBOWICZ et al., 2013; TOPTAN et al., 2017).

Sendo assim, este trabalho propõe a fabricação de *scaffolds* de titânio utilizando a técnica de metalurgia do pó associada ao método *space holder*, que possibilita a obtenção destas estruturas com topografia em macro e micro escala. Aliado à estrutura porosa, estudamos a biofuncionalização através da imersão em SBF (*Simulated Body Fluid*), para promover a precipitação de hidroxiapatita dentro dos poros, e conseqüentemente produzir um material bioativo (KOKUBO, 1996; BOHNER et al., 2009; FERRARIS et al., 2011).

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas de uma estrutura metálica de titânio altamente porosa fabricada a partir da metalurgia do pó, associada ao método *space holder*, e a deposição de hidroxiapatita, HAp, nos poros pela imersão em SBF.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- a. Avaliar o efeito da pressão de compactação na densificação das amostras e na porosidade do *scaffold*;
- b. Avaliar o efeito da temperatura de sinterização na resistência do *scaffold*;
- c. Avaliar a influência da variação da proporção do espaçador na porosidade do *scaffold*;
- d. Avaliar as propriedades mecânicas em função da porosidade do *scaffold*;
- e. Avaliar a formação de hidroxiapatita na superfície do *scaffold* após imersão em solução SBF (*Synthetic Body Fluid*).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados conceitos e definições de biomateriais metálicos, focando as atenções no titânio, objeto de estudo deste trabalho. Em seguida, serão mostrados conceitos de *scaffolds* bem como o processo de fabricação do mesmo e a caracterização mecânica adotada. Após este entendimento, serão dadas noções de como ocorrem as interações entre o dispositivo metálico implantado e o organismo humano e os diferentes tipos de ossos presentes na estrutura óssea humana, finalizando com uma revisão sobre a formação de camada de hidroxiapatita gerada pela solução de SBF.

### 2.1. BIOMATERIAIS METÁLICOS

Biomateriais são substâncias de origem sintética ou natural que podem ser usadas para substituir partes do organismo biológico ou auxiliar no tratamento do mesmo, a fim de estimular o crescimento de tecido ou recuperação do órgão ou funções, podendo ser permanentes ou não (GEETHA et al., 2009; BALANI et al., 2015).

Dentre os materiais disponíveis atualmente, os metais representam a maioria quando se trata de próteses ortopédicas, devido às propriedades mecânicas exigidas desta família de implantes, onde a principal delas é a resistência mecânica. No entanto, a diferença entre os módulos de elasticidade do osso humano e dos implantes metálicos causam diversas consequências ao paciente, podendo resultar em perda do implante (RYAN et al., 2006; DUVAIZEM, 2013; CABEZAS-VILLA et al., 2018). Esse fenômeno é conhecido como *stress shielding* e será abordado nos capítulos seguintes. Além disso, outras características superficiais importantes devem ser consideradas no momento de fabricação da prótese a fim de garantir melhor interação osso/implante e conseqüentemente, diminuição da probabilidade de rejeição: resistência à corrosão; hidrofiliabilidade; composição química, energia superficial e morfologia (poros e rugosidade) (BALANI et al., 2015).



### 2.1.1. Titânio como biomaterial

Atualmente, o titânio é o material biocompatível mais utilizado comercialmente, dentre suas principais características pode-se citar menor módulo de elasticidade quando comparado a outros materiais metálicos comerciais, alta resistência à corrosão e ao desgaste, baixa densidade e boa biocompatibilidade, que o tornam atrativo ao uso em implantes e próteses (YAN et al., 2010; NIINOMI et al., 2011; DUVAIZEM, 2013; FERREIRA, 2013; CHEN et al., 2015; TOPTAN et al., 2017).

Sua temperatura de fusão é de 1668 °C e apresenta duas microestruturas diferentes: alfa, hexagonal compacta à temperatura ambiente; e beta, cúbica de corpo centrado, acima de 883°C. As ligas de Ti, com diferentes proporções dessas fases, são classificadas em: ligas  $\alpha$ , ligas  $\beta$ , ligas  $\alpha + \beta$ , ligas próximas a  $\alpha$  e ligas próximas a  $\beta$ . Elementos  $\alpha$  estabilizadores (Al, Sn, Ga, C, O, N) aumentam a temperatura de transição para a fase  $\beta$ , enquanto que elementos estabilizadores da fase  $\beta$  (V, Mo, Cu, Nb, Fe, Cr, Ta) diminuem esta temperatura (LAHEURTE et al., 2005; FERREIRA, 2013).

Esses elementos estabilizadores atuam diretamente na movimentação dos átomos presentes na liga, modificando as velocidades de precipitação da nova fase ou atuando diretamente na transformação martensítica dos elementos (FERREIRA, 2013). Muitos estudos mostram que ligas próximas a  $\beta$  são muito promissoras na aplicação biomédica, uma vez que possuem menor módulo de elasticidade e alta resistência mecânica quando comparadas ao titânio puro (fase  $\alpha$ ) (HANADA et al., 2005; LI et al., 2014, 2018a).

Ainda assim, atualmente, a liga mais usada na fabricação de próteses e implantes é uma liga  $\alpha$ - $\beta$ , conhecida como Ti6Al4V, em virtude da sua alta resistência à tração e boa resistência à fadiga. No entanto, apresenta baixa resistência ao desgaste e ao cisalhamento, e baixa dureza, além de possuir o módulo de elasticidade de 110 GPa, muito superior ao do osso, que é de 30 GPa (GARAY et al., 2008; PENG et al., 2018).

Mesmo com esta diferença de resistência mecânica entre o titânio e osso humano, as ligas de Ti continuam sendo atrativo para aplicações biomédicas, uma vez que o organismo humano não responde de forma negativa quando há o contato

com o titânio, mesmo em grandes quantidades. Contrário do que ocorre com elementos usados para modificar as propriedades mecânicas, como é o caso da liga Ti6Al4V, onde o alumínio aumenta a probabilidade de o paciente desenvolver mal de Alzheimer e à citotoxicidade do vanádio (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015).

Tabela 1. Elementos de liga comumente usados em implantes estruturais (DUVAIZEM, 2013; CHEN et al., 2015).

Elementos de liga	Características
Co	Aumenta a resistência à corrosão Aumenta a probabilidade de câncer
Cr	Aumenta resistência ao desgaste
Ti	Não é tóxico, mesmo em grandes quantidades
Al	Estabilizador da fase $\alpha$ do Ti Pode causar mal de Alzheimer
V	Estabilizador da fase $\beta$ do Ti Causa reações citotóxicas e problemas neurológicos

Alternativamente, a redução da resistência mecânica dos metais e, por conseguinte, a redução de perda óssea por *stress shielding*, que será explicado na seção 2.2.2, pode ser obtida através da intervenção na estrutura física do material, e não apenas química como é a proposta da maioria das ligas. Essa modificação baseia-se na introdução de poros ao material, também chamada de *scaffolds* (DUNAND, 2004; NIINOMI et al., 2011; DUVAIZEM, 2013; JAKUBOWICZ et al., 2013; NAZARI et al., 2016; TOPTAN et al., 2017).

## 2.2. INTERAÇÃO TECIDO ÓSSEO/IMPLANTE

As reações que ocorrem na interface osso/implante logo após sua introdução no organismo humano são fundamentais para seu sucesso, visto que é a superfície do biomaterial quem determina as respostas celulares posteriores. Essas respostas podem ser positivas no sentido de promover a integração da prótese ao sistema ou negativas, resultando em cirurgias de revisão ou até mesmo a amputação do membro (FERRARIS et al., 2011; BALANI et al., 2015).

Muitas dessas cirurgias de revisão são justificadas por problemas como *stress shielding* e osseointegração relacionados à próteses do tipo estrutural – joelho, quadril e coluna. Em ambos casos, as propriedades superficiais e mecânica do biomaterial são fundamentais para minimizar os riscos (FERREIRA, 2013).

Para melhor entendimento destes problemas, serão apresentados, inicialmente, os diferentes tipos de ossos encontrados na estrutura óssea humana e, em seguida, serão abordados os problemas de *stress shielding* e sua relação com o módulo de elasticidade e a importância da osseointegração e sua dependência da superfície do implante.

### **2.2.1. O osso humano**

O osso humano pode ser dividido em duas partes: osso cortical e o osso trabecular, como mostra a Figura 1. O osso cortical é a região mais externa do osso e também a de menor porosidade, mais compacta. A região trabecular se refere à região central do osso. É a parte mais porosa da composição óssea; é nela que os implantes se aderem, tendo maior influência na osseointegração (SIMÕES et al., 2002; CACHINHO, 2006; SILVA et al., 2011).

O osso trabecular compõe 20% de todo o esqueleto humano e sua porosidade varia entre 30 e 90%. Mesmo constituindo a minoria no esqueleto humano, possui papel fundamental na fixação de implantes e prótese, uma vez que todas elas possuem caráter invasivo, necessitando da calcificação junto a região central do osso (SILVA et al., 2011).

Muitos estudos mostram que próteses com maior rugosidade superficial são mais eficientes em termos de osseointegração que superfícies lisas. E dentre estas, as que possuem poros que imitam os do osso trabecular apresentam resultados mais promissores, cujo diâmetro varia entre 100 e 500  $\mu\text{m}$  (CACHINHO, 2006).

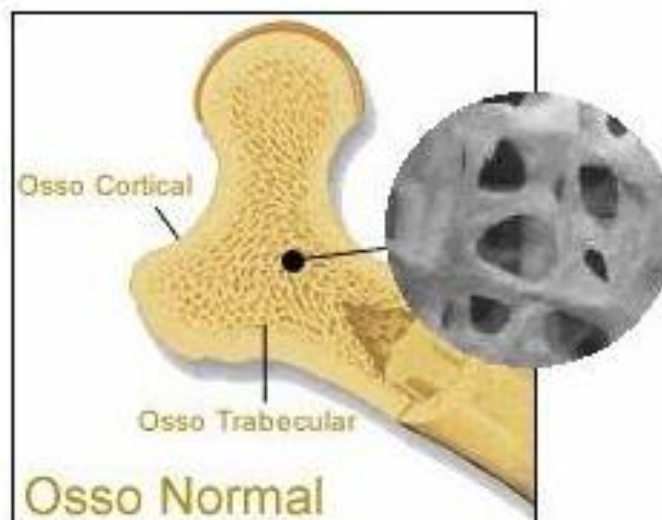


Figura 1. Osso trabecular e osso cortical (SIMÕES et al., 2002).

### 2.2.2. *Stress shielding*

O *stress shielding* é o afrouxamento da prótese causada pela reabsorção óssea resultante da inutilização do osso na região implantada, ou seja, a prótese passa a absorver todo o carregamento nesta região. Essa condição é desenvolvida devido à diferença entre os módulos de elasticidade do osso e do material do implante. Com a redução da tensão suportada pelo osso, o organismo reage se readaptando, diminuindo sua massa óssea (HUISKES et al., 1992; NIINOMI et al., 2011; CABEZAS-VILLA et al., 2018; LI et al., 2018b). A Figura 2 mostra a imagem de uma radiografia feita em um paciente implantado onde percebe-se a redução expressiva da massa óssea após 7 anos, Figura 2-b, da cirurgia de artroplastia.

### 2.2.3. Osseointegração

A osseointegração é a proliferação celular sob a superfície do implante, sendo considerada uma resposta positiva do hospedeiro cujo principal influente é a superfície do material implantado (BALANI et al., 2015).

Para a proliferação celular, há a necessidade da adsorção de proteínas à superfície as quais promovem receptores adequados a diferentes tipos de células que, ao se ligarem às proteínas, iniciam o processo de proliferação celular. As primeiras proteínas adsorvidas provêm do sangue e dos fluidos presentes na região

implantada, seguidas pela atividade celular local (PULEO et al., 1999; BALANI et al., 2015).

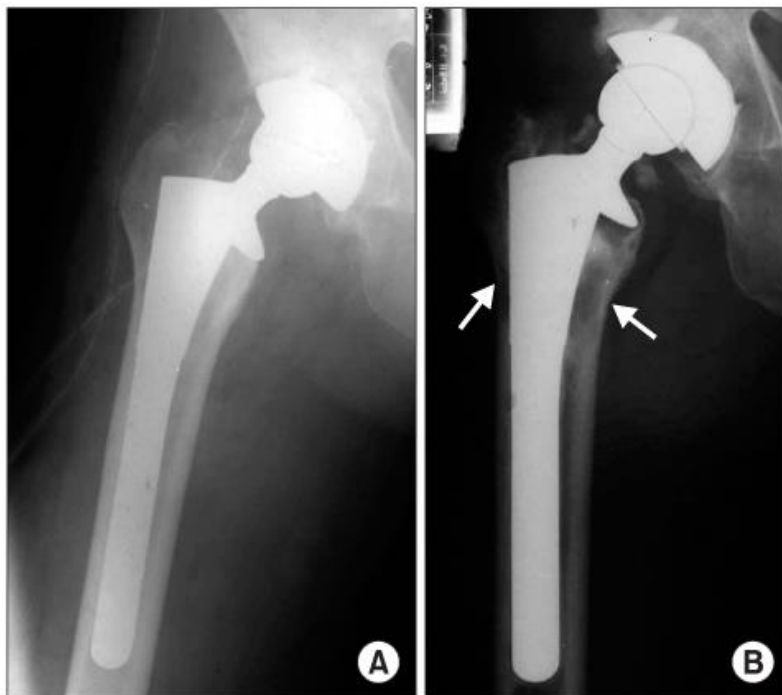


Figura 2. Exemplo de *stress shielding*. A) Radiografia da cirurgia de artroplastia total de quadril. B) Radiografia de 7 anos após a cirurgia de artroplastia mostrando a perda óssea causada pelo *stress shielding*. Fonte: adaptado de (LIM et al., 2012)

Propriedades superficiais como hidrofobicidade, composição química, energia superficial, topografia e rugosidade interferem diretamente na adsorção proteica, ou seja, a adsorção proteica e consequente adesão celular é melhorada quando: a hidrofobicidade superficial é a máxima possível; o material utilizado é biocompatível e/ou bioativo; as cargas superficiais são variadas, aumentando a afinidade com grupos funcionais químicos diversos das proteínas; e a topografia somada à rugosidade superficial, imitam a escala biológica (BALANI et al., 2015).

*Scaffolds* possuem estrutura do tipo porosa, que melhora a fixação biológica, promove o ancoramento celular e sua proliferação, além da melhora na neovascularização local, resultando em melhor osseointegração (YAN et al., 2010; CABEZAS-VILLA et al., 2018).

## 2.3. SCAFFOLDS

Diversos estudos mostram que estruturas porosas, os *scaffolds*, melhoram a atividade celular, facilitando o crescimento e o desenvolvimento de novas células que melhoram a osseointegração e conseqüentemente a ancoragem do implante (JAKUBOWICZ et al., 2013; ARIFVIANTO et al., 2014; NAZARI et al., 2016; CHEN et al., 2017).

Para aplicações na medicina, os *scaffolds* podem ser fabricados em materiais diversos, podendo ser: biomaterial cerâmico, como hidroxiapatita; polimérico, podendo ser biodegradável; ou metálico, em casos de aplicações estruturais. As técnicas de fabricação dos *scaffolds* metálicos variam entre: metalurgia do pó; expansão por bolhas de gás pressurizadas; deposição de pó; prototipagem rápida; e o método *space holder*. Dentre estes, o mais utilizado é a técnica de metalurgia do pó associada ao método *space holder*, pois juntos permitem grande variação da porosidade da peça fabricada, bem como o controle da geometria dos poros nela inseridos (ARIFVIANTO et al., 2014).

A técnica de metalurgia do pó é um processo de fabricação relativamente simples, onde o pó metálico é compactado e sinterizado, e se obtém porosidades de até 35% (Figura 3a). Associado ao método *space holder*, pode-se obter porosidades superiores a 50%, uma vez que, como o nome do método sugere, partículas espaçadoras são adicionadas ao pó metálico de maneira temporária (ARIFVIANTO et al., 2014).

### 2.3.1. Metalurgia do pó associada ao método *space holder*

A metalurgia do pó convencional é um processo de fabricação flexível, que permite a manufatura de peças a partir de ligas criadas entre materiais cuja afinidade físico-química não exista, uma vez que não ocorre a fusão destes materiais e, conseqüentemente, não ocorrendo misturas líquidas. Sendo assim, este processo consiste na mistura dos materiais em pó, na compactação e sinterização, conforme Figura 3b (CHIAVERINI, 1992; JAKUBOWICZ et al., 2013).

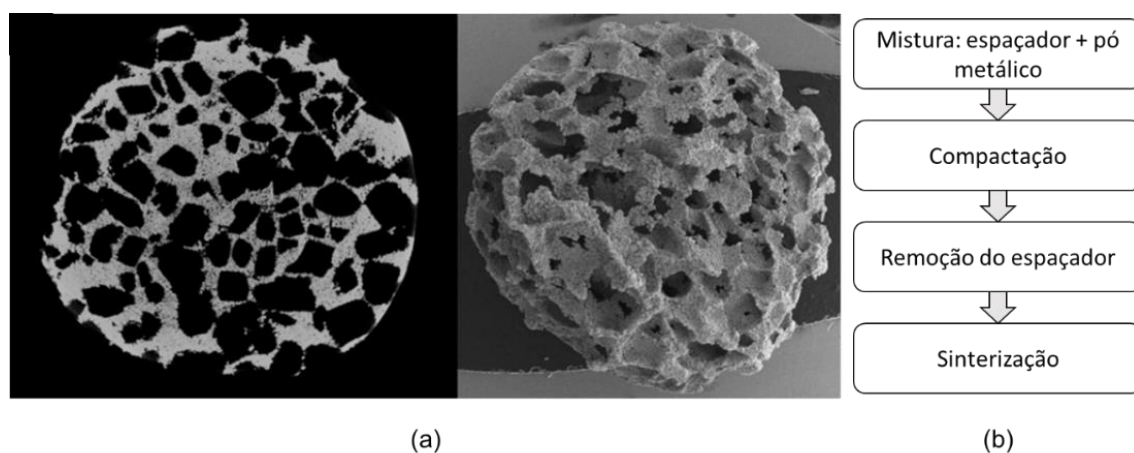


Figura 3. (a) Peça produzida pelas técnicas associadas. Imagens da peça sinterizada: à esquerda, feita pela técnica de tomografia computadorizada e, à direita, imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Fonte: adaptado de (JAKUBOWICZ et al., 2013). (b) Fluxograma das etapas que constituem o processo de fabricação do método *space holder* associado a metalurgia do pó. Fonte: Autora.

A fabricação de peças a partir da metalurgia do pó associada ao método *space holder* difere da metalurgia do pó convencional na etapa da mistura, a qual é constituída tanto de pó metálico quanto de partículas que atuam como espaçadores, e em uma etapa opcional após a compactação, cujo objetivo é a remoção do espaçador. Este procedimento é opcional pois o espaçador também pode ser removido durante a sinterização (DUNAND, 2004; JAKUBOWICZ et al., 2013; TOPTAN et al., 2017).

A mistura é etapa fundamental do processo, pois sua homogeneidade significa menos segregação e melhor distribuição de poros na peça final sendo composta por pós metálicos, desmoldante e espaçador, conforme o caso (CHIAVERINI, 1992; JAKUBOWICZ et al., 2013). Segundo a literatura, é comum o uso de glicerina, PVA, etanol, entre outros (JAKUBOWICZ et al., 2013; ARIFVIANTO et al., 2014; TOPTAN et al., 2017). Já o espaçador tem a finalidade de gerar espaços vazios no corpo de prova através da sua evaporação, sendo assim, seu ponto de fusão deve ser muito inferior aos dos materiais metálicos. *Scaffolds* metálicos podem ser feitos com espaçadores de cloreto de sódio (sal), açúcar, fluoreto de sódio, uréia, magnésio, casca de arroz (CHIAVERINI, 1992; NIU et al., 2009; BOMFIM et al., 2012; JAKUBOWICZ et al., 2013; ARIFVIANTO et al., 2014; NAZARI et al., 2016; CHEN et

al., 2017; TOPTAN et al., 2017; WANG et al., 2017). A seleção do material deve levar em consideração possíveis riscos à saúde do paciente bem como a interação e reação celular quando implantado. Ensaios de difração de raios-X (DRX) mostraram a presença de resíduos provenientes do espaçador (JAKUBOWICZ et al., 2013).

A compactação dá forma ao pó (geometria final da peça), sem resistência mecânica, e tem interferência direta na qualidade da sinterização pois, quanto maior é a pressão aplicada, mais próximas estarão uma partícula da outra, facilitando a etapa seguinte de sinterização. Segundo a literatura, a pressão varia entre 200 e 600 MPa (CHIAVERINI, 1992; NIU et al., 2009; BOMFIM et al., 2012; JAKUBOWICZ et al., 2013; ARIFVIANTO et al., 2014; NAZARI et al., 2016; CHEN et al., 2017; TOPTAN et al., 2017; WANG et al., 2017; CABEZAS-VILLA et al., 2018).

A resistência mecânica final é obtida durante a etapa de sinterização, que promove a ligação entre as partículas metálicas e influencia a resistência mecânica da peça sinterizada, sob temperatura inferior à de fusão do(s) pó(s) metálico(s). Para o titânio, alguns autores utilizam essa temperatura entre 1100 e 1400 °C, com taxa de aquecimento de 5 ou 10 °C/min sob atmosfera controlada (CHIAVERINI, 1992; NIU et al., 2009; BOMFIM et al., 2012; JAKUBOWICZ et al., 2013; ARIFVIANTO et al., 2014; NAZARI et al., 2016; CHEN et al., 2017; TOPTAN et al., 2017; WANG et al., 2017; CABEZAS-VILLA et al., 2018).

### **2.3.2. Sinterização**

A sinterização é uma técnica que, utilizando a energia térmica, aglomera partículas produzindo peças com densidade controlada a partir de pós metálicos, cerâmicos e/ou poliméricos. Pode ser classificada em sinterização no estado sólido ou no estado líquido, cuja diferença é a temperatura utilizada no processo, sendo que o primeiro ocorre entre as linhas *solvus* e *solidus* e a segunda entre as linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama de fases do material (VLACK, 1970; SUK-JOONG L.KANG, 2005).

O processo de sinterização pode ser dividido em três etapas, como exemplificado na Figura 4 (SUK-JOONG L.KANG, 2005; FERREIRA, 2013):



1. Etapa inicial: Início da formação do pescoço, ou seja, a ligação entre as partículas é formada através da migração dos átomos de toda a superfície da partícula para a região de formação do pescoço;
2. Etapa intermediária: Início do crescimento de grão, nesta etapa a taxa de sinterização é menor que na etapa 1;
3. Etapa final: Densificação da peça com presença de poros arredondados e crescimento acelerado de grão;

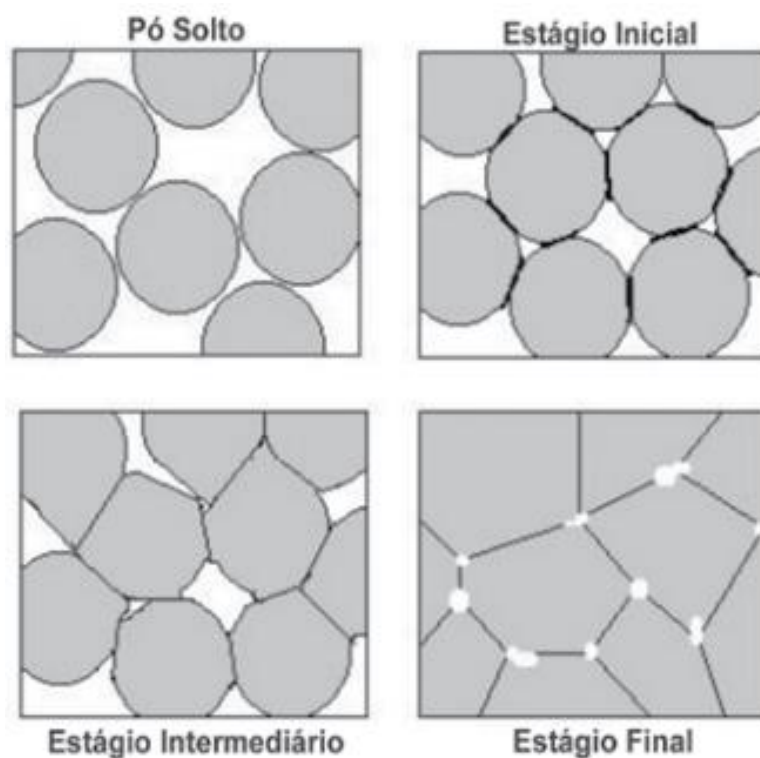


Figura 4. Etapas da sinterização. Fonte: Adaptado de (BONALDI et al., 2008).

A temperatura é principal influente deste processo, uma vez que a melhora da sinterização, que gera o aumento na densificação das amostras produzidas e consequente redução de microporos provenientes do processo, são diretamente relacionadas com o aumento da temperatura de sinterização utilizada, e o tempo de exposição é variável conforme o processo de sinterização escolhido (PEÇANHA JÚNIOR et al., 2016).

## 2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 2.4.1. O módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade está relacionado diretamente com as forças de ligações interatômicas dos átomos e moléculas de um material sólido qualquer, indicando sua rigidez e dependência da temperatura, uma vez que são inversamente proporcionais. Pode ser obtido a partir de três técnicas experimentais: (i) através da curva de carga aplicada *versus* profundidade de penetração, em um ensaio de indentação instrumentada; (ii) via ultrassom; (iii) ou pela curva tensão vs. deformação gerada a partir de ensaios de tração, flexão ou compressão (GARCIA et al., 2012). O valor do módulo de elasticidade,  $E$ , obtido através da inclinação da curva tensão,  $\sigma$  (MPa), vs. Deformação,  $\epsilon$  (mm/mm), é calculado pela equação que representa esta inclinação, como mostrado na Figura 5, onde

Materiais cuja força de ligação interatômica é fraca, apresentam menor inclinação da curva, uma vez que necessitam de menos força aplicada para que a separação entre os átomos ocorra. O inverso também ocorre, para materiais com ligações químicas fortes a inclinação é maior, visto que necessitam de maior força para que esta separação ocorra (CALLISTER, 2007).

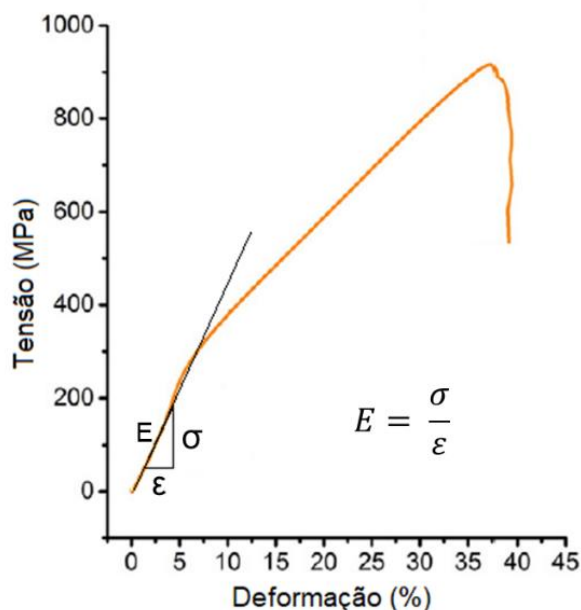


Figura 5. Exemplo de curva tensão-deformação de *scaffolds* de Co-Cr e reta tangente para obtenção do módulo de elasticidade. Fonte: Adaptado de (LIMMAHAKHUN et al., 2017).

Nas curvas tensão vs. deformação é possível, também, identificar estágios de deformações elásticas e plásticas e o momento da ruptura, caracterizada pelo decréscimo abrupto da tensão. A Figura 6 mostra curvas de *scaffolds* de titânio sinterizados em diferentes proporções de espaçador (0%, 3%, 5%, 10%, 20% 30%, 40% e 50% em volume) sob pressão de compactação de 500 MPa e temperaturas de sinterização de 1150, 1200 e 1260 °C, onde esses estágios estão indicados pelas setas (CABEZAS-VILLA et al., 2018).

Percebe-se, também, a grande redução da tensão máxima necessária para ruptura do corpo de prova conforme o aumento da proporção de espaçador e devido à redução da temperatura de sinterização entre as amostras com 0% de espaçador, Figura 6. Porém, a inclinação da região linear, deformação elástica, permanece constante até a curva com 3% de espaçador, acima desta proporção, a inclinação reduz, e, conseqüentemente, o módulo de elasticidade.

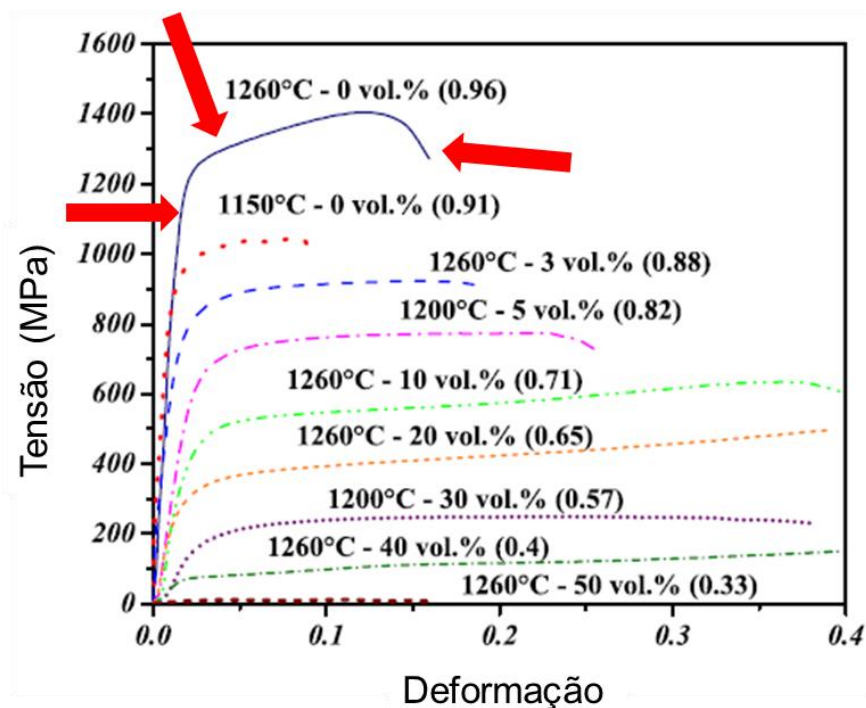


Figura 6. Curva tensão vs deformação de *scaffolds* de titânio. Fonte: (CABEZAS-VILLA et al., 2018).

Na Tabela 2 são apresentados alguns valores de módulos de elasticidade encontrados na literatura, segundo porosidade aproximada e o material utilizado na fabricação dos *scaffolds*, utilizando a metalurgia do pó. Percebe-se a redução considerável do módulo de elasticidade em relação ao titânio fabricado por fundição, que é de 110 GPa.

Tabela 2. Dados de módulo de elasticidade de acordo com o material e a porosidade obtida do *scaffold* feito a partir da metalurgia do pó.

Material	Porosidade aproximada	Módulo de Elasticidade, E	Referência
TiNb	40%	6,4 +/- 0,17 Gpa	(FERREIRA, 2013)
Ti	70%	18 +/- 0,3 MPa	(LEE et al., 2009)
Ti	80%	2,87 GPa	(CACHINHO, 2006)
Ti6Al4V	90%	0,80 GPa	(CACHINHO, 2006)

## 2.5. SUPERFÍCIES BIOMIMÉTICAS

Superfícies biomiméticas são aquelas fabricadas visando imitar a estrutura do tecido ósseo, favorecendo a osseointegração. A deposição de hidroxiapatita sobre o

material do implante é o tratamento mais comum utilizado, por gerar resposta rápida à regeneração óssea devido à semelhança química entre este material e o osso (KAUR, 2017). A solução de SBF (*Simulated Body Fluid*) é utilizada para a formação dessa camada tornando a superfície bioativa (KOKUBO, 1996). Essa solução foi desenvolvida inicialmente como um teste de bioatividade e, posteriormente, devido à capacidade de se depositar hidroxiapatita (HAp) em amostras imersas nessa solução, tornou-se um meio de modificação superficial com o objetivo de promover crescimento celular (BOHNER et al., 2009). A Figura 7 mostra resultados reportados pela literatura que mostram que o crescimento celular foi maior em superfície com hidroxiapatita, quando comparados à superfície do titânio puro (LEE et al., 2009). A Figura 8 mostra a relação entre o tempo de exposição da superfície à solução SBF e a espessura da camada formada sobre superfície de titânio tratada superficialmente em solução de NaOH, que aumentou de 0,71  $\mu\text{m}$  para 3,36  $\mu\text{m}$  com o aumento de exposição de 1 para 21 dias, respectivamente (MA et al., 2003).

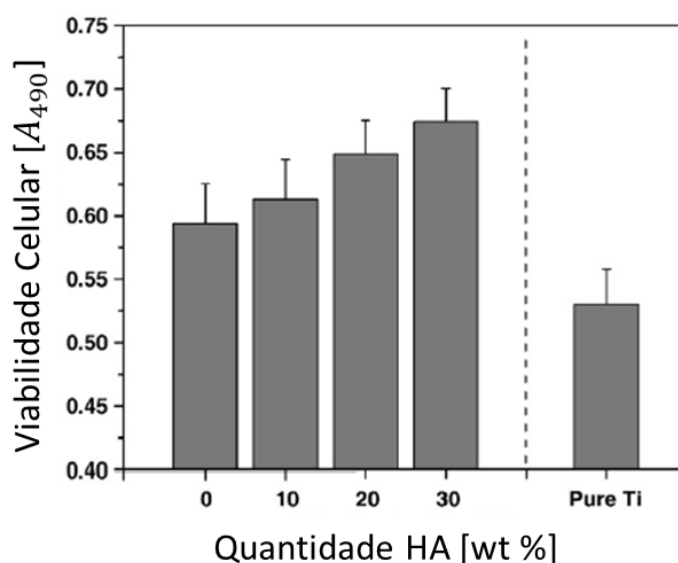


Figura 7. Resultados de viabilidade celular em superfícies com hidroxiapatita, HAp, e em superfície de titânio puro, sem HAp. Fonte: (LEE et al., 2009).

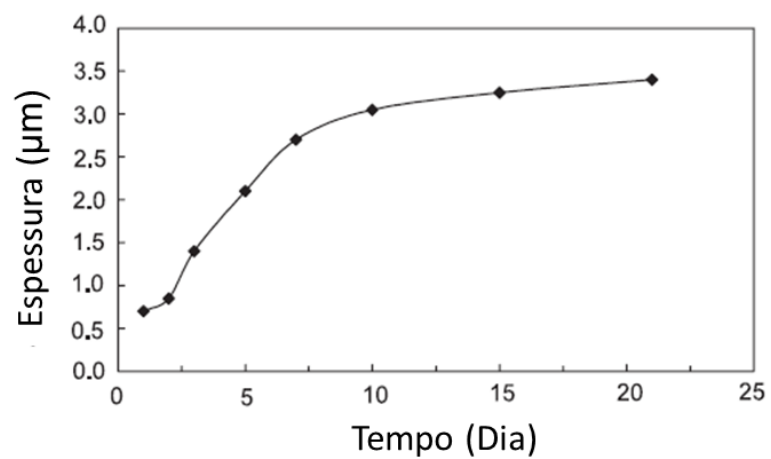


Figura 8. Resultados do aumento da espessura de HA conforme o aumento do tempo de imersão em solução SBF. Fonte: (MA et al., 2003).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais adotados estão mostrados no fluxograma de atividades (Figura 9).

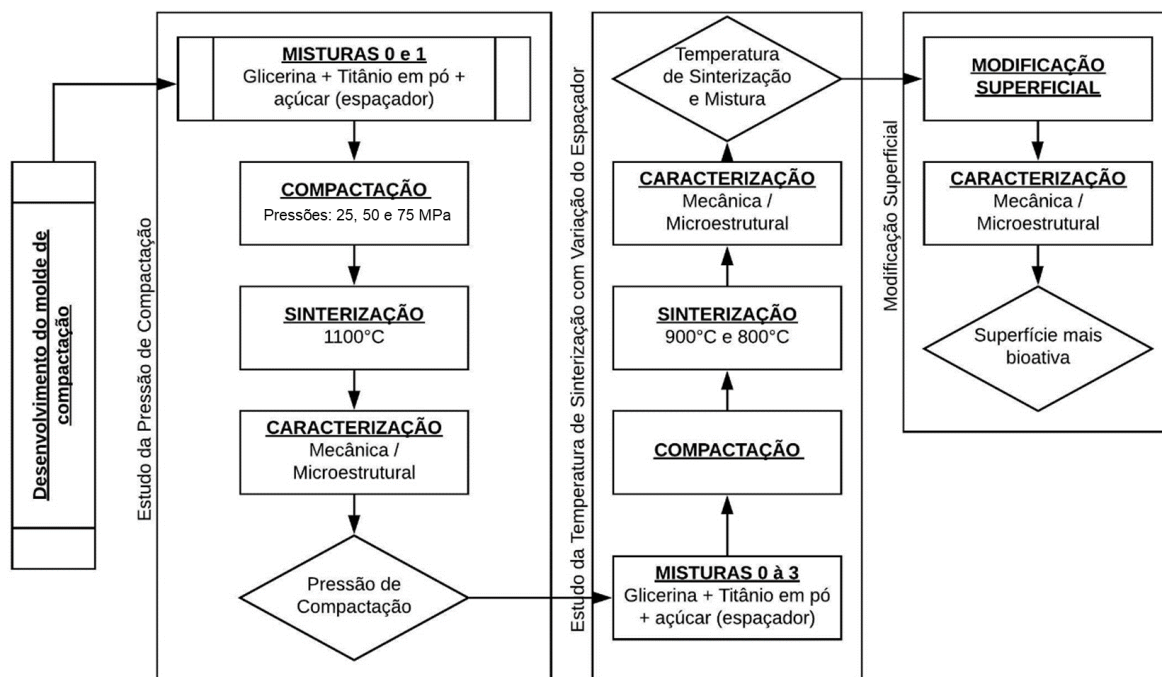


Figura 9. Fluxograma de atividades adotado, onde as etapas de decisões Pressão de Compactação e Temperatura de Sinterização e Mistura, são pré-requisitos para as etapas seguintes.

Este projeto foi dividido em três grandes partes:

I. O estudo da pressão de compactação, onde a temperatura de sinterização e a proporção titânio/espaçador foram fixadas em 1100 °C e 0,40 g de Ti e 0,20 g de açúcar (33% em peso de espaçador), respectivamente, com variação na pressão de compactação de 25, 50 e 75 MPa, cujo objetivo foi de avaliar a sua influência sobre as propriedades mecânicas;

II. O estudo da temperatura de sinterização com variação do espaçador que, com a pressão fixada após avaliação das propriedades mecânicas (parte I), variou-se a temperatura de sinterização (800 °C e 900 °C) afim de estudar sua influência sobre as propriedades mecânicas nas misturas 1 (33% em peso de espaçador), 2 (0,30 g Ti e 0,30 g açúcar, 50% em peso de espaçador) e mistura 3 (0,20 g Ti e 0,40

g açúcar, 66% em peso de espaçador), comparando à mistura 0 (referência, 0% em peso de espaçador).

III. E a terceira e última parte, biofuncionalização das amostras cujas condições foram de maior porosidade aparente e menores módulo de elasticidade e resistência à fratura, visando promover sua bioatividade.

As proporções das misturas 0, 1, 2 e 3 estão apresentadas na Tabela 3, assim como a nomenclatura adotada e as condições em que cada amostra foi fabricada.

Tabela 3. Nomenclatura adotada para os corpos de prova produzidos com os diferentes parâmetros de composição de mistura e pressão de compactação.

Nomenclatura	Proporção Titânio / espaçador (g)			Pressão de compactação (MPa)	Parâmetros de sinterização					
	Mistura	Ti	Açúcar		Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rampa de Aquecimento (°C/min)			
0%25	Mistura 0	0,60	0	25	1100°C	1 hora	10°C/min			
0%50		0,60	0	50						
0%75		0,60	0	75						
33%25	Mistura 1	0,40	0,20	25						
33%50		0,40	0,20	50						
33%75		0,40	0,20	75						
50%1100	Mistura 2	0,30	0,30	75				900°C	1 hora	10°C/min
66%1100	Mistura 3	0,20	0,40	75						
0%900	Mistura 0	0,60	0	75						
33%900	Mistura 1	0,40	0,20	75	800°C	1 hora	10°C/min			
50%900	Mistura 2	0,30	0,30	75						
0%800	Mistura 0	0,60	0	75						
33%800	Mistura 1	0,40	0,20	75	800°C	1 hora	10°C/min			
50%800	Mistura 2	0,30	0,30	75						

O pó de titânio foi fornecido por Brats Indústria e Comércio de Produtos Metálicos Especiais (Cajati – SP) e o espaçador utilizado foi o açúcar tipo cristal marca Caravelas.

A compactação uniaxial foi feita utilizando uma prensa hidráulica manual com capacidade máxima de 15 toneladas (187,5 MPa), marca Bovenau modelo PT15500 (Figura 10).

A sinterização foi feita em forno elétrico com atmosfera controlada de Argônio 5.0 e pressão de 15 psi, ou 1 kgf/cm<sup>2</sup> (Figura 11 e Figura 12), rampa de aquecimento de 10 °C/min por 1 hora e resfriamento lento dentro do forno.





Figura 10. Prensa hidráulica manual com capacidade máxima de 15 toneladas, marca Bovenau modelo PT15500.



Figura 11. Forno elétrico com atmosfera controlada.

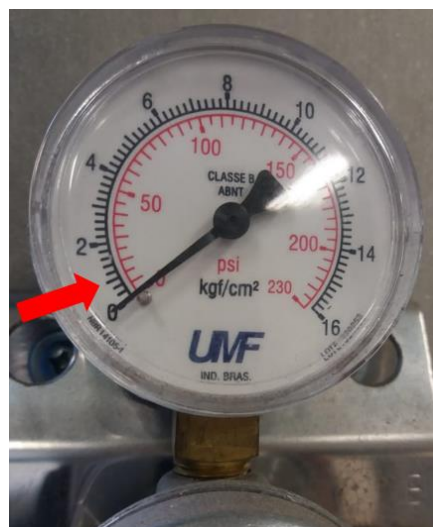


Figura 12. Válvula de pressão utilizada para controle da vazão de gás para o forno.



### 3.2. ESTUDO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO

#### 3.2.1. Preparação das amostras

A preparação das amostras teve início com a mistura dos componentes (glicerina, titânio em pó e açúcar), que em seguida foi vazada em molde, compactada e sinterizada (após desmolde).

A pressão foi variada em 25, 50 e 75 MPa e as condições de sinterização estipuladas em 1100 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min (BOMFIM et al., 2012) e patamar de 1 hora (JAKUBOWICZ et al., 2013), como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Condições de fabricação das amostras do Estudo da Pressão de Compactação.

Estudo da Pressão de Compactação						
Nomenclatura	Massa (g)		Pressão de compactação	Parâmetros de sinterização		
	Ti	Açúcar		Temperatura	Tempo	Rampa de Aquecimento
Amostras de referência	0%25	0,60	0	1100°C	1 hora	10°C/min
	0%50	0,60	0			
	0%75	0,60	0			
Amostras com espaçador	33%25	0,40	0,20			
	33%50	0,40	0,20			
	33%75	0,40	0,20			

### 3.3. ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DO ESPAÇADOR

#### 3.3.1. Preparação das amostras

Assim como na primeira parte do projeto, nesta, as amostras são preparadas a partir da mistura dos componentes, em seguida compactadas, desmoldadas e sinterizadas. Porém aqui, a variação foi da temperatura de sinterização e da proporção dos componentes, como mostrado na Tabela 5.

A pressão de compactação foi fixada em 75 MPa, pois apresentou maior porosidade aparente e menor módulo de elasticidade, nos resultados obtidos nos ensaios de caracterização mecânica da primeira parte do projeto.

Tabela 5. Condições de variação do Estudo da Temperatura de Sinterização com Variação de Espaçador.

Estudo da Temperatura de Sinterização com Variação de Espaçador							
Nomenclatura	Massa (g)			Pressão de compactação	Parâmetros de sinterização		
	Ti	Açúcar			Temperatura	Tempo	Rampa de Aquecimento
Variação da proporção	0%1100	0,60	0,00	75 MPa	1100°C	1 hora	10°C/min
	33%1100	0,40	0,20				
	50%1100	0,30	0,30				
	66%1100	0,20	0,40				
Variação da temperatura de sinterização	0%900	0,60	0		900°C		
	33%900	0,40	0,20				
	50%900	0,30	0,30		800°C		
	0%800	0,60	0				
	33%800	0,40	0,20				
	50%800	0,30	0,30				

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVA

A caracterização dos corpos de prova foi realizada através de ensaios de porosidade aparente, ensaios de caracterização microestrutural e ensaios de caracterização mecânica. A caracterização microestrutural foi feita com o objetivo de verificar geometria dos poros e sinterização e fases presentes, utilizando os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Tescan modelo Vega3, e difratometria de raios-X (DRX), varredura de 20 à 90°, ângulo de incidência de 5° e velocidade de varredura igual a 2 °/min e passo de 0,02 °, marca Shimadzu modelo XRD-7000, respectivamente, ambos do Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais (LaCEM – PUCPR).

A porosidade aparente foi determinada utilizando a Equação (1), de acordo com a metodologia descrita em DUTRA et al. (2005), que relaciona a massa úmida após 1 hora de fervura em água, resfriado e enxuto,  $M_U$ , a massa do CP após secagem a 110°C,  $M_S$ , e a massa imersa em água,  $M_I$ .

$$PA(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100 \quad (1)$$

A  $M_I$  foi obtida através da imersão do CP sinterizado em água destilada, utilizando o acessório para densidade da balança de alta precisão (marca Genaka, modelo AG-200) do LaCEM – PUCPR. Em seguida, o CP foi submetido à fervura, também em água destilada, por 1 hora, o excesso de água foi removido e o CP foi

pesado, em balança (acessório removido), obtendo  $M_u$ . Logo em seguida, o CP foi exposto à secagem por um período de 1 hora e novamente pesado, obtendo  $M_s$ .

A caracterização mecânica foi feita através dos ensaios de compressão, para se obter o módulo de elasticidade a partir da inclinação da curva tensão vs. deformação, realizado segundo a norma ASTM B331-10 (BOMFIM et al., 2012), na máquina de ensaio universal EMIC modelo DL-500, do LaCEM-PUCPR. A resistência à fratura foi obtida através do ensaio *ball-on-three-ball* (B3B), na máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e utilizando o programa Trapezium Lite X, instalado no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG, como explicado na sequência.

### 3.4.1. Ensaio *ball-on-three-balls*

O ensaio *ball-on-three-balls*, B3B, é uma técnica simples para ensaio de flexão usado, principalmente, para o cálculo da resistência máxima à fratura de materiais frágeis a partir da força aplicada sobre a amostra por uma esfera superior (e), utilizando-se de um punção (a), contra a amostra (i) apoiada sobre outras três esferas inferiores (h), como mostra a Figura 14 (ZIELKE et al., 2016; SENK, 2017).

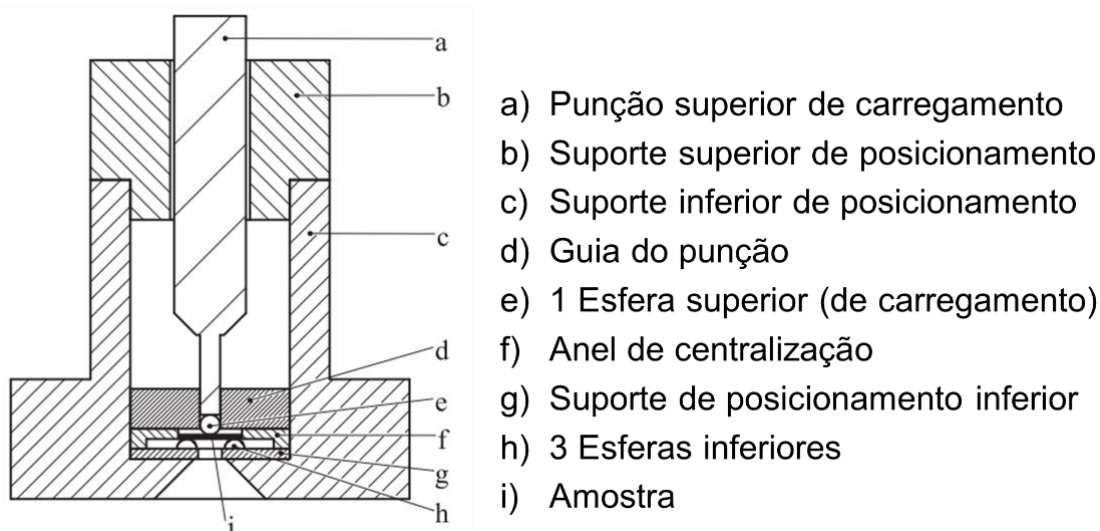


Figura 14. Esquema de funcionamento do ensaio de tenacidade à fratura B3B.

Fonte: adaptado de (ZIELKE et al., 2016).

A principal desvantagem do ensaio B3B é a dificuldade em aproximações analíticas, uma vez que inúmeros fatores geométricos e de material devem ser considerados. No entanto, suas vantagens são diversas, como, por exemplo, o fato

de este teste admitir amostras tanto em formato de discos quanto retangulares; o ensaio B3B não é sensível à pequenas alterações de planicidade da amostra, permitindo o teste em corpos de prova sinterizados; também não é sensível à erros quanto ao alinhamento entre o sistema montado, mostrado nas Figura 15 a-b, e nem quanto à determinação dos raios das esferas e amostra (BÖRGER et al., 2004; ZIELKE et al., 2016; SENK, 2017).

A espessura da amostra tem um limite inferior de 500  $\mu\text{m}$ , quando se buscam incertezas da ordem de  $\pm 1\%$ , podendo ser reduzido para 100  $\mu\text{m}$ , caso possa ser admitido incertezas da ordem de  $\pm 5\%$ , (BÖRGER et al., 2004).

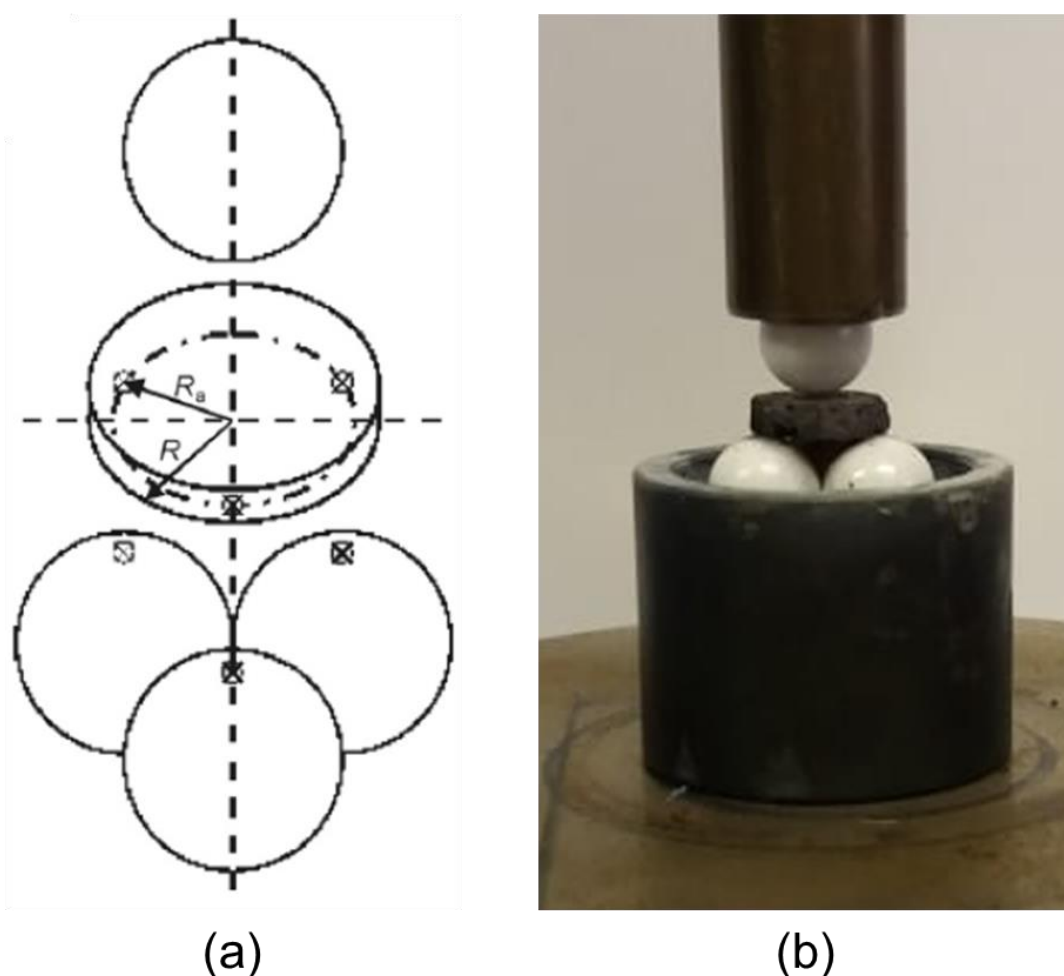


Figura 15. Alinhamento das esferas e da amostra no ensaio B3B. (a)Fonte: *apud* (SENK, 2017). (b) Alinhamento durante o ensaio B3B. Fonte: a autora

A tensão máxima à fratura,  $\sigma_{max}$ , pode ser calculada através da equação (2), que relaciona a força aplica sobre a amostra,  $F$  (N), da esfera superior, a espessura da amostra,  $t$  (mm), e um fator adimensional,  $f$ , que depende das variáveis  $\alpha$ , razão

entre a espessura da amostra e o raio R da amostra de ensaio ( $\alpha = t/R$ );  $\beta$ , relação entre o suporte  $R_{um}$  e o raio da amostra R ( $\beta = R_{um}/R$ ); e  $\nu$ , coeficiente de Poisson que para o titânio é  $\nu = 0,32$ .

$$\sigma_{max} = f(\alpha, \beta, \nu) \frac{F}{t^2} \quad (2)$$

Como reportado pela literatura, amostras com superfície sinterizada podem apresentar resistência de cerca de 334 MPa. Vitrocerâmicas, dependendo da fração de cristalização do CP, podem apresentar resistência à fratura entre 120 e 290 MPa, em materiais cerâmicos de amostras de raio de 5mm, a resistência é de aproximadamente 98 MPa (BÖRGER et al., 2004; SENK, 2017; QUINTANA et al., 2019)

### 3.5. BIOFUNCIONALIZAÇÃO EM SBF

A modificação superficial em SBF foi feita na amostra que apresentou propriedades mecânicas mais adequadas, sendo avaliado além da porosidade, módulo de elasticidade e resistência à fratura, sua repetibilidade de fabricação.

Fabricou-se 8 CPs que foram imersos, separadamente, na solução de SBF preparada e deixados, sob agitação constante à 37 °C, em banho maria, marca Quimis modelo Q226M1. Quatro desses 8 CPs foram retirados e caracterizados após 7 dias. E, após 14 dias, os outros 4 CPs foram caracterizados.

Optou-se pela exposição dos CPs em 7 e 14 dias pois, como reportado na literatura, a formação de hidroxiapatita se inicia após dias de exposição em solução SBF, dependendo das condições superficiais da amostra, e em 14 dias há a formação total e aumento de hidroxiapatita na superfície (DAGUANO, 2011). Além disso, outros estudos mostram que em 7 dias há início da linearização da curva de formação de HA, como mostrado anteriormente na Figura 8, (MA et al., 2003).

A solução escolhida, c-SBF, é uma modificação da solução de SBF original, também conhecida por solução de Kokubo, por ser mais parecida com o plasma sanguíneo, apresentando redução de 148 mM de  $Cl^-$  para 125 mM de  $Cl^-$ , enquanto que no sangue humano essa concentração é de 103 mM, além de possuir maior

capacidade de indução da formação de hidroxiapatita em cerâmicas, metais e polímeros quando comparado à SBF original (BAYRAKTAR et al., 1999).

A Tabela 6 apresenta os componentes químicos e as quantidades de cada um para a preparação desta solução, que seguiu o protocolo desenvolvido por (BAYRAKTAR et al., 1999)

Tabela 6. Composição química e quantidades para preparação da solução de SBF.

Fonte: (BAYRAKTAR et al., 1999).

<b>Componente Químicos</b>	<b>Quantidade</b>
Água deionizada	960 ml
NaCl	6,5456 g
NaHCO <sub>3</sub>	2,2682 g
KCl	0,373 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1419 g
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,3049 g
1 M HCl	9 ml
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,3675 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071 g
Tris [= (CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> ]	6,057 g



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos, iniciando pela definição da pressão de compactação, seguido pela definição da temperatura de sinterização e proporção titânio/espaçador, finalizado pela modificação superficial.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Fez-se ensaio de caracterização microestrutural, MEV e DRX, nas partículas de pó de titânio e do espaçador utilizado a fim de identificação das fases presentes, bem como conhecer geometria e mensurar os tamanhos.

A Figura 16 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os resultados da caracterização microestruturas do pó de titânio, onde as partículas apresentaram um tamanho médio de  $65 \mu\text{m}$  ( $\pm 17 \mu\text{m}$ ), e a fase cristalina presente somente de titânio.

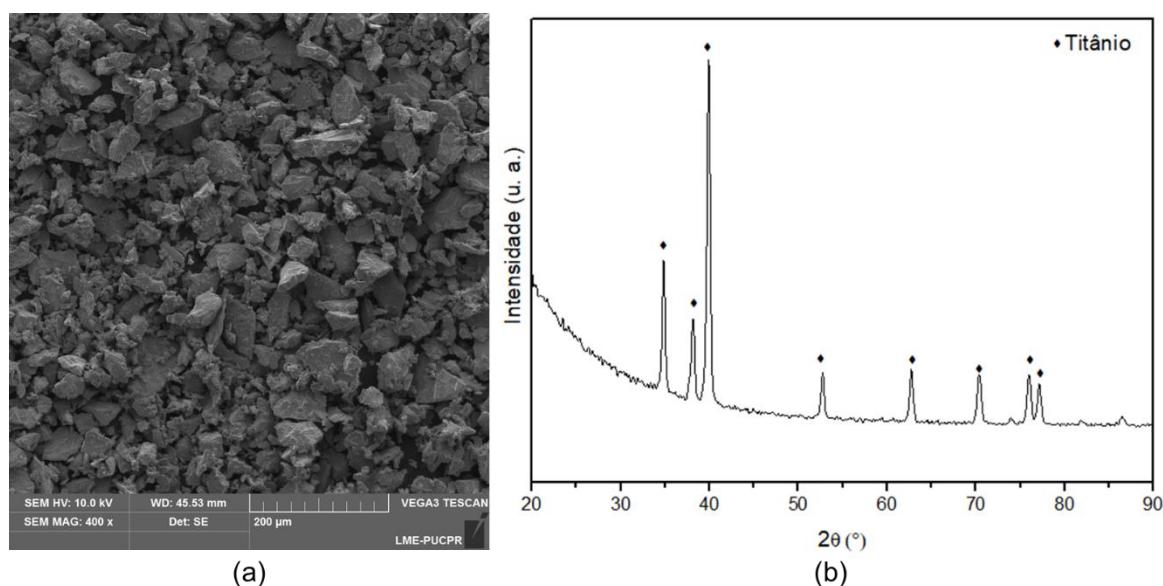


Figura 16. Ensaios de caracterização microestrutural realizados no pó de Ti (a) MEV; (b) DRX, picos indexados segundo a ficha ICDD 01-071-3948.

A Figura 17 mostra os resultados das análises de MEV e DRX que possibilitaram obter dimensão média dos grãos de açúcar igual a  $1025 \mu\text{m} \pm 197,9 \mu\text{m}$  (geometria retangular) e composição química, sucrose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ).

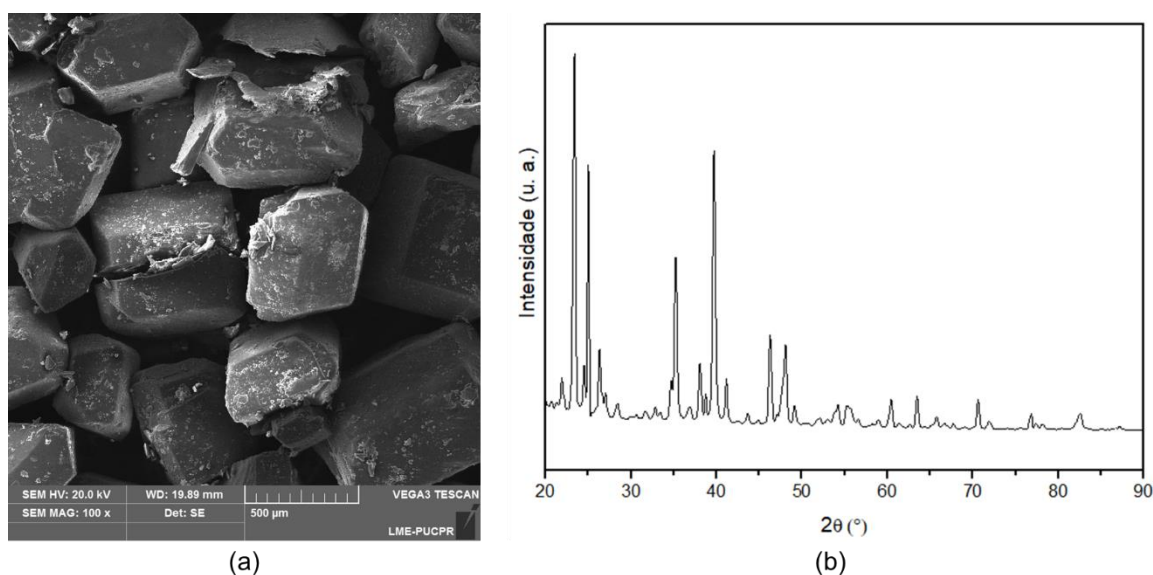


Figura 17. Caracterização microestrutural do açúcar utilizado como espaçador. (a) Imagem de MEV (b) DRX, picos indexados de acordo com ficha ICDD 00-024-1977 – Sucrose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).

## 4.2. ESTUDO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO

### 4.2.1. Análise da microestrutura por MEV

As imagens geradas por MEV são apresentadas na Figura 18, em que as Figura 18 a-c mostram as seções transversais das amostras com espaçador e as Figura 18 d-f mostram as seções transversais das amostras sem espaçador.

Como descrito na literatura, existem dois tipos de poros: poros interconectados e microporos (NIU et al., 2009). Percebe-se maior quantidade de macro poros interligados na amostra cuja pressão foi de 75 MPa (Figura 18c). Como esperado, as amostras de referência (0%25, 0%50 e 0%75) apresentaram microporos, resultado intrínseco do método de fabricação utilizado (SUK-JOONG L.KANG, 2005).

Os detalhes mostrados nas imagens da Figura 18 mostram ampliações de 5 mil vezes. Comparando-as entre si, percebe-se os diferentes graus de sinterização, indicando a maior densificação das amostras de referência quando comparadas às amostras com espaçador.

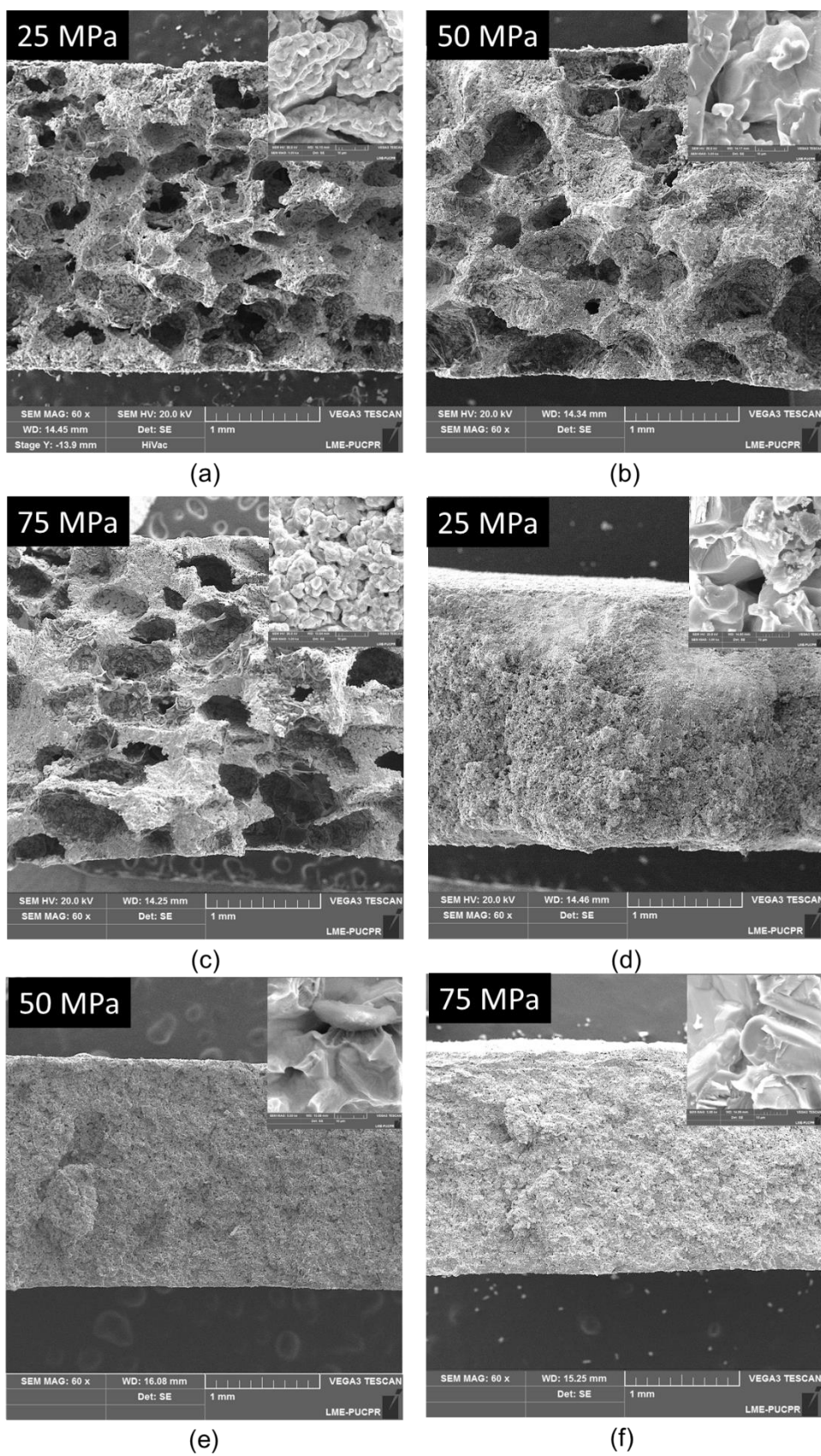


Figura 18. Imagens de MEV das seções transversais das amostras: (a) 33%25 (b) 33%50 (c) 33%75 (d) 0%25 (e) 0%50 (f) 0%75.

#### 4.2.2. Análise da microestrutura por DRX

Os resultados da análise de DRX das amostras sinterizadas com 33% e sem de espaçador são exibidos na Figura 19 a-b, respectivamente. Pôde-se identificar a presença de picos de titânio em todas as amostras, porém, o surgimento de óxidos aconteceu apenas nas amostras com espaçador, indicando que o açúcar ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) contribuiu para a oxidação do titânio.

Como reportado pela literatura, a presença de óxidos de titânio ( $TiO_2$ ) é esperada já que o titânio é muito reativo, se ligando facilmente com o oxigênio do espaçador, mesmo em atmosfera controlada. A presença de óxidos não estequiométricos observados nos difratogramas, pode ser explicada pela temperatura de sinterização inferior aos trabalhos citados, pela deficiência de oxigênio no interior do forno, e pelo tempo de patamar de 1 hora. O espaçador não foi considerado como um possível motivo uma vez que (JAKUBOWICZ et al., 2013) obteve apenas  $TiO_2$  com o mesmo tipo de espaçador utilizado neste projeto.

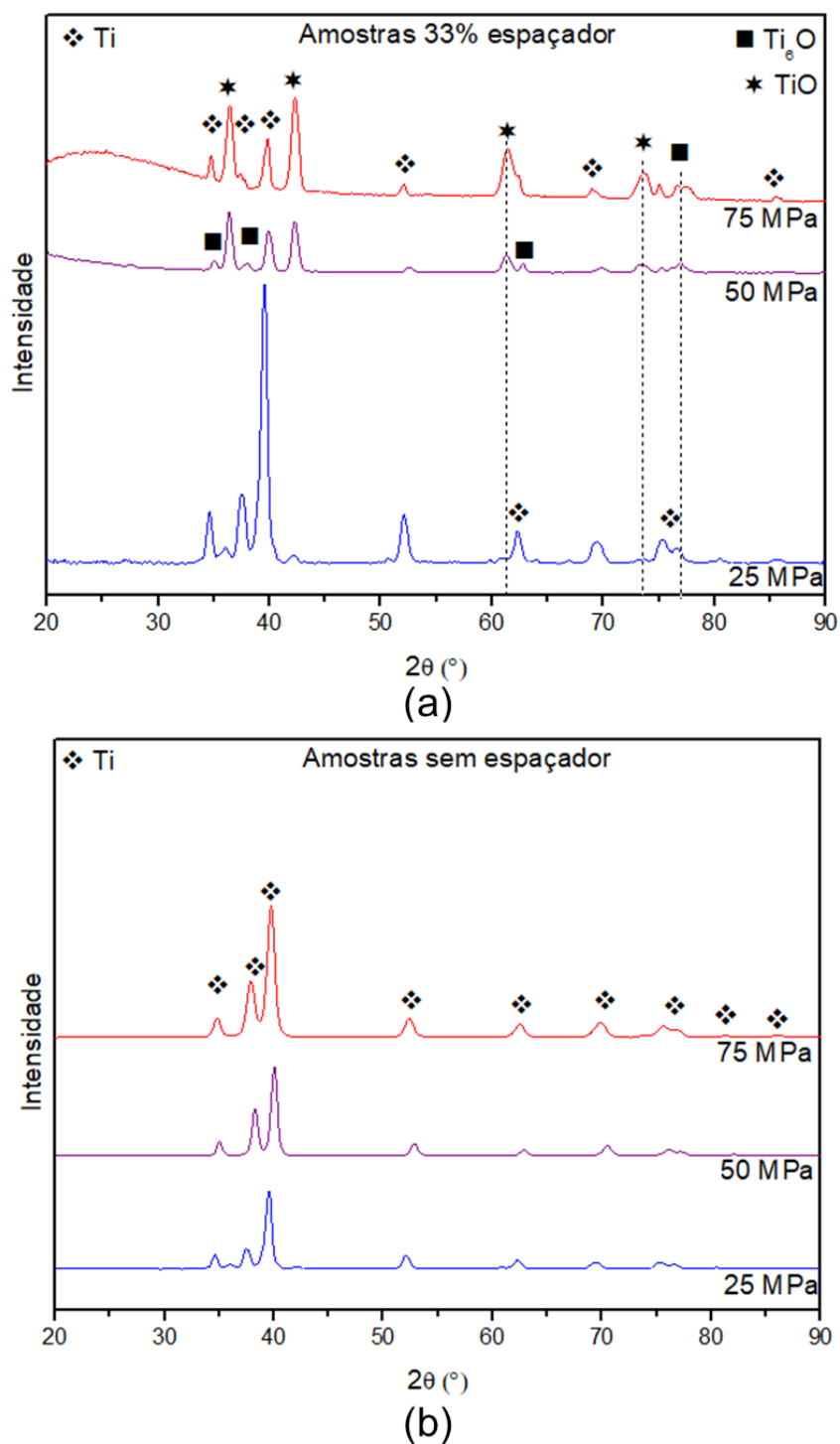


Figura 19. Difratogramas de RX nas amostras fabricadas a partir das pressões de compactação iguais a 25, 50 e 75 MPa. (a) Amostras com 33% de espaçador. (b) Amostras de referência, sem espaçador. Ficha indexadas: Ti<sub>6</sub>O: 01-072-1807; Hongquite: 01-073-9518; Ti: 00-44-1294.

### 4.2.3. Módulo de Elasticidade

A Figura 20 mostra a curva tensão-deformação das amostras sinterizadas com e sem espaçador, nas diferentes pressões de compactação, 25, 50 e 75 MPa. Pode-se identificar três estágios distintos: o primeiro onde ocorre a deformação elástica ao longo do aumento da aplicação da tensão; o segundo, visto apenas na amostra 0% e 25 MPa, referente à deformação plástica do CP; e o terceiro, a redução brusca da tensão, apenas nas amostras com espaçador, indicando a ruptura dos CPs. Como reportado pela literatura, que mostra um estágio inicial de deformação elástica, bem definido, o estágio intermediário de deformação plástica e o estágio final de ruptura, como mostrado na Figura 6 (CABEZAS-VILLA et al., 2018).

Percebe-se, ainda, que os maiores valores de tensão máxima correspondem às amostras 0% e 75 MPa e 0% e 50 MPa, ambas com tensão igual a 59 MPa, seguidas da amostra 0% espaçador e 25 MPa (51 MPa). Dentre as amostras com espaçador, a de 75 MPa de pressão apresentou a maior tensão aplicada (54 MPa), seguida da amostra de 50 MPa (49 MPa) e da de 25 MPa (10 MPa), conforme Figura 20. Como esperado, amostras com maior pressão de compactação apresentaram maior tensão, uma vez que o aumento dessa pressão melhora a sinterização entre as partículas por promover melhor empacotamento no CP. Isso explica, também, a redução da tensão nas amostras 00% e 25 MPa e 33% e 25 MPa, indicando menor grau de sinterização entre as partículas metálicas. Outros resultados de ensaios, como o de porosidade aparente apresentados ao longo deste capítulo, por exemplo, confirmaram esse aumento na proximidade entre as partículas, resultando em variações das porosidades dos CPs sem espaçador.

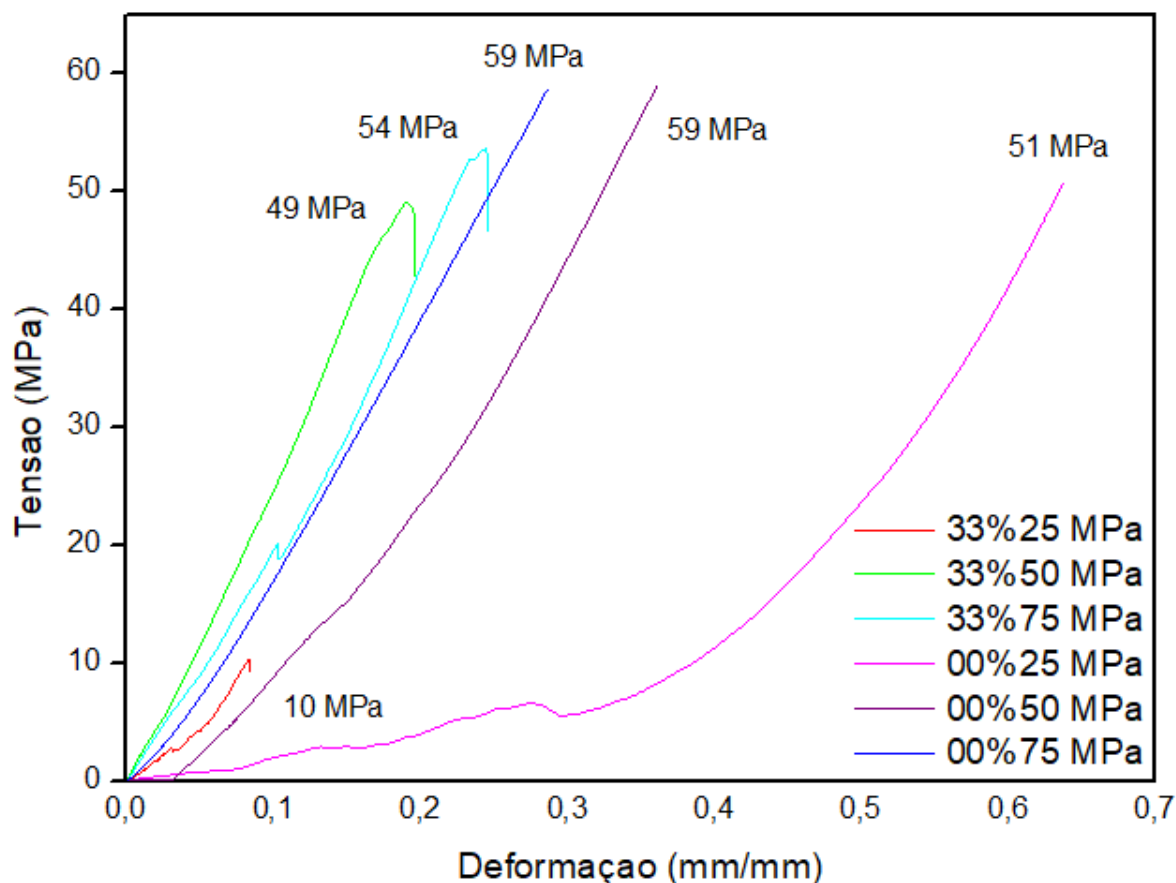


Figura 20. Curva tensão - deformação das amostras sinterizadas com e sem espaçador, nas diferentes pressões de compactação.

A Figura 21 mostra os valores dos módulos de elasticidade obtidos das curvas tensão vs. deformação, mostradas de forma representativa na Figura 20. Para isso, foram ensaiados quatro corpos de prova de cada condição, que geraram quatro curvas distintas, cujo módulo de elasticidade foi obtido pela inclinação da parte linear de cada curva, onde o resultado é a média e desvio padrão do E de cada condição. Observa-se que, dentre as amostras com espaçador, a de menor valor de E foi a de 75 MPa, enquanto que nas amostras sem espaçador, o menor valor foi obtido para a amostra de 25 MPa. Indicando que maiores pressões de compactação resultam em amostras mais densificadas, ou seja, nas amostras sem espaçador, os microporos são reduzidos aumentando o contato e a sinterização entre as partículas o que facilita a propagação de trincas. O mesmo ocorre para amostras com espaçador, o aumento da pressão de compactação resulta em maior proximidade entre as partículas, espaçadoras e metálicas, que, por sua vez, geram maior incidência de poros interconectados quando há a remoção dessas partículas

espaçadoras, fragilizando e reduzindo o módulo de elasticidade do CP. Esta discussão está feita de forma ampla, englobando todos os resultados, na seção denominada Discussão, deste capítulo.

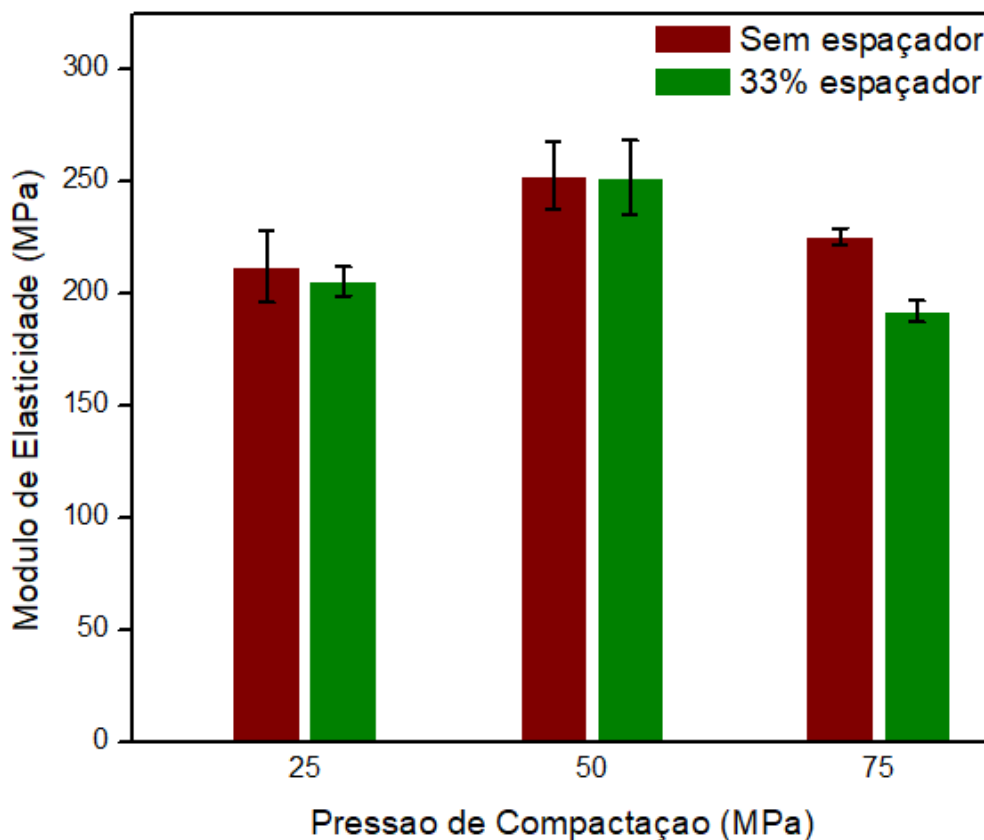


Figura 21. Módulo de elasticidade das amostras sinterizadas com e sem espaçador nas diferentes pressões de compactação.

#### 4.2.4. Porosidade Aparente

A Figura 22 mostra a média e o desvio padrão dos valores obtidos para a porosidade aparente realizados nas amostras sinterizadas com e sem espaçador e pressões de compactação de 25, 50 e 75 MPa. Percebe-se que, nas amostras com espaçador, o aumento da pressão de compactação refletiu diretamente no aumento da porosidade aparente, e, nas amostras sem espaçador, a incidência dos microporos tiveram redução com o aumento da pressão de compactação.

Essa alteração na porosidade de acordo com a pressão de compactação pode ser explicada através do rearranjo das partículas da mistura, ou seja, à medida que



a pressão de compactação é aplicada, as partículas vão se aproximando umas das outras, como discutido na sequência onde todos os resultados serão relacionados.

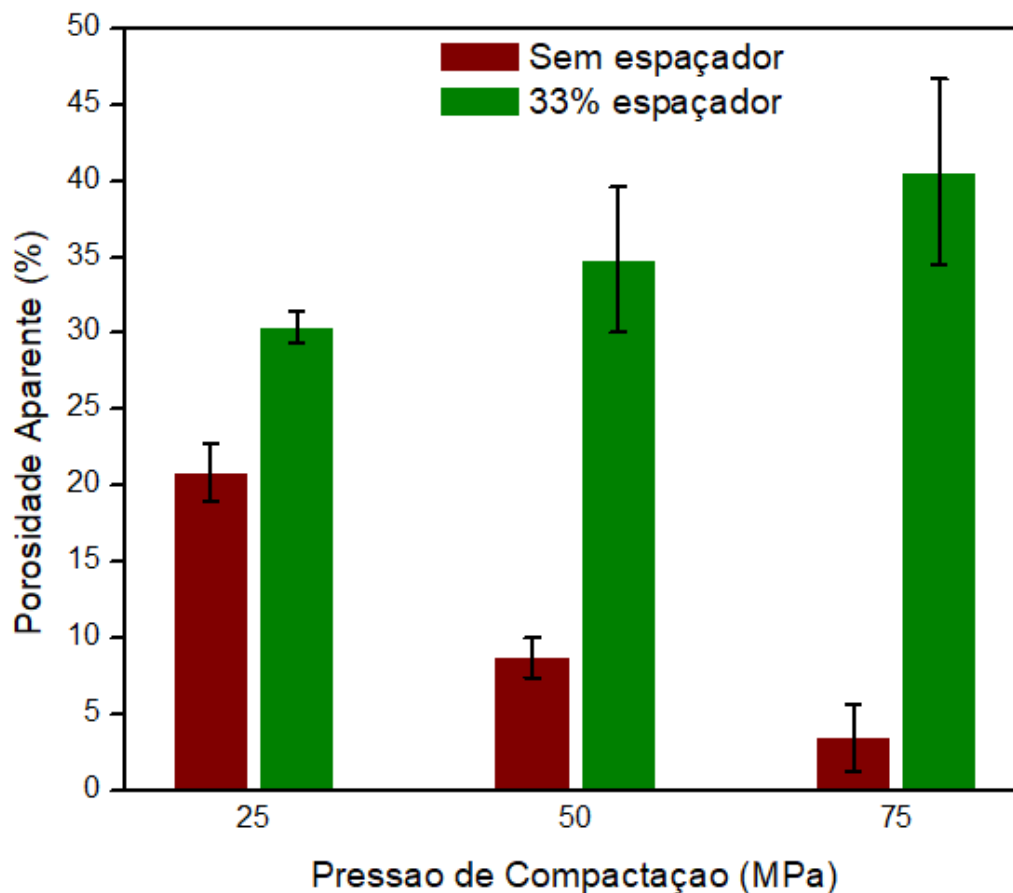


Figura 22. Resultado do ensaio de porosidade aparente nas amostras sinterizadas com e sem espaçador nas diferentes pressões de compactação.

#### 4.2.5. Tensão de Ruptura

A Figura 23 mostra as forças aplicadas sobre as amostras durante o ensaio de B3B, onde quatro CPs de cada condição foi ensaiado, obtendo média e desvio padrão. Percebe-se que para amostras sem espaçador, a força necessária para fraturar o CP foi muito superior que as amostras com espaçador.

A Figura 24 apresenta os valores da resistência máxima à ruptura calculada, através da Equação (1), para cada CP, gerando média e desvio padrão. Como esperado, amostras com espaçador apresentaram valores muito inferiores às amostras sem espaçador, que, dentre elas, a amostra com 0% e 75 MPa teve a menor resistência mecânica.

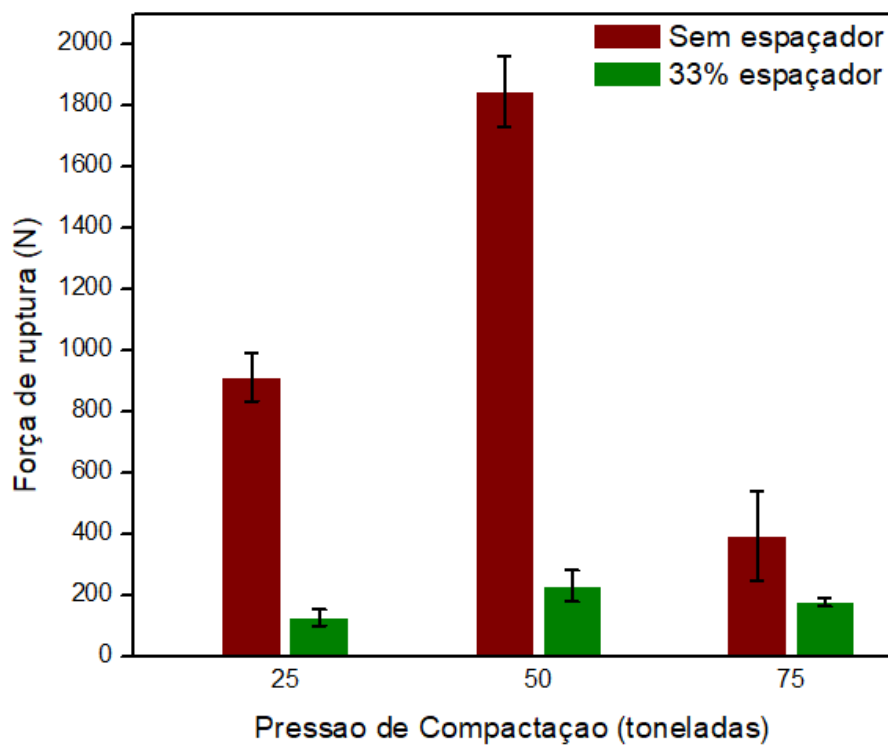


Figura 23. Força máxima aplicada pela esfera superior no ensaio B3B sobre as amostras sinterizadas com 33% de espaçador e sem, nas diferentes pressões de compactação.

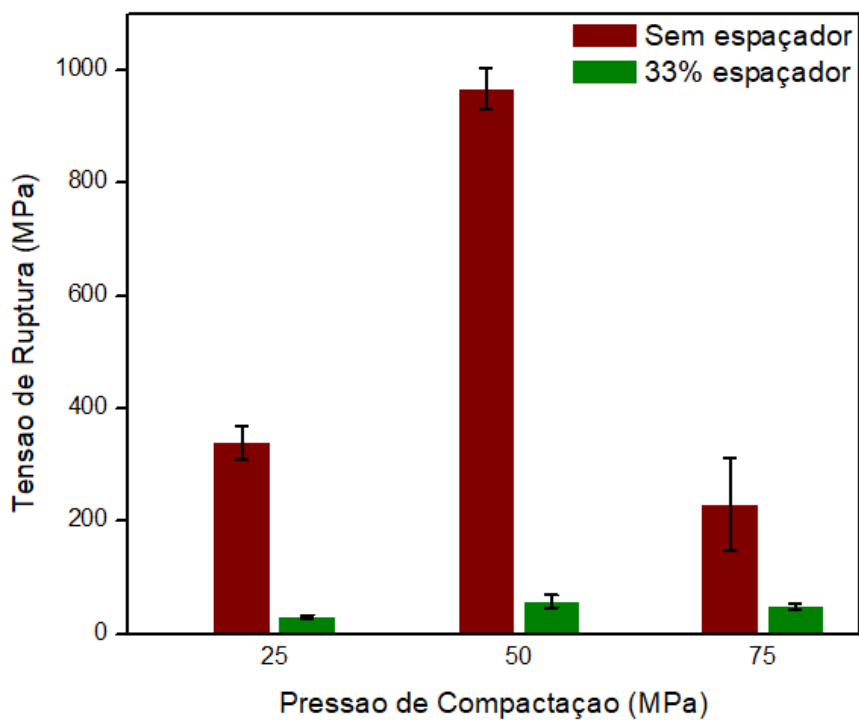


Figura 24. Tensão de ruptura calculada para as amostras sinterizadas com 33% de espaçador e sem, nas diferentes pressões de compactação.

#### 4.2.6. Discussão

A Tabela 7 apresenta os valores dos ensaios de forma compilada, onde percebe a influência direta da pressão de compactação sobre a porosidade aparente das amostras, com e sem espaçador, que, por sua vez, influencia todas as outras propriedades mecânicas das amostras, módulo de elasticidade e resistência à ruptura. Essa influência está ligada diretamente com o rearranjo das partículas, mencionado anteriormente.

Tabela 7. Resultados dos ensaios compilados.

Amostra		Módulo de Elasticidade (MPa)	Porosidade Aparente (%)	Tensão de Ruptura (MPa)
Sem espaçador	25 MPa	212,2 +/- 16,1	20,83 +/- 1,92	339,26 +/- 28,7
	50 MPa	252,1 +/- 15,2	8,69 +/- 1,29	968,13 +/- 36,3
	75 MPa	227,1 +/- 3,7	3,46 +/- 2,2	229,58 +/- 82,9
33% espaçador	25 MPa	205,6 +/- 6,5	30,42 +/- 1,06	29,92 +/- 3,2
	50 MPa	252,0 +/- 16,6	34,84 +/- 4,79	58,13 +/- 11,3
	75 MPa	192,2 +/- 4,8	40,63 +/- 6,1	48,35 +/- 4,95

A Figura 25a exemplifica a distribuição das partículas, pó metálico e espaçador, sob uma determinada pressão de compactação P1, e a Figura 25b mostra o rearranjo destas mesmas partículas quando aplicado uma pressão P2 maior que P1. Nota-se que, com o aumento da pressão, as partículas vão ocupando espaços que antes estavam vazios, aproximando umas às outras, aumentando o empacotamento do corpo a verde e, conseqüentemente, facilitando e melhorando a sinterização entre as partículas metálicas.

Entre as amostras sem espaçador, essa melhora no empacotamento dos CPs explica a redução da porosidade aparente da amostra 0% espaçador e 75 MPa, onde os microporos, intrínsecos do processo de fabricação, são reduzidos (Figura 22). Em relação ao módulo de elasticidade da amostra 0% e 75 MPa, que apresentou valores intermediários, ou seja, superior à amostra fabricada com 25 MPa de pressão e inferior à amostra de 50 MPa, Figura 21, e à tensão de ruptura inferior, Figura 24, percebe-se que há a melhora na sinterização com essa maior aproximação entre as

partículas aumentando, também, a propagação de trincas, que ocorrem de forma transgranular, já que há mais contornos de grãos conectados e menos poros para impedirem o crescimento da trinca.

Além disso, quando são avaliadas as amostras com espaçador, como exemplificado na Figura 25b, há maior incidência de poros interconectados com o aumento da pressão de compactação, explicando o aumento da porosidade aparente na amostra com 33% espaçador e 75 MPa (Figura 22). A redução do valor do módulo de elasticidade (Figura 21) é devido ao efeito dos poros durante o ensaio de compressão, como mostrado na Figura 26, onde o aumento da carga de compressão gera deformações nos poros até o momento da ruptura das regiões sinterizadas de sustentação. Esse efeito pode ser observado na curva tensão vs. deformação, Figura 26, da amostra com 33% e 75 MPa, onde há a descontinuidade da curva, em aproximadamente 0,1 mm/mm, indicando essa fratura das paredes dos poros. E a redução da tensão à fratura (Figura 24) indica a diminuição da resistência à fratura do *scaffold* decorrente da pouca sinterização entre as partículas, no caso da amostra 33% espaçador e 25 MPa, e da alta porosidade, para a amostra 33% espaçador e 75 MPa.

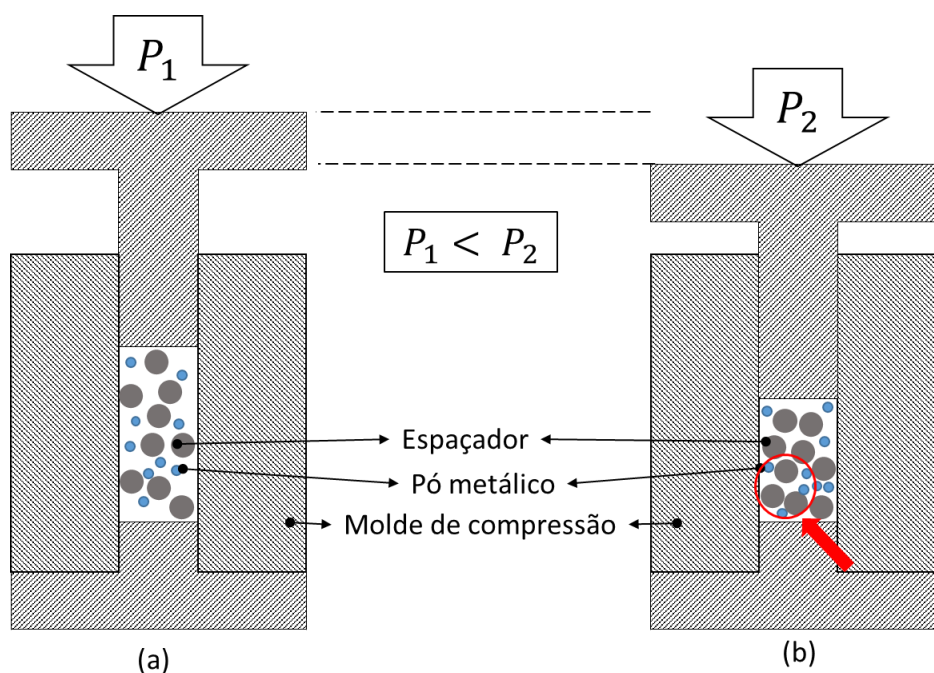


Figura 25. Esquema de como as partículas ficam mais próximas à medida que a pressão de compactação aumenta. (a) Sob baixa pressão: partículas mais afastadas umas às outras (b) Sob alta pressão: partículas mais próximas umas às outras. Fonte: A autora.

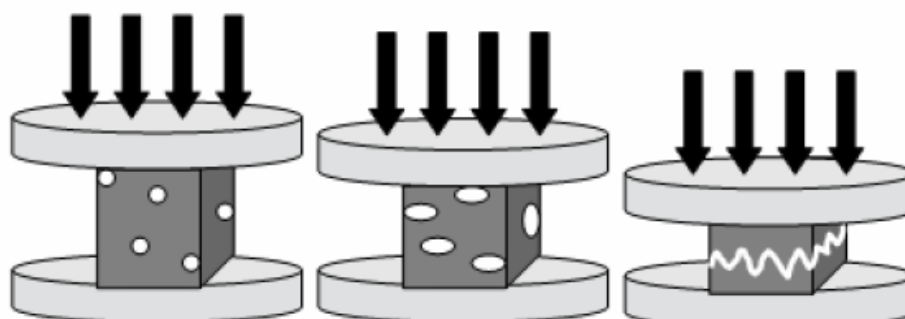


Figura 26. Efeito dos poros durante o ensaio de compressão. Fonte: (OLIVEIRA et al., 2007).

Sendo assim, conclui-se que a amostra fabricada sob pressão de compactação de 75 MPa mostrou menor módulo de elasticidade, maior porosidade aparente e baixa resistência à fratura. Como o objetivo era buscar a condição de menor módulo de elasticidade, maior porosidade aparente e reduzida tensão à fratura, a amostra fabricada com 75 MPa de pressão de compactação mostrou-se mais adequada aos testes seguintes que compõe e segunda parte deste projeto, resultado coerente ao reportado pela literatura (TORRES et al., 2012).

### 4.3. ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO COM VARIAÇÃO DE ESPAÇADOR

O estudo da temperatura de sinterização com variação da quantidade do espaçador teve como objetivo a definição da temperatura ideal de sinterização e da mistura mais adequada, segundo menor valor de módulo de elasticidade, maior porosidade aparente e baixa resistência à fratura, e seguiu a sequência mostrada na Figura 27.

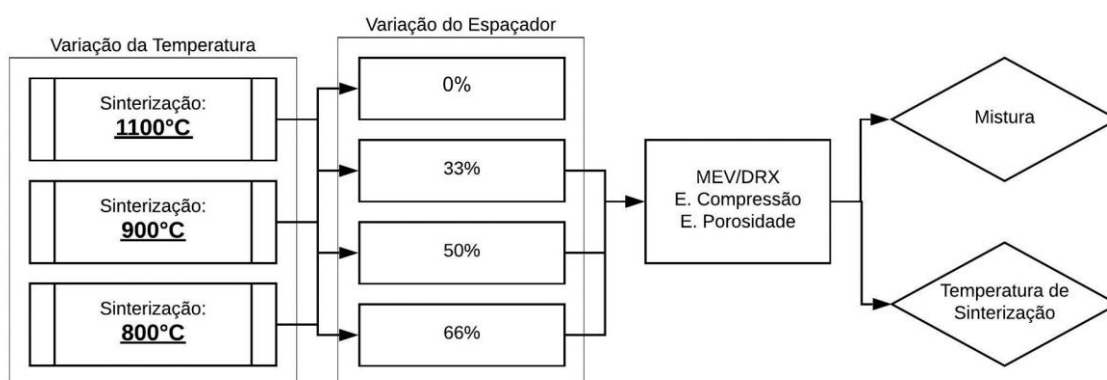


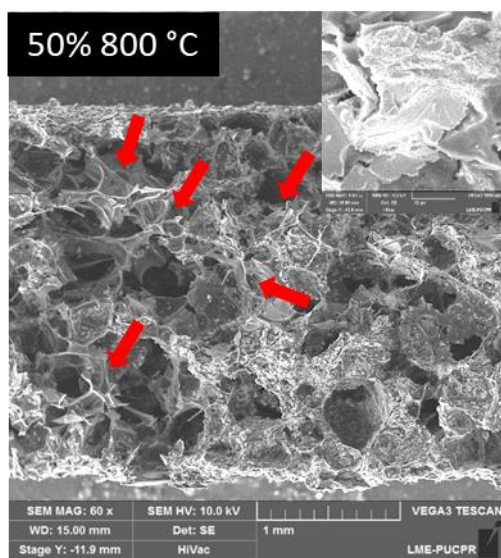
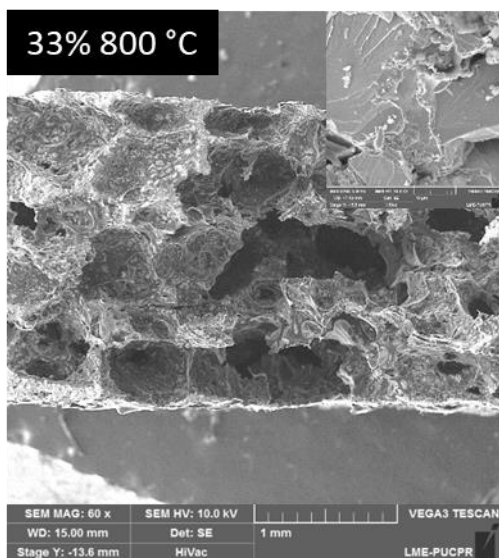
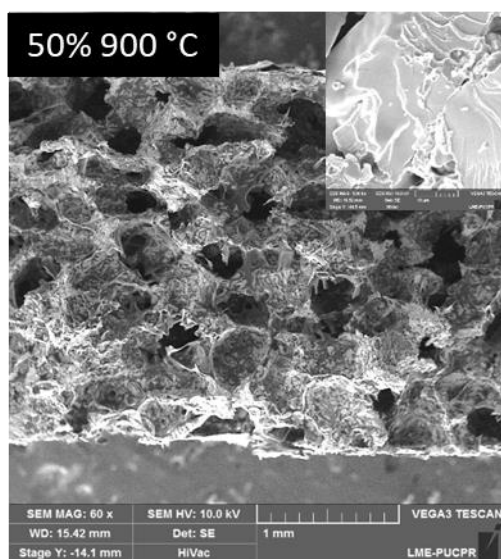
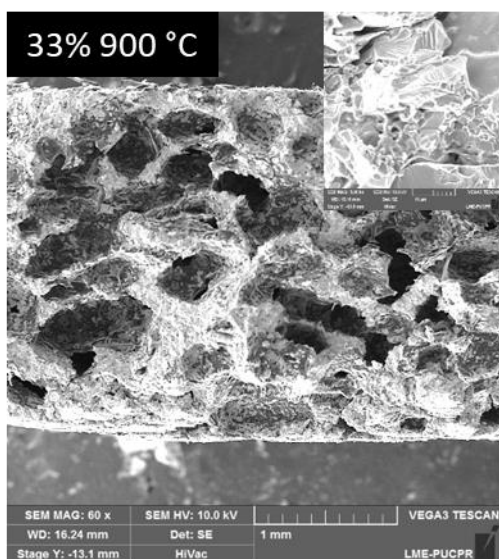
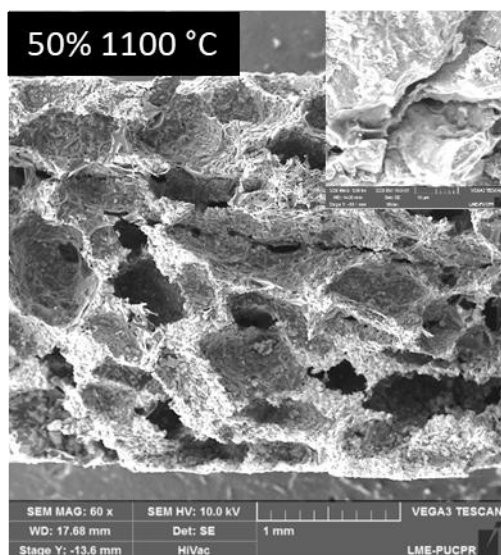
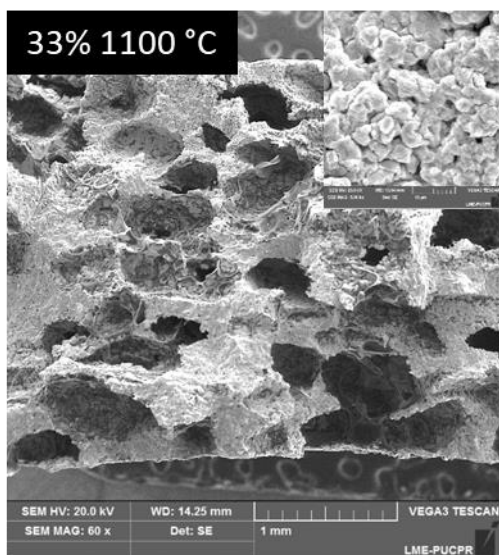
Figura 27. Fluxograma de atividades da etapa do Estudo da Temperatura de Sinterização com Variação de Espaçador.

A fabricação das amostras seguiu o mesmo procedimento adotado para a primeira parte do projeto: mistura do Ti em pó, glicerina e espaçador, compactação (75 MPa) e sinterização. A proporção do titânio e espaçador foi de 0,40 g / 0,20 g (33%), 0,30 g / 0,30 g (50%) e 0,20 g / 0,40 g (66%), respectivamente, e de referência (sem espaçador) nas temperaturas 800, 900, e 1100 °C.

A amostra com 66% de espaçador foi testada apenas na temperatura de 1100 °C, pois, ao retirá-la do forno, constatou-se que a sua sinterização não aconteceu já que a mesma apresentava diversas fraturas, impossibilitando sua submissão aos ensaios necessários. Dois fatores podem ter influência neste resultado, o primeiro tem relação à pressão de compactação muito inferior às usadas pela literatura; e o segundo, a quantidade muito alta de espaçador que impediu o contato entre as partículas de titânio.

#### **4.3.1. Análise da microestrutura por MEV**

As seções transversais dos corpos de prova estão mostradas na Figura 28. Como esperado, em todas as amostras sem espaçador pôde-se identificar a presença de microporos, resultando em alta densidade e alto grau de sinterização das amostras de referência. Em todas as amostras com espaçador percebeu-se a presença de poros interconectados, sendo verificado, também, a maior presença de resíduos provenientes do açúcar na amostra sinterizada a 800 °C e 50% de espaçador, devido à sua menor calcinação.





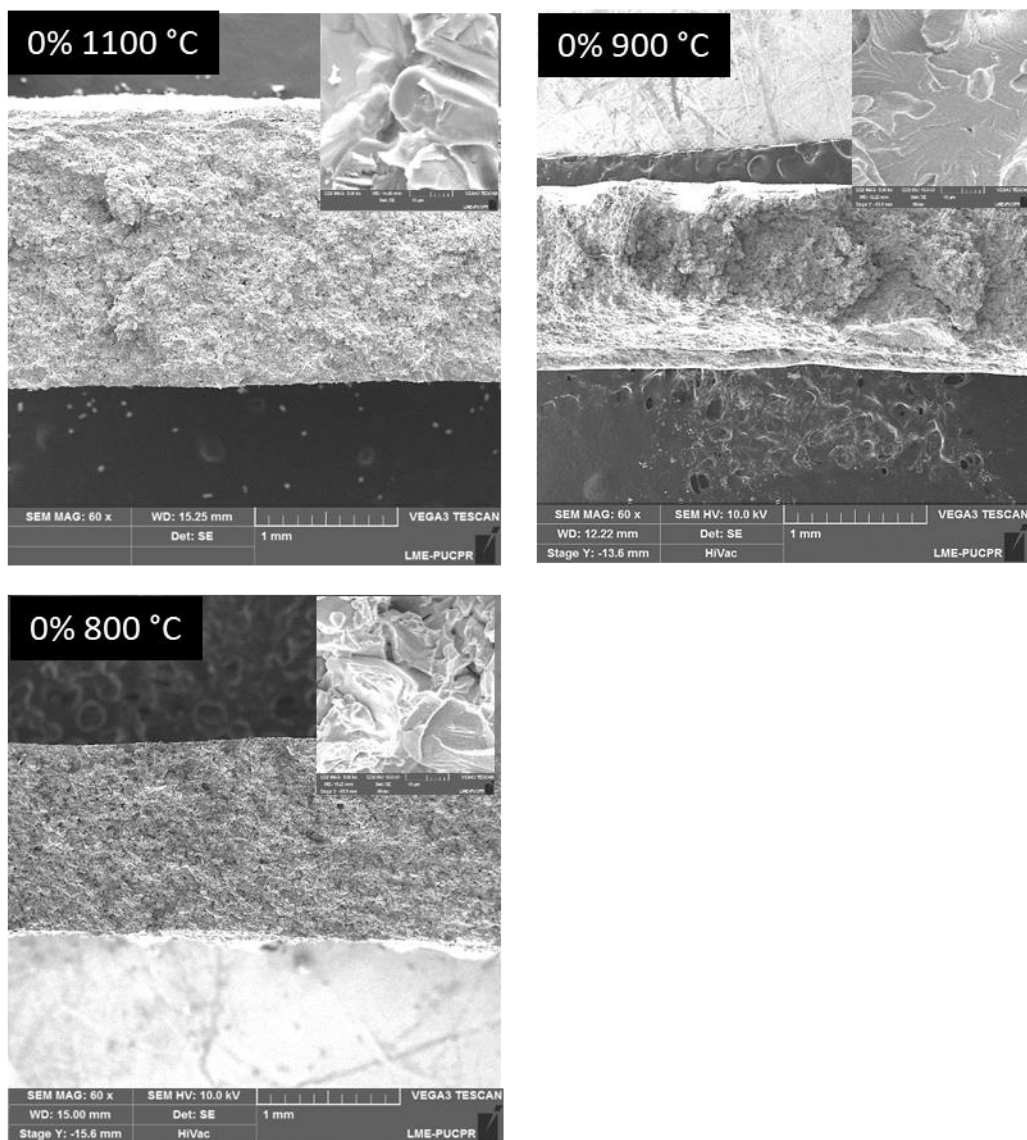
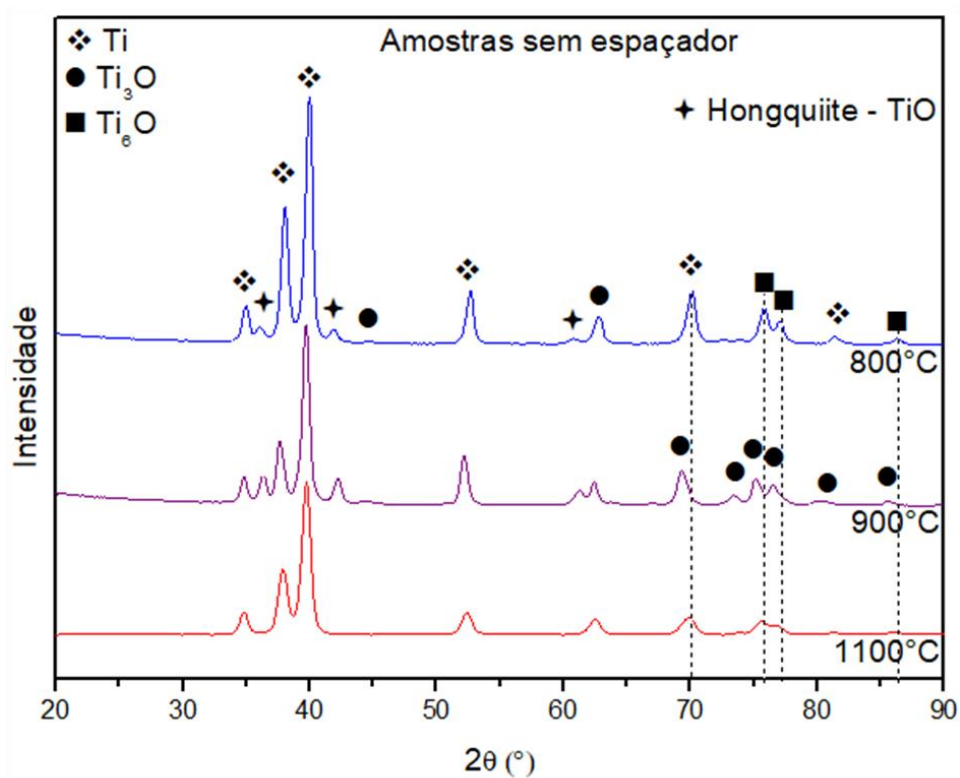


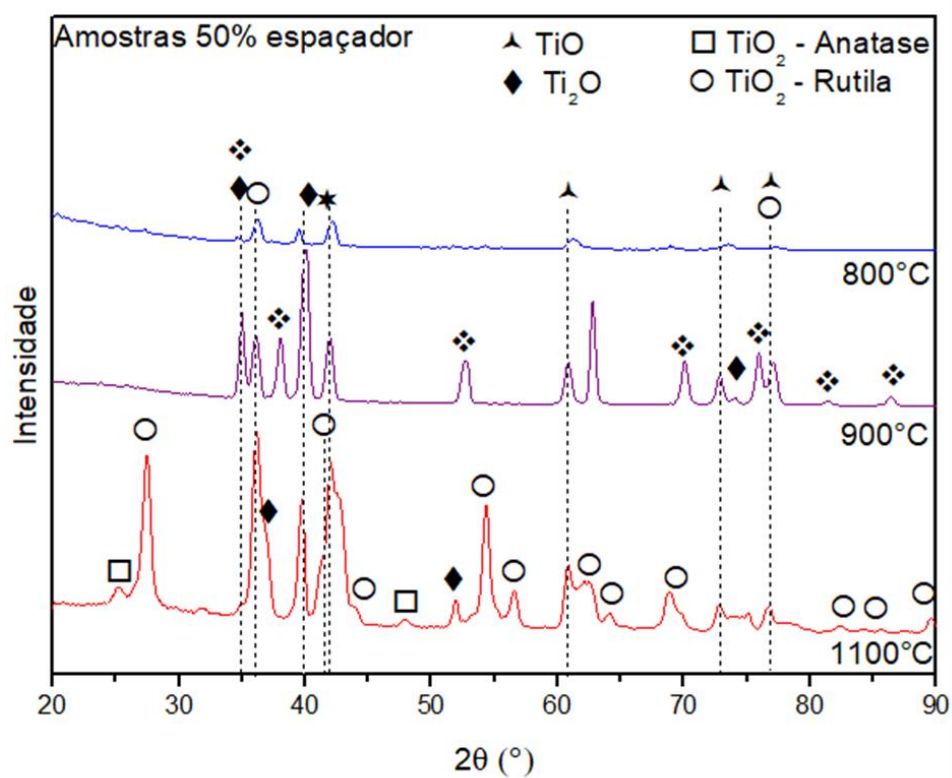
Figura 28. Imagens de MEV das seções transversais das amostras com e sem espaçador, nas temperaturas de sinterização 1100, 900 e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h e pressão de compactação de 75 MPa.

#### 4.3.2. Análise da microestrutura por DRX

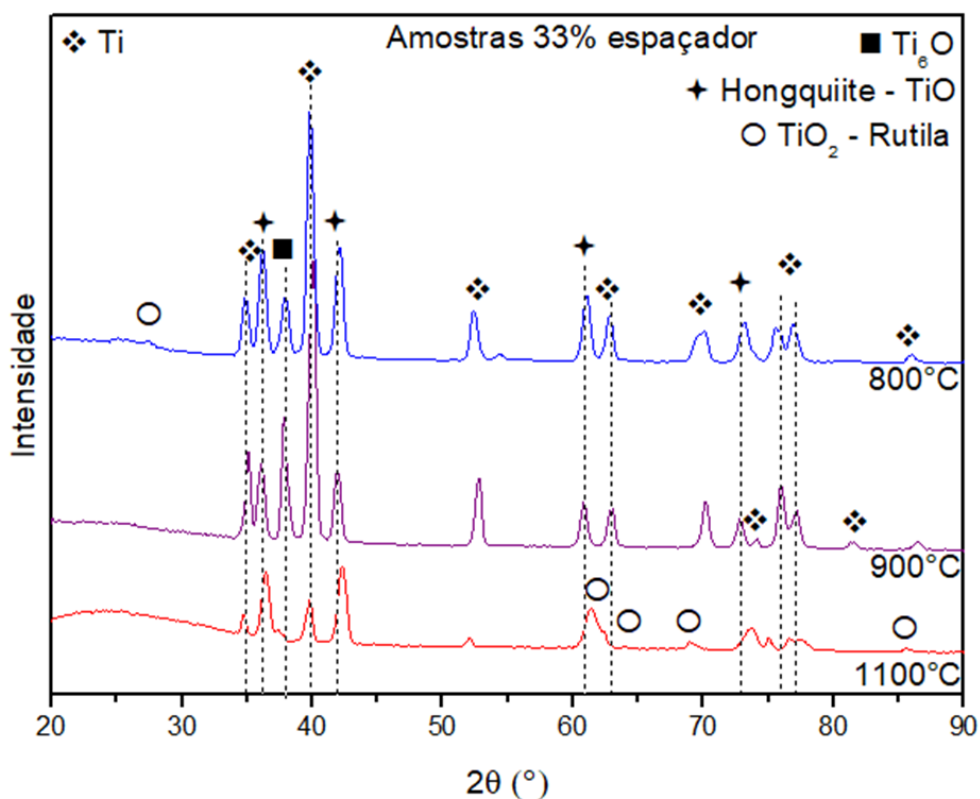
A Figura 29 mostra as análises de DRX das amostras com e sem espaçador, nas três temperaturas de sinterização. Como esperado, há a presença de óxidos não estáveis (diferentes do  $\text{TiO}_2$ ) e a presença de picos de titânio.



(a)



(b)



(c)

Figura 29. Análises de DRX das amostras: (a) sem espaçador (b) com 50% de espaçador (c) com 33% de espaçador. Fichas indexadas: Hongquiite - 01-072-4593;  $Ti_6O$  - 01-072-1807; Rutila - 01-088-1172; Anatase - 01-075-2544;  $Ti_2O$  - 01-073-1116.

Percebe-se o aumento de óxidos de titânio com o aumento da quantidade de espaçador, como esperado, e o surgimento do rutilo na condição de maior temperatura de sinterização. Como reportado pela literatura, que utilizaram temperaturas de sinterização superior à 1100 °C, o surgimento do rutilo é algo esperado (JAKUBOWICZ et al., 2013).

A formação do rutilo é desejada pois ele possui características atrativas ao uso biomédico como, por exemplo, sua boa biocompatibilidade (CACHINHO, 2006; FORSGREN et al., 2007).

### 4.3.3. Módulo de Elasticidade

A Figura 30 mostra as curvas tensão-deformação obtidas pelo ensaio de compressão das amostras com 0%, 33% e 50% de espaçador nas temperaturas de sinterização de 800, 900 e 1100 °C. Percebe-se dois estágios distintos: o primeiro, referente à região linear da curva, a deformação elástica; e o segundo, referente à queda brusca do valor da tensão, indicando a ruptura do corpo de prova. Comportamento esperado, uma vez que curvas semelhantes foram obtidas na primeira parte deste projeto.

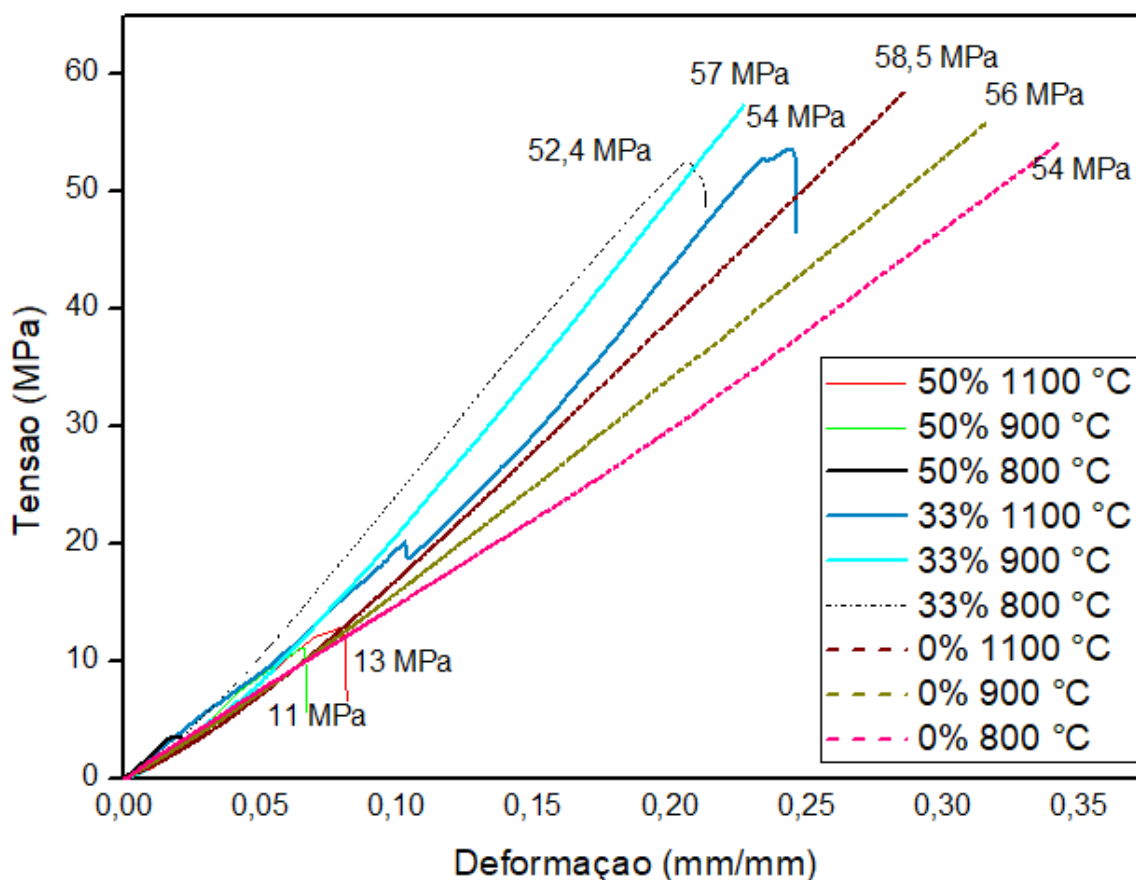


Figura 30. Curvas tensão-deformação das amostras sinterizadas nas diferentes temperaturas de sinterização.

A Figura 31 mostra os valores de módulo de elasticidade obtidos a partir da região linear das curvas tensão vs. deformação de cada condição através do ensaio de compressão em quatro corpos de prova de cada grupo, obtendo média e desvio padrão. Observa-se que, dentre as amostras com 0% de espaçador, a condição de menor módulo de elasticidade foi a de 800 °C, e a de maior módulo de elasticidade a de 1100 °C.

Além disso, dentre as amostras com 33% de espaçador, a de menor E foi a de 1100 °C, e a de maior E a de 800 °C. Para as amostras com 50%, 1100 °C obteve o maior E e 900 °C o menor. Mostrando que o aumento da proporção de espaçador influencia diretamente na redução do módulo de elasticidade do CP (Figura 31).

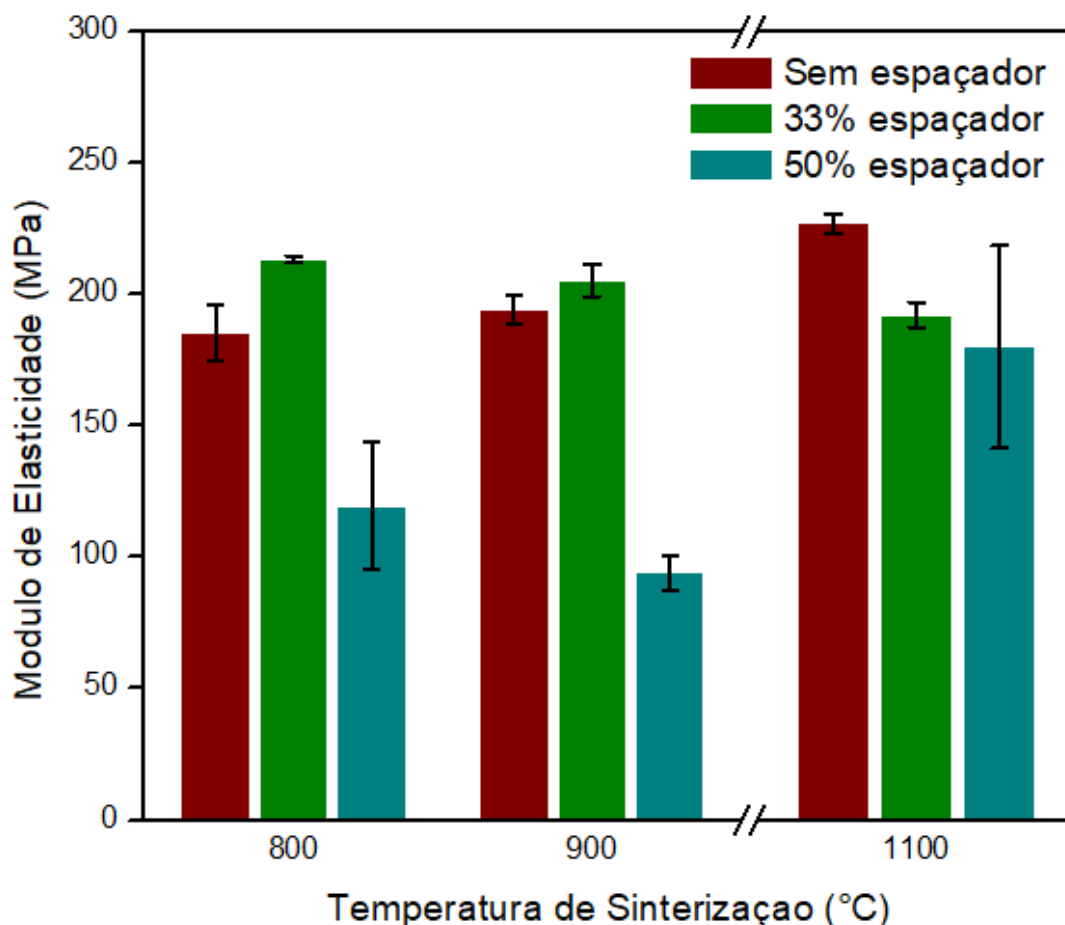


Figura 31. Resultado do módulo de elasticidade das amostras sinterizadas com 00%, 33% e 50% de espaçador nas temperaturas de sinterização de 800, 900 e 1100 °C.

#### 4.3.4. Porosidade Aparente

A Figura 32 mostra os valores obtidos para as porosidades aparentes dos CPs com espaçador (33% e 50%) e sem espaçador nas diferentes temperaturas de sinterização, 800, 900 e 1100 °C. Percebe-se a redução da porosidade aparente da amostra sem espaçador na temperatura de 1100 °C, indicando que houve melhor

sinterização as amostras nesta temperatura, reduzindo os microporos presentes nas condições sem espaçador estudadas.

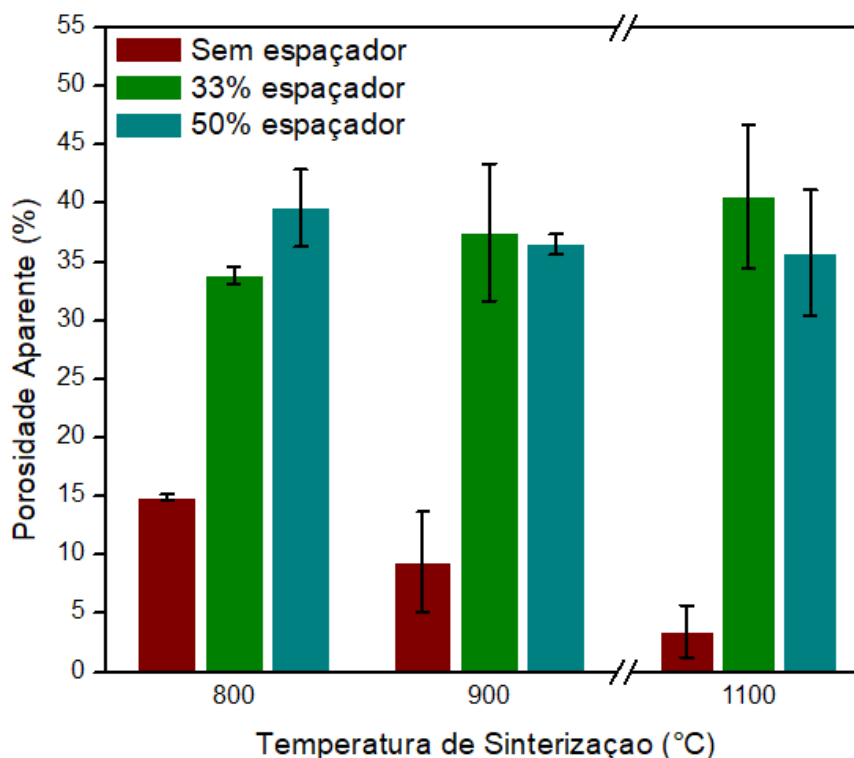


Figura 32. Resultados dos ensaios de porosidade aparente para amostras fabricadas com 75 MPa de pressão de compactação, 00%, 33% e 50% de espaçador nas diferente temperaturas.

As amostras com espaçador apresentaram altos desvios padrão na porosidade aparente (Figura 32). Percebe-se que em todas as amostras com 50% de espaçador, o desvio padrão foi superior à 20%. Esse desvio é explicado pela não homogeneidade e baixa reprodutibilidade enfrentada durante o processo de fabricação das peças, as quais apresentaram cavidades em suas superfícies no processo de sinterização, como mostra a Figura 33.

Essas cavidades podem ser justificadas pela baixa pressão de compactação utilizada. Como dito, a literatura reporta pressões que variam entre 200 e 600 MPa, e a utilizada neste trabalho foi de apenas 75 MPa. Essa diferença entre pressões tem influência direta nas propriedades mecânicas dos *scaffolds*, devido à maior proximidade entre as partículas conforme o aumento da pressão, como já discutido anteriormente.

Essa maior pressão utilizada pela literatura permitiu, também, a obtenção de *scaffolds* com porosidades entre 60, 72, 77, 80 e 90% (DUNAND, 2004; CACHINHO, 2006; IMWINKELRIED, 2006; JAKUBOWICZ et al., 2013), enquanto que a pressão máxima atingida neste trabalho foi de cerca de 40%.

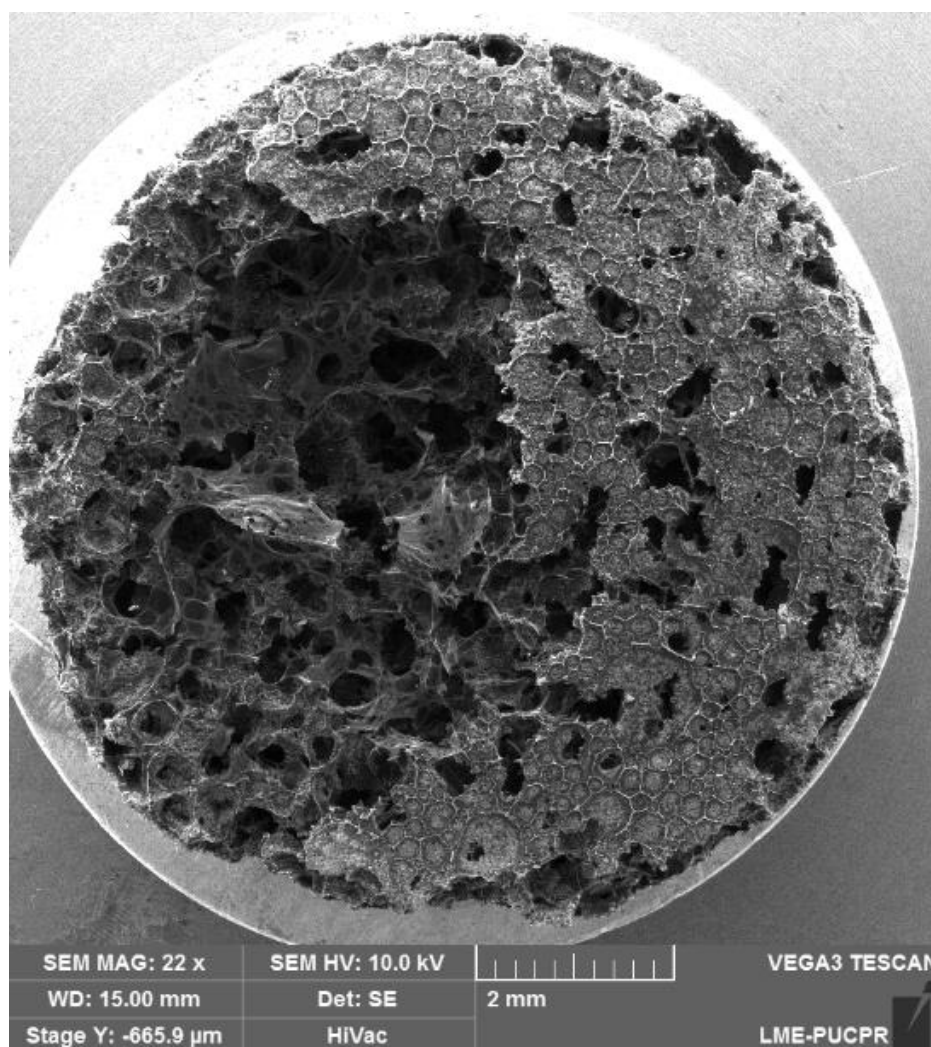


Figura 33. Imagem representativa das cavidades que surgiram nas amostras com 50% de espaçador durante o processo de sinterização, em todas as temperaturas.

#### 4.3.5. Tensão de Ruptura

A Figura 34 mostra os valores da força que foi aplicada nos CPs no ensaio B3B onde quatro corpos de prova foram ensaiados, gerando média e desvio padrão. Percebe-se que a menor força utilizada foi para a amostra com 50% de espaçador na temperatura de 800 °C.

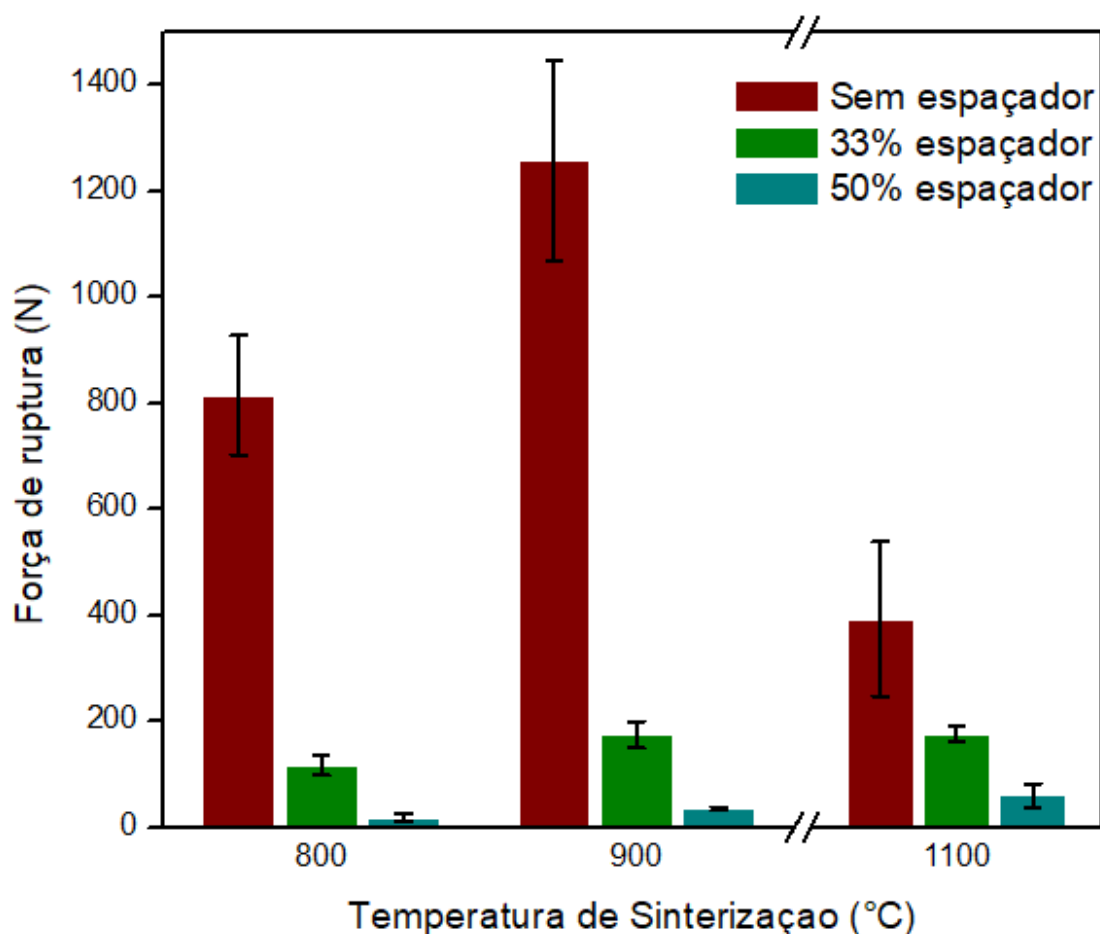


Figura 34. Valores da força aplicada no ensaio B3B.

A Figura 35 mostra valores de tensão de ruptura calculados através da Equação (1) onde percebe-se elevados valores para as amostras sem espaçador, principalmente na amostra sinterizada a 900 °C, seguida pela amostra de 800 °C e a de menor valor, 1100 °C.

Em relação às amostras de 1100 °C, o aumento na quantidade de espaçador não afetou a resistência à fratura do CP, que se manteve constante, Figura 35. Nas amostras com espaçador das temperaturas de 800 e 900 °C houve redução da resistência com o aumento da proporção de espaçador. Isso pode ter relação com a melhor sinterização ocorrida na temperatura de 1100 °C, assim como o fato de em 1100 °C ter apresentado menor resistência dentre as amostras sem espaçador, mostrando que há aumento na propagação das trincas, como também comentado anteriormente.



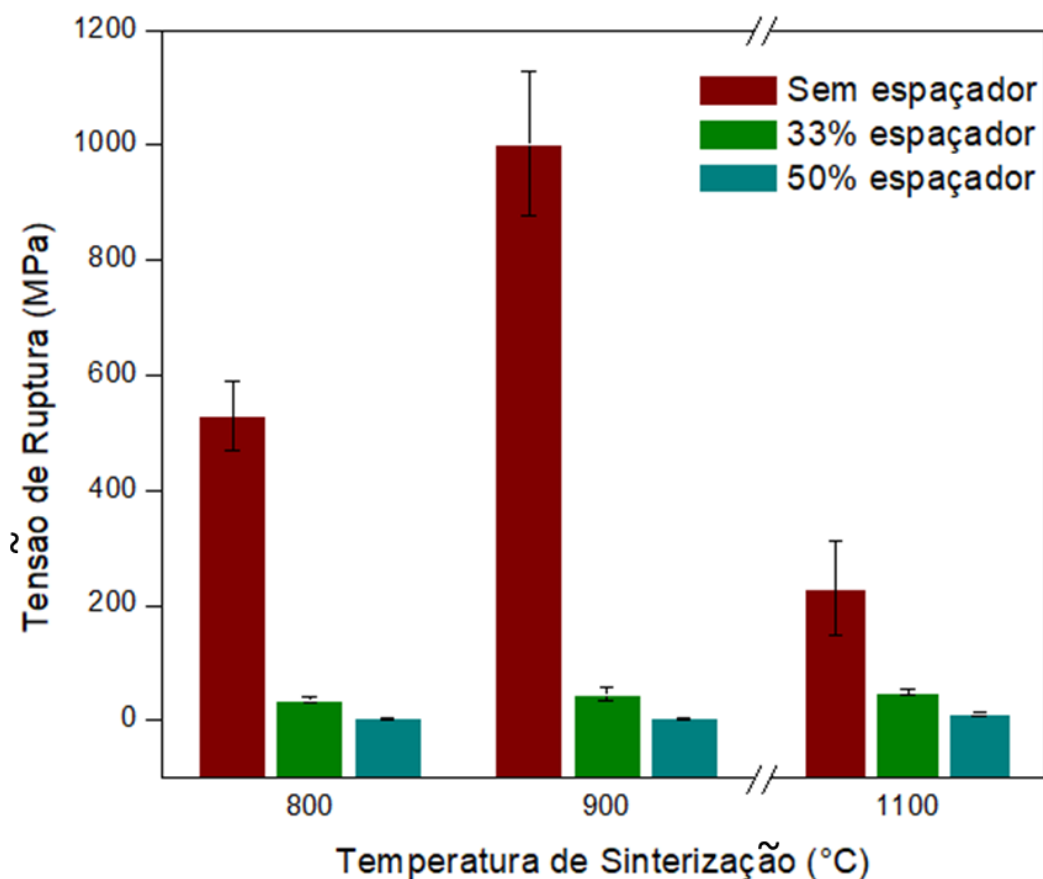


Figura 35. Valores obtidos pelo ensaio B3B para a resistência à fratura dos CPs.

#### 4.3.6. Discussão

A Tabela 8 mostra os valores dos ensaios desta parte do projeto de forma compilada. Percebe-se que nos CPs sem espaçador, a maior porosidade e o menor E foram verificados na amostra com menor temperatura, 800 °C, e a menor porosidade e maior E na amostra de maior temperatura, 1100 °C, mostrando como a sinterização dos CPs é influenciada e melhorada pelo aumento da temperatura, que reduz os microporos intrínsecos do processo de fabricação como resultado da maior difusão entre as partículas de titânio. A redução no valor da tensão à ruptura para a amostra sem espaçador e 1100 °C, também é resultado da maior sinterização nesta temperatura uma vez que, como dito, há redução dos poros intrínsecos do processo de metalurgia do pó permitindo com que as trincas que surgem durante o ensaio de flexão B3B se propagem mais facilmente.

Tabela 8. Resultados dos ensaios, compilados.

Amostra		Módulo de Elasticidade (MPa)	Porosidade Aparente (%)	Tensão de Ruptura (MPa)
1100 °C	Sem espaçador	227,1 +/- 3,7	3,46 +/- 2,2	229,6 +/- 82,9
	33% espaçador	192,2 +/- 4,8	40,63 +/- 6,1	48,4 +/- 4,95
	50% espaçador	180,2 +/- 38,6	35,77 +/- 5,37	11,5 +/- 4,09
900 °C	Sem espaçador	194,4 +/- 5,5	9,38 +/- 4,29	1002 +/- 125
	33% espaçador	94,0 +/- 6,9	37,52 +/- 5,84	45,6 +/- 11,2
	50% espaçador	205,4 +/- 6,2	36,51 +/- 0,87	2,92 +/- 2,11
800 °C	Sem espaçador	185,3 +/- 10,9	14,9 +/- 0,25	528,5 +/- 59,7
	33% espaçador	119,4 +/- 24,3	33,86 +/- 0,74	35,3 +/- 5,52
	50% espaçador	213,3 +/- 1,3	39,59 +/- 3,29	2,73 +/- 0,98

Avaliando as amostras com 33% de espaçador, percebe-se que na temperatura de 1100 °C os valores de módulo de elasticidade, porosidade aparente e tensão de ruptura foram maiores. Em relação às amostras com 50% de espaçador, os valores para o módulo de elasticidade e porosidade aparente foram maiores em 800 °C e a tensão de ruptura foi a menor dentre as três temperaturas, maior valor foi para a amostra com 1100 °C. Esses resultados mostram a influência tanto da temperatura na sinterização dos CPs quanto da proporção do espaçador, indicando que a menor temperatura (800 °C) e o maior espaçador (50%) geram amostras menos resistentes à fratura, porém mais porosas e rígidas, com menor deformação elástica, e a maior temperatura (1100 °C) e menor espaçador (33%) geraram amostras mais resistentes à fratura, mais porosas e mais rígidas, mostrando que o aumento da temperatura promove maior difusão entre as partículas de titânio no momento da sinterização melhorando a ligação entre elas e, conseqüentemente, melhorando a resistência à fratura do CP, por isso a amostra com 50% espaçador e 1100 °C apresentou maior valor de resistência à fratura, porosidade ligeiramente reduzida (comparando com 800 °C) e menor rigidez, se mostrando mais deformável elasticamente que a amostras fabricada em 800 °C.

Devido à baixa repetibilidade e homogeneidade dimensional intrínsecas do processo de fabricação adotado, as amostras com 50% espaçador apresentaram

desvios padrão superiores à 10%. Porém entre as diferentes proporções de espaçador há pequenas diferenças na porosidade, destacando-se a amostra com 33% sinterizada à 1100 °C. Esta condição também teve destaque quanto ao módulo de elasticidade, que foi o menor entre as amostras com 33% de espaçador. As amostras com 50% apresentaram reduzido E, resultado já esperado, pois, como dito, muitas amostras apresentaram fraturas durante a etapa de sinterização, indicando sua baixa resistência mecânica.

O ensaio B3B possibilitou o cálculo da tensão de fratura das amostras. Percebe-se que para a temperatura de 1100 °C as amostras com espaçador obtiveram resultados muito próximos. Enquanto que nas outras temperaturas essa tensão foi inferior nas amostras com maior espaçador. Todos esses resultados das amostras com espaçador nas 3 temperaturas eram esperados, pois, os módulos de elasticidades se mostraram menores.

Após todas essas considerações, decidiu-se por selecionar a condição de 33% de espaçador, temperatura de sinterização 1100 °C e pressão de compactação de 75 MPa para a modificação superficial por SBF.

#### 4.4. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

A Figura 36 mostra os resultados obtidos na terceira e última fase do projeto, a modificação superficial por SBF nas amostras com 33% de espaçador, 1100 °C de sinterização e 75 MPa de pressão de compactação. As imagens de MEV mostram a camada depositada pela solução tanto na superfície dos CPs quanto internamente nos poros.

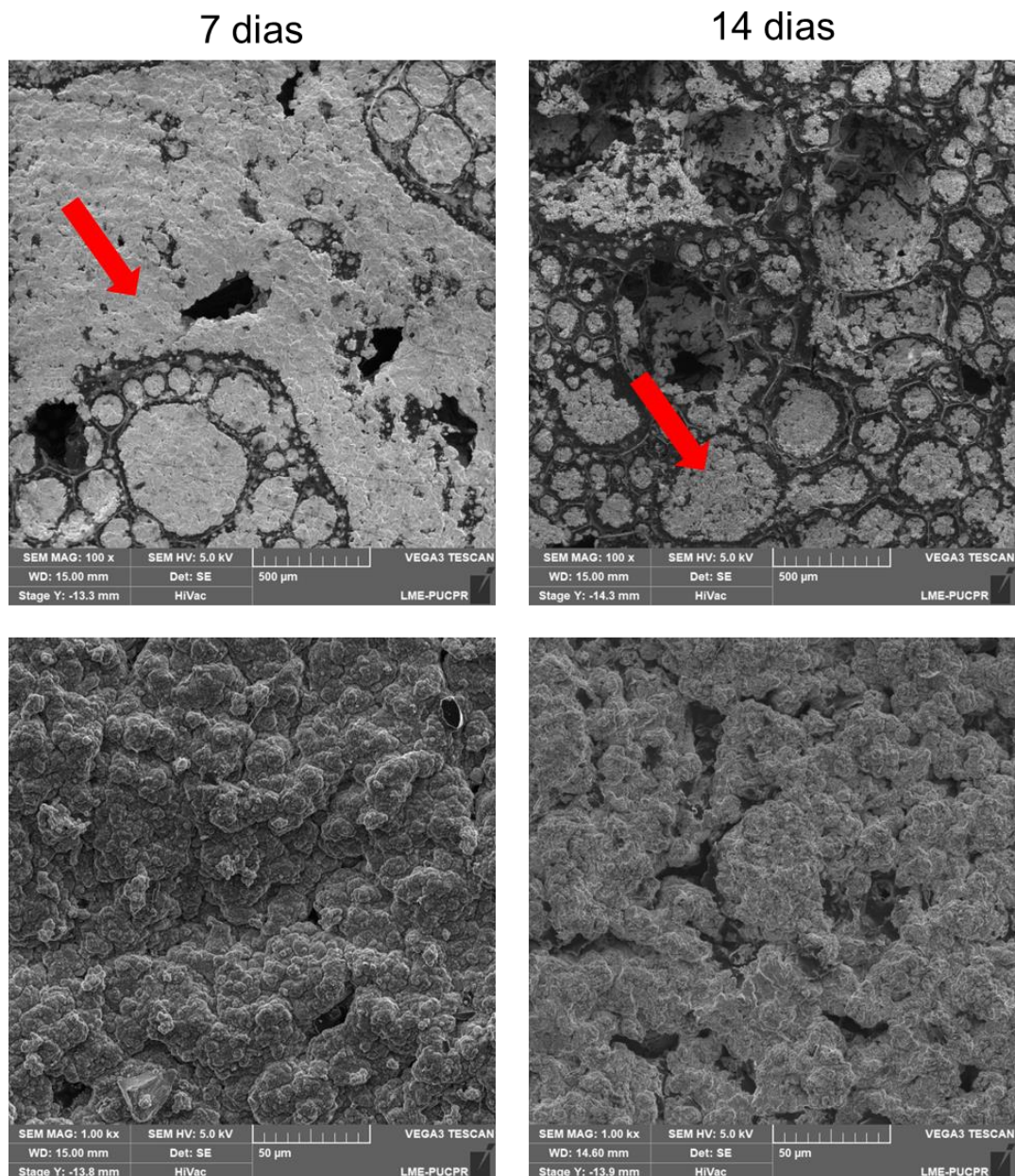


Figura 36. Modificação superficial através da exposição dos CPs em solução SBF por 7 e 14 dias nas ampliações de 100 e 1000 vezes, respectivamente.

A Tabela 9 mostra os elementos químicos identificados pelo EDS que indicam a possível presença de hidroxiapatita sobre a superfície, através dos elementos Ca, P e O. Para a confirmação desta camada, fez-se DRX, ângulo de incidência de  $2^\circ$ , varredura de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , *step*  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  (Figura 37), confirmando a camada de hidroxiapatita. Os resultados mostram que os *scaffolds* fabricados nestas condições são bioativos pela formação de HAp.

Tabela 9. Elementos químicos identificados por EDS da camada de SBF.

Elemento Químico	Wt%	
	7 dias	14 dias
O	49,60	49,30
Cl	1,40	17,30
C	8,00	15,00
Na	1,00	8,90
Ca	26,00	6,60
P	12,90	2,50
Mg	0,70	0,30
Al	0,30	0,10
Ti	0,00	0,00

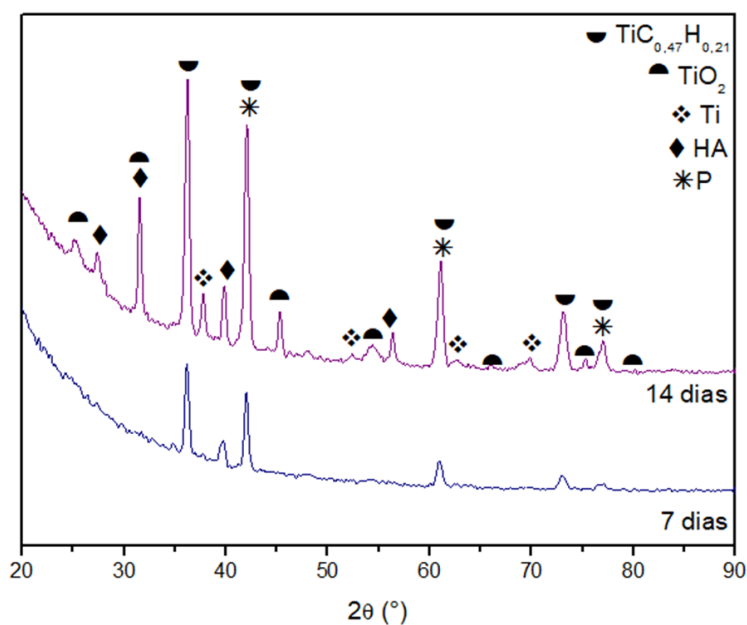


Figura 37. Análise de DRX das amostras submetidas à solução SBF em 7 e 14 dias, onde: HA<sub>p</sub>: (SANTOS et al., 2006); P (00-056-1216); Ti (00-044-1294);  $TiO_2$  (01-076-6065);  $TiC_{0,47}H_{0,21}$  (01-075-5136).

## 5. CONCLUSÕES

Amostras porosas de titânio foram fabricadas utilizando o processo de metalurgia do pó associado ao método space holder, onde pressões de compactação, temperatura de sinterização e quantidades de espaçadores foram avaliados e, em seguida, realizado a modificação superficial por imersão em SBF.

- O processo de fabricação empregado, nas pressões de compactação utilizadas, não permite repetibilidade dimensional entre os corpos de prova. O aumento dessa pressão poderá reduzir esses efeitos.

- O aumento da pressão de compactação, de 25 MPa para 75 MPa, gera maior incidência de poros interconectados, resultando em aumento da porosidade aparente e redução do módulo de elasticidade e da resistência à fratura.

- Para a pressão de 75 MPa e temperatura de 1100 °C, a porcentagem máxima de espaçador, em peso, atingida foi de 50%. Amostras com 66% de espaçador foram testadas (75 MPa e 1100 °C), porém houve fratura dos corpos de prova durante o processo de sinterização.

- Amostras com 50% de espaçador apresentaram altos desvios padrão devido à dificuldade em repetibilidade do processo utilizado bem como à alta porcentagem de espaçador na mistura, o que gerou grandes variações dimensionais durante o processo de sinterização, entre os corpos a verde e os CPs sinterizados. Além de elevada incidência de falhas ocorridas também durante a sinterização. Uma hipótese para reduzir esse efeito permitindo maiores quantidades de espaçador é aumentando a pressões de compactação.

- O aumento na temperatura melhora a sinterização entre as partículas metálicas, reduzindo a porosidade aparente dos corpos de prova sem espaçador, aumentando o módulo de elasticidade e reduzindo a tensão de fratura (redução de microporos acarreta na maior propagação de trinca, reduzindo a resistência à fratura).

- A camada de SBF foi depositada quimicamente por imersão no tempo de 7 e 14 dias e ambas apresentaram formação de hidroxiapatita, mostrando ser uma superfície bioativa e que poderá acelerar o processo de osseointegração.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Mudar o tipo de espaçador para esferas de parafina, visando a avaliação da redução de óxidos de titânio no CP sinterizado, para que técnicas de modificação superficial com a de anodização possa ser utilizada;
- Aumentar a pressão de compactação, pois, como mostrado neste trabalho, a pressão de compactação tem influência direta na porosidade e sinterização do CP, permitindo testar proporções de espaçador maiores;
- Fabricar *scaffolds* utilizando outras técnicas de fabricação que não dependam de altas pressões de compactação para serem fabricadas e que não resultem na formação de óxidos de titânio;
- Fazer modificação superficial por anodização, pois, o osso é formado por estruturas do tipo hierárquicas, ou seja, possui poros em escala macro, micro e nano. A anodização permite a formação de nanotubos, criando os poros em escala nano que não são presentes no *scaffold* fabricado pela técnica de metalurgia do pó associada ao método *space holder*;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Regularização de produtos - Implantes ortopédicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/produtos-para-a-saude/implantes-ortopedicos/classificacao>>. Acesso em: 6 out. 2018.

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.

BALANI, K.; VERMA, V.; AGARWAL, A.; NARAYAN, R. **Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

BAYRAKTAR, D.; CU, A.; TAS, È. A protocol to develop crack-free biomimetic coatings on Chemical Preparation of Carbonated Calcium HAPowders at 37 degrees in urea containing syntetic body fluids.pdf. v. 19, p. 2573–2579, 1999.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? **Biomaterials**, v. 30, n. 12, p. 2175–2179, 2009. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.008>>.

BOMFIM, P. K. dos S.; CIUCCIO, R.; NEVES, M. D. M. das. Desenvolvimento de Implantes Dentários de Titânio Usando Técnicas de Metalurgia do Pó. n. 1, p. 5965–5972, 2012.

BONALDI, P. O.; SCHAEFFER, L. Processo de moldagem de pós metálicos por injeção – uma revisão. **Engenharia**, v. 589, p. 164–167, 2008.

BÖRGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 10–11, p. 2917–2928, 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903008458>>.

CABEZAS-VILLA, J. L.; OLMOS, L.; BOUVARD, D.; LEMUS-RUIZ, J.; JIMÉNEZ, O. Processing and properties of highly porous Ti6Al4V mimicking human bones. **Journal of Materials Research**, p. 1–12, 2018.

CACHINHO, S. cristina P. Titânio macroporoso para osteointegração – replicação inversa de esponjas poliméricas, Dissertação de Mestrado. 2006.

CALLISTER, W. D. **Materials science and Engineering**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>>.

CHEN, Y.; FRITH, J. E.; DEGHAN-MANSHADI, A.; ATTAR, H.; KENT, D.; SORO, N. D. M.; BERMINGHAM, M. J.; DARGUSCH, M. S. Mechanical properties and biocompatibility of porous titanium scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 75, n. July, p. 169–174, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.07.015>>.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: Técnica e produtos**. 3. ed. São Paulo: ABM, 1992.

DAGUANO, J. K. M. de F. **Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema 3CaO.P2O5-SiO2-MgO para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas**. 2011. 2011.



DUNAND, D. C. Processing of titanium foams. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 6, p. 369–376, 2004.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. de A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223–230, 2005.

DUVAIZEM, J. H. Obtenção De Ligas À Base De Titânio-Nióbio-Zircônio Processados Com Hidrogênio E Metalurgia Do Pó Para Utilização Como Biomateriais. p. 153, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-26032014-081829/en.php>>.

FERRARIS, S.; SPRIANO, S.; PAN, G.; VENTURELLO, A.; BIANCHI, C. L.; CHIESA, R.; FAGA, M. G.; MAINA, G.; VERNÈ, E. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy for biomineralization and specific biological response: Part I, inorganic modification. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 3, p. 533–545, 2011.

FERREIRA, E. T. **Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó para aplicação como biomaterial**. 2013. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

FORSGREN, J.; SVAHN, F.; JARMAR, T. Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates. v. 3, p. 980–984, 2007.

GARAY, A.; ARMENDIA, M.; MARYA, S. Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3). **Journal of materials processing technology**, v. 9, p. 2223–2230, 2008.

GARCIA, A.; ALVARES SPIM, J.; SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltda., 2012.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

HANADA, S.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. **International Congress Series**, v. 1284, p. 239–247, 2005.

HUISKES, R.; WEINANS, H.; RIETBERGEN, B. Van. The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. NA;, n. 274, p. 124-134, 1992. Disponível em: <<http://content.wkhealth.com/linkback/openurl?sid=WKPTLP:landingpage&an=00003086-199201000-00014>>.

IMWINKELRIED, T. Mechanical properties of open-pore titanium foam. **Journal of Biomedical Materials Research**, 2006. Disponível em: <[www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)>.

JAKUBOWICZ, J.; ADAMEK, G.; DEWIDAR, M. Titanium foam made with saccharose as a space holder. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 5, p. 1137–1141, 2013.

KAUR, G. **Clinical Applications of Biomaterials**. [s.l.] Springer, 2017.

KOKUBO, T. Formation of biologically active bone-like apatite on metals and polymers by a biomimetic process. **Thermochimica Acta**, v. 280–281, n. SPEC. ISS., p. 479–490, 1996.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, n. 1–2, p. 223–230, 2005.

LEE, J. H.; KIM, H. E.; KOH, Y. H. Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> hybrid coating layer. **Materials Letters**, v. 63, n. 23, p. 1995–1998, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.06.023>>.

LI, K.; LI, M.; ZHAO, Y.; SHAN, W.; CAO, Y.; GUO, D. Achieving ultralow elastic modulus in TiNi alloy by controlling nanoscale martensite phase. **Materials Letters**, v. 233, p. 282–285, 2018a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18314174>>.

LI, K.; LI, M.; ZHAO, Y.; SHAN, W.; CAO, Y.; GUO, D. Stress shielding of the humerus in press-fit anatomic shoulder arthroplasty: review and recommendations for evaluation. **Journal of Shoulder and Elbow Surgery**, v. 27, n. 6, p. 1139–1147, 2018b. Disponível em:

<<http://www.embase.com/search/results?subaction=viewrecord&from=export&id=L620548181%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jse.2017.12.020>>.

LI, Y. Y.; YANG, C.; ZHAO, H.; QU, S.; LI, X.; LI, Y. Y. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1709–1800, 2014.

LIM, C.-H.; CHUNG, Y.-Y.; KIM, D.-H.; AHN, S.-H.; KIM, M.-Y. Total Hip Arthroplasty Using AML® Prosthesis: Minimum 20-Year Follow-Up of the Patients. **J Korean Orthop Assoc**, v. 47, n. 6, p. 439–444, 2012. Disponível em: <<http://synapse.koreamed.org/DOIx.php?id=10.4055%2Fjkoa.2012.47.6.439>>.

LIMMAHAKHUN, S.; OLOYEDE, A.; SITTHISERIPRATIP, K.; XIAO, Y.; YAN, C. Stiffness and strength tailoring of cobalt chromium graded cellular structures for stress-shielding reduction. **Materials and Design**, v. 114, p. 633–641, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.090>>.

MA, J.; WONG, H.; KONG, L. B.; PENG, K. W. Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium. **Nanotechnology**, v. 14, n. 6, p. 619–623, 2003.

NAZARI, K. A.; HILDITCH, T.; DARGUSCH, M. S.; NOURI, A. Functionally graded porous scaffolds made of Ti-based agglomerates. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 63, p. 157–163, 2016.

NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International Journal of Biomaterials**, v. 2011, 2011.

NIU, W.; BAI, C.; QIU, G. B.; WANG, Q. Processing and properties of porous titanium using space holder technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 506, n. 1–2, p. 148–151, 2009.

OLIVEIRA, A. A. R. de; OLIVEIRA, J. E. de; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. de M. Mechanical Behavior of Bioactive Glass/Polyvinyl Alcohol Hybrid Foams for Bone Tissue Engineering. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 140–149, 2007. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10855>>.

PEÇANHA JÚNIOR, L. A. F.; TOMAZ, Í. do V.; SKURY, A. L. D.; OLIVEIRA, M. P. Avaliação da densificação do diboreto de titânio sinterizado por plasma pulsado.

**Revista Materia**, v. 21, n. 4, p. 1117–1124, 2016.

PENG, M.; DUAN, Y.; MA, L.; SHU, B. Characteristics of surface layers on Ti6Al4V alloy borided with CeO<sub>2</sub> near the transition temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.365>>.

PULEO, D. A.; NANCI, A. Understanding and controlling the bone implant-interface. **Biomaterials**, v. 20, n. 23–24, p. 2311–21, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10614937>>.

QUINTANA, C.; RODRÍGUEZ, C.; BELZUNCE, F. J.; CABALLERO, A. C.; BAUDÍN, C. Ceramic materials characterization using miniature mechanical tests: comparison between B3B and SPT tests. **Journal of the European Ceramic Society**, 2019.

RIDZWAN, M. I. Z.; SHUIB, S.; HASSAN, A. Y.; SHOKRI, A. A.; MOHAMMAD IBRAHIM, M. N. Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A review. **Journal of Medical Sciences**, v. 7, n. 3, p. 460–467, 2007.

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.

SANTOS, M. H.; OLIVEIRA, M. de; SOUZA, L. P. de F.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 625–630, 2006.

SENK, M. V. **EFEITO DA FRAÇÃO CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTAL NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE À FRATURA DA VITROCERÂMICA DISSILICATO DE LÍCIO**. 2017. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2017.

SILVA, A. M. H.; ALVES, J. M.; DA SILVA, O. L.; SILVA JUNIOR, N. F.; GAZZIRO, M.; PEREIRA, J. C.; P.R.O., L.; P., V. C. M.; PEREIRA, C. A. M.; LEIVA, T. P.; GUARNIERO, R. Microstructural Assessment of Cancellous Bone Using 3D Microtomography. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 313, n. 1, p. 12008, 2011.

SIMÕES, C. M. O.; CARVALHO, J. G. de; MORAIS, M. B. M. **Osteoporose - Remodelação óssea**. Disponível em:

<[http://www.saudeemmovimento.com.br/conteudos/conteudo\\_exibe.asp?cod\\_noticia=68](http://www.saudeemmovimento.com.br/conteudos/conteudo_exibe.asp?cod_noticia=68)>. Acesso em: 2 nov. 2018.

SUK-JOONG L.KANG. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. 1. ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

TOPTAN, F.; ALVES, A. C.; PINTO, A. M. P.; PONTIAUX, P. Tribocorrosion behavior of bio-functionalized highly porous titanium. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 69, n. December 2016, p. 144–152, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.006>>.

TORRES-SANCHEZ, C.; MUSHREF, F. R. A. Al; NORRITO, M.; YENDALL, K.; LIU, Y.; CONWAY, P. P. The effect of pore size and porosity on mechanical properties and biological response of porous titanium scaffolds. **Materials Science & Engineering C**, v. 77, p. 219–228, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.249>>.

TORRES, Y.; PAVÓN, J. J.; RODRÍGUEZ, J. A. Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 5, p. 1061–1069, 2012.

VLACK, L. H. Van. **Princípios de Ciências dos Materiais**. 7. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1970.

WANG, X.; LU, Z.; JIA, L.; LI, F. Preparation and properties of low cost porous titanium by using rice husk as hold space. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 3, p. 344–349, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.04.014>>.

YAN, Y.; SUN, J.; HAN, Y.; LI, D.; CUI, K. Microstructure and bioactivity of Ca, P and Sr doped TiO<sub>2</sub> coating formed on porous titanium by micro-arc oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1702–1713, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.040>>.

ZIELKE, H.; ABENDROTH, M.; KUNA, M. Determining fracture mechanical properties for brittle materials using the ball on three balls test combined with numerical simulations. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 86, p. 19–24, 2016.