AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE IMPLANTES DENTÁRIOS POR TÉCNICAS DE
METALURGIA DO PÓ**

Pâmela Karina dos Santos Bomfim

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Dr. Maurício David M. das Neves**

São Paulo

2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de Implantes Dentários por Técnicas de Metalurgia do Pó

Pâmela Karina dos Santos Bomfim

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Maurício David Martins das Neves

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

O tempo é uma ilusão produzida pelos nossos estados de consciência à medida em que caminhamos através da duração eterna.

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre iluminando meu caminho.

A minha mãe sempre presente e pelo encorajamento constante em enfrentar os obstáculos. Sem seu apoio, esta jornada seria muito mais difícil.

A minha tia, pela paciência e compreensão da ausência de momentos importantes.

Ao meu querido namorado, André, pelo amor, carinho, apoio, paciência e por muitas vezes ter colaborado com as correções.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício David Martins das Neves pela confiança, paciência e gentileza nos esclarecimentos das minhas dúvidas.

Ao Dr. Mário Boccalini Júnior por permitir o uso do Laboratório dos Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

A todos meus colegas e amigos Cátia, Marília, Israel, Moyses, Gilmar, Fillipy, Alberto, Márcio e Bianka pelo carinho, pelas conversas agradáveis e apoio nos momentos difíceis.

Aos técnicos Alzira, Edison e Emerson do Laboratório de Metalurgia (LPM) pela preparação metalográfica das amostras, pelas sugestões na utilização do software NIS- Elements D. 3.2 e pelo carinho.

Ao Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo por permitir o uso do laboratório para realização dos ensaios eletroquímicos, principalmente as doutoras Célia e Juliana pela disposição, inestimável ajuda nos ensaios eletroquímicos e frutíferas discussões. Vossa louvável postura profissional é um exemplo a ser seguido.

Aos senhores, Akira, Edson e Franscisco pela confecção dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.

À Dra. Taeko pelas análises de imagens no microscópio eletrônico de varredura do IPT.

À Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho pela disponibilidade, pelas valiosas sugestões e por me fazer querer estudar mais biomateriais.

Ao Centro de Biotecnologia do IPEN, principalmente a Profª Dra Olga e ao mestrando Fernando pela disposição e realização dos ensaios de citotoxicidade.

Ao Centro de Tecnologia de Ciência e Materiais do IPEN, principalmente MSc .Mariano , Dra. Ivana, Felipe F. Bonito e ao Dr. Ricardo Leal Neto pelo aprendizado com as correções e sugestões.

À empresa BRATS pelo fornecimento do pó de titânio.

Aos funcionários da biblioteca do IPEN e do IPT

Ao programa de Pós graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

A todos que tenham de alguma maneira contribuído diretamente ou indiretamente para a execução deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE IMPLANTES DENTÁRIOS POR TÉCNICAS DE METALURGIA DO PÓ

Pâmela Karina dos Santos Bomfim

RESUMO

O interesse crescente no desenvolvimento de biomateriais com superfície porosa para aplicações dentárias decorre do suporte propício ao crescimento do tecido ósseo, aumentando a adesão entre o tecido e material, favorecendo a osteointegração. O titânio pode ser considerado um ótimo material para implantes dentários, pela sua excelente biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e combinação de alta resistência com baixa densidade. Contudo, a alta reatividade do metal no estado líquido acaba dificultando a fabricação de implantes por fundição, sendo a metalurgia do pó composta por técnicas que permitem a obtenção de peças em temperaturas menores de processamento (estado sólido) e com módulo elástico próximo ao do tecido ósseo. O objetivo deste trabalho foi avaliar amostras porosas obtidas pela Metalurgia do Pó (MP) convencional. Inicialmente o pó de titânio comercialmente puro (Ti-cp) obtido pelo processo de hidretação-dehidretação (HDH), foi compactado em matriz uniaxial e sinterizado a vácuo em duas temperaturas, 1100 e 1150°C/1h. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade, porosidade, microestrutura (microscopia óptica - MO e microscopia eletrônica de varredura - MEV), fases cristalinas (difração de raios - X - DRX), propriedades mecânicas (microdureza e ensaio de flexão em três pontos), comportamento eletroquímico (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica) e o ensaio de imersão foram empregados nas amostras obtidas por (MP) e no titânio fundido. Os resultados indicaram morfologia angular, distribuição granulométrica com média de 45 µm, além de densidade aparente e escoabilidade baixas. Foram obtidas amostras com porosidade de aproximadamente 33% e poros interligados dentro de uma faixa de tamanho de 110 – 140 µm. As análises por MEV e DRX das amostras sinterizadas indicaram a presença de fase α e poros. As amostras sinterizadas a 1150°C revelaram melhor comportamento mecânico em relação as amostras sinterizadas a 1100°C. As análises eletroquímicas indicaram a elevada resistência a corrosão do titânio fundido, seguida pela amostra sinterizada 1100°C e finalmente das sinterizadas a 1150°C, quando imersas em solução da saliva artificial. O EDS foi executado para verificar a deposição de elementos na superfície. Testes de citotoxicidade demonstraram que o pó e as amostras sinterizadas não apresentaram qualquer efeito tóxico em culturas celulares. As amostras sinterizadas à 1100°C possuíam grau de porosidade e tamanho de poros que favoreceram o crescimento do tecido ósseo, além do módulo de elasticidade próximo ao tecido ósseo e foram mais resistentes a corrosão na solução simuladora.

Palavra chaves: metalurgia do pó, porosidade e biocompatibilidade

DEVELOPMENT OF THE DENTAL IMPLANTS BY POWDER METALLURGY TECHNIQUES

Pâmela Karina dos Santos Bomfim

ABSTRACT

The development of materials with a porous surface has been widely studied in the field of biomaterials, because the porous structure allows bone tissue growth, increasing the bonding since the tissue and the material, favoring osteointegration. Given the excellent biocompatibility, high corrosion resistance and combination of high strength with low density, titanium is one of the most suitable materials for dental implants. However, the high reactivity in liquid state ends up hindering their fusion. The technique of powder metallurgy (PM) is an alternative for cost reduction, allowing to obtain superior samples at lower temperatures, closer to the bone tissue in terms of elastic modulus. The objective of this study was to evaluate porous samples obtained by conventional PM. Initially the powder of commercially pure titanium (cp-Ti) was obtained by hydride-dehydride (HDH) process, followed by uniaxial pressing and vacuum sintering at 1100 and 1150 °C/1h. The sintered samples were characterized - density, porosity, microstructure (optical microscopy - OP and scanning electron microscopy - SEM), crystalline phases (X - ray diffraction - XRD), mechanical properties (microhardness and three point bending test), electrochemical behavior (open circuit potential, anodic polarization and electrochemical spectroscopy impedance and immersion essay) applied in porous samples and cast titanium. The results indicated angular particle morphology, 45 µm average particle size distribution, low apparent density and flowability. The different processing temperatures enabled to obtain samples with approximately 33 % interconnected porosity and average pore size in 110-140µm range. SEM and XRD analysis of the sintered samples revealed the presence of alpha phase and pores. Samples sintered at 1150°C showed superior mechanical behavior. Electrochemical analysis (in artificial saliva solution) indicated higher corrosion resistance of cast titanium compared to porous samples. Cytotoxicity tests proved that the powder and sintered samples has no toxic effects on cell cultures. Samples sintered at 1100 °C excels in bone growth stimulation, elasticity modulus and corrosion resistance, due to superior porosity and pore size range properties.

keywords: powder metallurgy, porosity and biocompatibility

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Biomaterial	19
3.2 Titânio e suas ligas	20
3.2.1 Metalurgia do titânio	21
3.2.2 Classificação das ligas do titânio	22
3.2.2.1 Ligas tipo α	24
3.2.2.2 Ligas tipo α - β	24
3.2.2.3 Ligas tipo β	24
3.2.2.4 Passividade do titânio	25
3.3 Utilização do titânio e suas ligas como biomaterial	27
3.4 Fabricação de implantes dentários por metalurgia do pó	30
3.4.1 Obtenção do pó de titânio	30
3.4.1.1 Tamanho e distribuição granulométrica das partículas	31
3.4.1.2 Morfologia das partículas	32
3.4.1.3 Densidade aparente	33
3.4.1.4 Ângulo de repouso	34
3.4.1.5 Escoabilidade	35
3.4.2 Processamento por metalurgia do pó em implantes dentários	35
3.4.2.1 Sinterização com agente esparçante	35
3.4.2.2 Compactação e sinterização	36
3.5 Caracterização do sinterizado	40
3.5.1 Método geométrico e hidrostático- Arquimedes	40
3.5.2 Porosimetria de mercúrio	40
3.5.3 Picnometria de Hélio	41
3.6 Avaliação da biocompatibilidade	41
3.6.1 Comportamento eletroquímico do titânio em solução fisiológica	42
3.6.2 Ensaio de citotoxicidade	46
3.7 Avaliação das propriedades mecânicas	47

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1 Material.....	48
4.2 Métodos.....	48
4.2.1 Caracterização do pó de titânio.....	48
4.2.1.1 Distribuição do tamanho das partículas- CILAS.....	48
4.2.1.2 Morfologia da partícula	48
4.2.1.3 Densidade aparente.....	49
4.2.1.4 Ângulo de repouso.....	49
4.2.1.5 Escoabilidade.....	50
4.2.1.6 Compressibilidade	50
4.2.2 Sinterização das amostras	51
4.2.3 Caracterização das amostras sinterizadas.....	52
4.2.3.1 Densidade geométrica e hidrostática.....	52
4.2.3.2 Porosimetria de Mercúrio	53
4.2.3.3 Picnometria de Hélio.....	53
4.2.3.4 Análise quantitativa de porosidade	55
4.2.3.5 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	55
4.2.3.6 Difração de raios X	56
4.2.3.7 Microdureza Vickers	56
4.2.3.8 Ensaio de resistência a flexão	57
4.2.4 Avaliação da biocompatibilidade	58
4.2.4.1 Comportamento eletroquímico.....	58
4.2.4.1.1 Potencial de circuito aberto (PCA)	60
4.2.4.1.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)	60
4.2.4.1.3 Polarização potenciodinâmica anódica (PLA)	60
4.2.4.1.4 Ensaio de imersão.....	61
4.2.4.2 Ensaio de citotoxicidade	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 Caracterização do pó de partida	64
5.1.1 Tamanho e distribuição das partículas- CILAS.....	64
5.1.2 Morfologia da partícula.....	64
5.1.3 Densidade aparente	65
5.1.4 Ângulo de repouso	66

5.1.5	Escoabilidade	66
5.1.6	Curva de compressibilidade	66
5.1.7	Ensaio de citotoxicidade do pó de titânio	67
5.2	Caracterização e determinação das propriedades do sinterizado..	68
5.2.1	Densidade relativa geométrica	68
5.2.2	Porosidade relativa	70
5.2.3	Porosidade aparente	70
5.3	Análise do tamanho de poros por metalografia quantitativa.....	72
5.4	Caracterização de microestrutural.....	74
5.5	Microdureza Vickers.....	77
5.6	Resistência a flexão em três pontos.....	78
5.6.1	Cálculos da tensão de ruptura e módulo de elasticidade	78
5.6.2	Fractografias sem imersão	80
5.6.3	Fractografias após imersão	82
5.7	Avaliação da biocompatibilidade.....	83
5.7.1	Comportamento eletroquímico	83
5.7.1.1	Potencial de circuito aberto	83
5.7.1.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	84
5.7.1.3	Polarização potenciodinâmica anódica	89
5.7.1.4	Ensaio de imersão	95
5.7.2	Ensaio citotóxico da amostra sinterizada	104
6	CONCLUSÕES	105
	Referências bibliográficas	107

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-Estrutura cristalina e transformação de fases do titânio puro (Scwake, 2008).	22
FIGURA 2- Diagrama esquemático das ligas de titânio e de seus elementos de liga: (a) α estabilizador, (b) β estabilizador tipo isomorfo, (c) β estabilizador tipo eutetóide e (d) estabilizador tipo neutro. (Andrade, 2006)	24
FIGURA 3 -Diagrama parcial de fases do titânio por estabilizadores da fase β	24
FIGURA 4-Diagrama de equilíbrio (potencial em função do pH) do sistema titânio-água a 25°C.....	26
FIGURA 5-Imagem de elétrons secundários do pó de titânio puro obtido pelo processo Kroll e fragilizado pela técnica HDH(Braga <i>et al</i> , 2007).....	31
FIGURA 6 -Tipos de morfologia das partículas no MEV a) partícula acircular; b) partícula angular;c) partícula dentrítica; d) partícula fibrosa; e) partícula esponjosa; f) partícula granular; g) partícula irregular; h) partícula nodular; i) partícula esferoidal. Fonte: ASM Metals Handbook-Powder Metallurgy, 1987.	33
FIGURA 7-Esquematização do Funil de Hall. Fonte: ASM Metals Handbook-Powder Metallurgy Applications, vol 7, 1989.....	34
FIGURA 8-Esquematização do ângulo de repouso. Fonte: ASM Metals Handbook-Powder Metal Technologies and Applications vol 7.....	35
FIGURA 9-Representação esquemática do processo de compactação a frio (German, 1984).....	37
FIGURA 10-Sinterização no estado sólido, principais estágios: (a) pó solto, (b) inicial, (c) intermediário, (d) final (German,1984).....	38
FIGURA 11-Mecanismos de sinterização: ER –evaporação/ condensação, S- difusão pela superfície, V2- difusão volumétrica, Gb- difusão pelo contorno de grão, V1- Escoamento plástico e viscoso S- raio, h_0 e h - distância entre os centros das partículas antes e após sinterização (German,1996).	39
FIGURA 12-prensa com sistema automatizado (modelo EMIC), alocada no IPT.....	50

FIGURA 13-Matriz cilíndrica com diâmetro (Φ)= 11,00 mm e altura (h)= 11,00mm.	51
FIGURA 14 -Fornos a vácuo, alocados no IPT: (a) forno tubular modelo Combustol e (b) forno tubular Linderb Blue.	52
FIGURA 15-Foto do picnômetro de Hélio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares	54
FIGURA 16-Mensuração da área porosa (software NIS - Elements D 3.2) de amostras de Ti-cp obtidas pela técnica MP, com distintos graus de porosidade: (a) elevado grau de porosidade; (b) baixo grau de porosidade.....	55
FIGURA 17-Equipamento universal de ensaios mecânicos INSTRON 4400R alocado no IPEN.	57
FIGURA 18-Equipamentos do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT: Montagem da célula eletroquímica, banho termostático e termômetro.....	59
FIGURA 19- Imersão das amostras sinterizadas do Lote 1 e Lote 2.....	61
FIGURA 20-Gráfico de distribuição granulométrica obtida pelo CILAS (IPEN/USP).	64
FIGURA 21-Imagens do pó de titânio obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) Partículas com formato angular, aumento de 200X e (b) rugosidade na superfície das partículas, aumento de 3000X.....	65
FIGURA 22-Densidade a verde do compactado em função da pressão de compactação.....	67
FIGURA 23-Gráfico de citotoxicidade do pó do titânio puro. Controle positivo (0,3% fenol); controle negativo (pino de titânio).	68
FIGURA 24- Densidade relativa a verde (%): lote 1 e lote 2	69
FIGURA 25- Valores percentuais da porosidade relativa.....	70
FIGURA 26- Comparação entre as técnicas para determinação da porosidade aparente(%): picnometria de Hélio e porosimetria de Mercúrio	71
FIGURA 27-Frequência em função do tamanho (μm), obtidos pelo analisador de imagens NIS - ELEMENTS.....	73
FIGURA 28-Micrografias das amostras de titânio (cp-1) sinterizadas sem ataque químico: (a) (b) seção longitudinal e transversal- lote 1 (1100°C/ 1h); (c) (d) - seção longitudinal e transversal -lote 2 (1150°C/1h).....	74

FIGURA 29-Microestrutura das amostras sinterizadas, aumento de 200 e 500X : (a) ,(b) lote 1 (1100°C), (c) e (d) lote 2 (1150°C/ 1h)	76
FIGURA 30-DRX da fase hexagonal compacta do titânio, após sinterização.	77
FIGURA 31-Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras do lote 1(L1- 1100°C/ 1h): Amostra A1 (a), (b) ; Amostra A2 (c), (d)	80
FIGURA 32--Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras do lote 2(L2- 1150°C/ 1h): Amostra B ₁ (a), (b) ; Amostra B ₂ (c), (d)	81
FIGURA 33-Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras: (a), (b) lote 1(L1- 1100°C/ 1h); (c), (d) lote 2 (L2-1150°C/ 1h), após ensaio de imersão.....	82
FIGURA 34- Curva da variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para titânio fundido, amostra do L1 (1100°C/ 1h) e amostra do L2 (1150°C/1h) na solução da saliva artificial por 1 hora	84
FIGURA 35-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) do titânio fundido.....	85
FIGURA 36-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Nyquist (impedância real e imaginária) do titânio fundido.....	85
FIGURA 37-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) da amostra do lote 1 (1100°C/1h).....	87
FIGURA 38-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Nyquist (impedância real e imaginária) da amostra do lote 1 (L1-1100°C/1h).	87
FIGURA 39-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) da amostra do lote 2 (1150°C/1h).....	88
FIGURA 40-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C)- Nyquist (impedância real e imaginária) da amostra do lote 1 (L1-1100°C/1h).	89
FIGURA 41-Curvas de polarização potenciodinâmica do titânio fundido, amostra do lote 1 e lote 2 na solução de saliva artificial a (37°C± 2)	90
FIGURA 42-Micrografias eletrônicas de varredura do titânio fundido obtida por elétrons retroespalhados, após ensaios eletroquímicos.....	92

FIGURA 43-Resultado semi- quantitativo do EDS da área superficial total do titânio fundido, após ensaios eletroquímicos.	92
FIGURA 44-Micrografias eletrônicas de varredura da amostra do lote 1.	93
FIGURA 45-Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial total da amostra do lote 1 (1100°C/ 1h), após ensaios eletroquímicos	94
FIGURA 46-Micrografias eletrônicas de varredura da amostra do lote 2.....	94
FIGURA 47-Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial total da amostra do lote 2 (1150°C/ 1h), após ensaios eletroquímicos.....	95
FIGURA 48-Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (Lote 1- 1000°C/1h), após imersão.....	96
FIGURA 49- Resultado semi-quantitativo do EDS da partícula com morfologia distinta, amostra A.	97
FIGURA 50-Micrografia eletrônica de varredura da amostra B (lote 1-1100°C/1h), após imersão.....	97
FIGURA 51-Resultado semi-quantitativo do EDS da partícula com coloração distinta, da amostra B	98
FIGURA 52-Micrografia eletrônica de varredura da amostra C(lote 1-1100°C) após imersão	99
FIGURA 53- Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial com coloração escura, amostra C.	99
FIGURA 54-Micrografia eletrônica de varredura da amostra D (lote 2-1150°C/1h),após imersão.....	100
FIGURA 55-Resultado semi-quantitativo do EDS da região com trinca, amostra D.....	100
FIGURA 56-Micrografia eletrônica de varredura da amostra E(lote 2-1150°C/1h),após imersão.....	101
FIGURA 57-Resultado semi- quantitativo do EDS da partícula distinta, amostra E.....	102
FIGURA 58-Micrografia eletrônica de varredura da amostra F(lote 2-1150°C), após imersão.....	103
FIGURA 59-Resultado semi-quantitativo do EDS da região da trinca, amostra F.	103

FIGURA 60-Gráfico de citotoxicidade das amostras sinterizadas. Controle positivo (0,3% fenol); controle negativo (pino de titânio)104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Concentrações máximas de elementos (% peso) para distintos graus do titânio (Donachie, 2000).	20
TABELA 2- Propriedades mecânicas para os distintos graus de titânio.....	21
TABELA 3- Propriedades mecânicas das ligas de titânio	25
TABELA 4 - Composição química do pó de titânio por infravermelho e condutividade térmica	48
TABELA 5-Composição da solução de saliva artificial.....	59
TABELA 6- Massa depositada, volume e densidade aparente do pó de titânio	65
TABELA 7-Ângulo de repouso do pó de titânio	66
TABELA 8-Valores médios de microdureza Vickers	77
TABELA 9-Valores médios de tensão de resistência a flexão na transversal para o lote 1 e lote 2.....	78
TABELA 10-Valores médios do módulo de elasticidade.....	79
TABELA 11- Perda de massa em miligramas das amostras (% Δm)	96

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da vida de um indivíduo o desempenho dos dentes diminui progressivamente em consequência do desgaste natural, doenças e acidentes. Uma alternativa para atenuar ou solucionar esse problema é a utilização de implantes dentários, raízes metálicas artificiais sobre as quais é construída uma prótese dentária. Os implantes são produzidos com materiais biocompatíveis e possuem forma aproximada de uma raiz dentária, sendo instalados no tecido ósseo e resultando na formação de uma estrutura unificada, denominada implante osteointegrado. O titânio é amplamente utilizado como biomaterial, inclusive em implantes dentários, pois apresenta biocompatibilidade e propriedades adequadas (Goia, 2008).

Atualmente a produção dos implantes dentários de titânio segue uma onerosa sequência de fabricação. Os implantes são obtidos por fundição, a geometria é refinada por usinagem e por fim executa-se um tratamento superficial. Em consequência das dificuldades encontradas no processo tradicional de fabricação, métodos alternativos começaram a ser estudados, sendo a metalurgia do pó uma técnica muito promissora.

A técnica de metalurgia do pó consiste na mistura e compactação de pós em uma matriz, seguida por sinterização (German, 1996). A sinterização promove a ligação entre as partículas e ocorre sob condições controladas de: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência na temperatura e atmosfera de sinterização. Esta técnica possibilita a redução do custo de fabricação, pois permite obter diretamente produtos com boa precisão dimensional, minimizando a perda de material, obtendo peças com excelente acabamento superficial, além de porosidade controlada. A porosidade é essencial para garantir ancoragem nos tecidos circundantes, pois o tecido ósseo cresce no interior de poros abertos, interconectados e com tamanho suficiente para a infiltração das células responsáveis pela formação do tecido ósseo (Wen *et al.* 2002).

Diversos autores reportam um intervalo de tamanho de poro ótimo situado entre 100 e 500 μm (Kujalas *et al.*, 2003) . Além disso, a porosidade torna o módulo de elasticidade mais próximo ao do osso trabecular, prevenindo a reabsorção óssea .

Em razão de todas essas vantagens, o processamento por técnicas de metalurgia do pó é uma alternativa promissora para a fabricação de implantes dentários.

2 OBJETIVOS

Ò•ċÁ•ċ à[Á{ Á& { [Á àò ã[Ě&ææc|ā æÁÁ | [&••æÁ 5Á^Áæ} ā Á
& { ^!8ãŋ ^) ċÁ ~ | [Ě] ææáæ|ææÁ ā ċ|ā æ[•Á^Á&ææc|^ā | Ē •Á [|Á ^ā Á^Á
^) •æġ •Á ^8é} æ[•Ě^Á& || : •ë[ÁÁ Áæ | ā^Á æ[^•d~č |æĚā æ ā[Á~ ææ |ææ[Á
& { [Á] |æ ċ•Á^) o |ā •Ě

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomaterial

Segundo Bathia & Terada (2010) um biomaterial interage com sistemas biológicos, visando diagnosticar e tratar patologias, aprimorar ou substituir um tecido, órgão ou função do corpo. Os biomateriais podem ser classificados em quatro categorias, de acordo com a resposta do organismo (Ratner, 1996) e são denominados biotolerantes, bioinertes, bioreabsorvíveis e bioativos.

Os materiais biotolerantes não são rejeitados quando implantados, pois forma uma camada de tecido fibroso que os isola dos tecidos adjacentes. Os bioinertes provocam uma resposta biológica sutil e também podem induzir a formação de uma cápsula de tecido fibroso. Os bioreabsorvíveis são materiais sujeitos a gradual degradação pelo organismo, sendo substituídos posteriormente pelo tecido. Finalmente, os materiais bioativos podem ligar-se quimicamente ao tecido, possibilitando o crescimento do tecido ósseo sobre sua superfície (Goia, 2008; Ratner, 1996).

Em razão do contato com fluídos biológicos e tecidos vivos, os biomateriais devem apresentar características fundamentais, como a biocompatibilidade, biofuncionalidade e bioatividade. O material biocompatível não provoca reações alérgicas ou inflamatórias muito intensas ou carcinogênicas, quando em contato com o tecido vivo (Ratner, 1996; Sykaras, 2000). A biofuncionalidade confere a um dispositivo a capacidade de desempenhar a função para qual foi projetado (Black, 1992; Ratner, 2004; Sykaras 2000). A bioatividade permite a formação de tecidos sobre a superfície do biomaterial, estabelecendo uma interface capaz de suportar as cargas funcionais - superfícies osteoindutivas possuem células osteoprogenitoras, enquanto a osteocondutiva permite a migração de células ósseas (Goia, 2008).

Os biomateriais abrangem classes distintas de materiais, como por exemplo, cerâmicos, metais, polímeros ou compósitos, todavia os materiais metálicos são os mais usados na fabricação de implantes, em virtude das propriedades mecânicas adequadas e do domínio do processo de fabricação (kumar *et al.*, 2004; Ratner, 1996).

Os principais metais e ligas usadas como biomateriais são aços inoxidáveis, em especial, os austeníticos do tipo 316L (ASTM F 138 ; ASTM F 139), titânio puro e suas ligas, ligas Co-Cr-Mo e ligas Co-Ni-Cr-Mo. Entretanto, o uso do titânio puro e suas ligas tem aumentado pela baixa durabilidade de outras ligas, decorrente das reabsorções dos tecidos ósseos associados a corrosão e desgaste (Kumar *et al.*,2004).

3.2 Titânio e suas ligas

O titânio é o nono elemento mais abundante na litosfera e a maior parte está na forma de óxido, em razão da sua afinidade com oxigênio (Ninomi, 2003). Foi descoberto por William Gregor em 1791, mas começou a ser utilizado somente a partir da segunda metade do século 20, pois a alta reatividade com oxigênio dificultava sua produção. A obtenção de titânio puro ainda apresenta um custo elevado em comparação aos outros elementos (Assis, 2006). O titânio comercialmente puro é caracterizado pelo grau de pureza de acordo com as normas ASTM B 265, B 338 e B 367 (Donachie, 2000) sendo que os quatro primeiros graus diferem no teor de oxigênio, ferro e nitrogênio. Na TAB.1 são apresentadas as composições químicas para os quatro graus do titânio puro comercial.

TABELA 1- Concentrações máximas de elementos (%peso) para distintos graus do titânio (Donachie, 2000).

Ti (Cp)	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Ferro	Oxigênio	Titânio
GRAU 1	0,03	0,10	0,02	0,20	0,18	balanço
GRAU 2	0,03	0,10	0,02	0,30	0,25	balanço
GRAU 3	0,05	0,10	0,02	0,30	0,35	balanço
GRAU 4	0,05	0,10	0,02	0,50	0,40	balanço

As propriedades mecânicas limite de resistência a tração, limite de escoamento e alongamento para os graus distintos de titânio estão representados na TAB. 2. As classes de maior pureza possuem menor resistência mecânica e maior alongamento.

TABELA 2- Propriedades mecânicas para os distintos graus de titânio

Cp - Ti (Graus)	Limite de Resistência a Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
1	240	170	20	102,7
2	345	275	20	102,7
3	450	380	18	103,4
4	550	483	18	104,1

O titânio apresenta excelentes propriedades físicas, como elevados pontos, de fusão (1668°C) e de ebulição (3287°C) e baixa densidade ($4,51\text{g/cm}^3$) (Braga *et al.*, 2007). Considerado um elemento de transição, seu último nível eletrônico permite a formação de solução sólida com vários elementos, tais como, oxigênio e nitrogênio. Esses elementos provocam aumento na dureza e na resistência mecânica.

Em razão da escassez do rutilo (TiO_2 tetragonal), o titânio é explorado atualmente em outras formas, tais como : anastásio (TiO_2), broquita (TiO_2 ortorrômbico), perovisquita (CaTiO_3), titanita (CaTiO_5), e geiquielita (MgTiO_3) (Ninomi, 2003).

3.2.1 Metalurgia do titânio

O titânio puro sofre transformação alotrópica (FIG.1), ou seja, à temperatura ambiente tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), chamada fase alfa, estável até 882°C ; acima desta temperatura a estrutura muda para cúbica de corpo centrado (CCC), um alótropo denominado fase beta (Thellman, 1984).

FIGURA 1-Estrutura Cristalina e transformação de fases do titânio puro (Schwanke, 2008).

3.2.2 Classificação das ligas do titânio

Conforme o diagrama esquemático, indicado na (FIG.2), as ligas de titânio podem ser classificadas como tipo: α ou próxima de α , tipo α - β e ligas tipo β ou próximo de β (Andrade,2006; Donachie,2000).

3.2.2.1 Ligas tipo α

As ligas tipo α apresentam uma pequena quantidade (entre 2 a 3%) da fase β na microestrutura e não sofrem alteração microestrutural, quando submetidas aos tratamentos térmicos (ASM, 1984; Thellman, 1984). O endurecimento destas ligas é obtido pelo controle do tamanho de grão, no processo de laminação e o recozimento realizado na sequência. Apesar de apresentar baixa conformação mecânica e tendência a formação de trincas internas na superfície, essas ligas apresentam alta resistência a fluência e excelente resistência a corrosão. Os principais elementos que estabilizam a fase α , denominados alfa-gênicos são: alumínio, carbono, nitrogênio e o oxigênio. Estes elementos promovem o aumento da temperatura de transição para fase β , expandindo a região da fase α indicado na (FIG. 2a) (Donachie,2000).

3.2.2.2 Ligas tipo α - β

As ligas tipo α - β possuem baixas temperaturas de transição alotrópica pela presença de estabilizadores da fase β , denominados betâgenicos, como o vanádio, molibdênio, cromo, cobre, ferro, níquel, silício e manganês. Como indicado na (FIG. 2b, c) esses elementos podem ser classificados, conforme seus respectivos diagramas de fase em β isomorfos e β eutetóides.

As propriedades mecânicas das ligas tipo α - β podem ser melhoradas com tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. A solubilização é realizada em temperaturas mais elevadas à faixa α + β , seguida da têmpera em água ou óleo. A microestrutura resultante pode ser a fase β parcialmente retida na forma metaestável ou pode estar transformada totalmente em martensita (Evans,1998; Lindemann,1999).

Após o tratamento de solubilização, o envelhecimento é realizado para produzir uma mistura de α + β retida ou transformada. A principal liga comercial dessa classe é Ti- 6Al- 4V empregada principalmente na indústria aeronáutica por combinar resistência mecânica e ductilidade (Thelmann,1984).

3.2.2.3 Ligas tipo β

As ligas tipo β apresentam alta resistência mecânica, boa conformabilidade, tanto a frio quanto a quente, podem ser endurecidas por tratamentos térmicos, porém apresentam baixa resistência a fluência (Taddei, 2007). As ligas são classificadas como estáveis ou metaestáveis. As estáveis são produzidas por adição de betâgenicos em quantidade suficiente para posicionar a linha de transformação β abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio. Nas metaestáveis, a composição está compreendida entre as faixas β 1 e β 2, conforme ilustrado na (FIG. 3). Essas ligas são obtidas por resfriamento rápido e não apresentam martensita, em consequência do teor dos elementos betâgenicos, suficiente para evitar a formação desta estrutura (Froes,1985; Lutjering, 2003).

FIGURA 2- Diagrama esquemático das ligas de titânio e seus elementos de liga: (a) α estabilizador, (b) β estabilizador tipo isomorfo, (c) β estabilizador tipo eutetóide e (d) estabilizador tipo neutro. (Andrade, 2006)

FIGURA 3-Diagrama parcial de fases do titânio por estabilizadores da fase β . (Lutjering, 2003).

Na (TAB. 3) estão indicadas algumas ligas de titânio utilizadas como biomaterial e suas respectivas propriedades mecânicas (Orefice *et al*, 2006).

3.2.2.4 Passividade do titânio

O titânio puro é conhecido por sua alta resistência a corrosão, comparado as suas ligas (Khan *et al.*, 1996). Essa característica é proporcionada por sua alta afinidade e reatividade com o oxigênio, resultando na formação de uma camada de óxido estável, aderente e resistente, sendo que essa película também está presente em materiais porosos, apesar das irregularidades geométricas. O filme de óxido formado protege o metal contra os ataques químicos e do contato direto com fluídos fisiológicos, diminuindo a possibilidade de ocorrência da biocorrosão.

TABELA 3-Propriedades mecânicas das ligas de titânio

Ligas	Limite de Resistência à tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti-6Al-4V	895-930	825-869	10-15	110-114
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	6-10	114
Ti-5Al-2,5Fe	102	895	8-15	112
Ti-5Al-3Mo-4Zr	925-1080	820-930	15	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2 Pd	860-1109	790	15-17	89-103
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2 Pd	1020	715-919	10-21	94-99
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060-1100	836-908	10-16	74-85
Ti-15Mo	874	1000-1060	18-22	78
Ti-13Nb-13Zr	973-1073	693-806	18-28	79-84
Ti-16Nb-10Hf	851	544-736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al	852-1100	838-1060	22-25	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,5Nb-5,1Ta-7,17 Zr	596	547	19	55
Ti-29Nb-4,6Zr	911	864	13,2	80

A resistência a corrosão do titânio foi atribuída ao dióxido de titânio. O autor ainda salienta a capacidade de formação da hidroxiapatita sobre o óxido, na presença de uma solução corpórea (Assis, 2006).

A película de óxido forma-se espontaneamente quando a superfície metálica está exposta ao ar ou umidade, mas caso sofra um dano e esteja em condições anidras ou não existam fontes de oxigênio ou umidade, o filme de óxido não é recomposto, permitindo a corrosão do titânio (Schutz & Thomas, 1978).

As propriedades físico – químicas da película de óxido definem o grau de biocompatibilidade do material, ou seja, sua resistência à corrosão e a interação com os tecidos (Assis, 2006). A biocompatibilidade do titânio é atribuída a formação de hidroxiapatita (HA) sobre o filme de óxido. A formação de HA ocorre

pela incorporação de íons de cálcio adsorvidos na superfície do óxido, isto é, a camada de óxido superficial permite a acomodação do composto Ca-P-O. Este composto aumenta a adsorção de íons carregados negativamente (PO_4^{3-}), favorecendo a incorporação dos íons positivos (Ca^{2+}).

Segundo Kahawara (1995), a camada de óxido pode sofrer reações químicas em contato com o soro sanguíneo - uma reação de oxidação adicional pela difusão dos átomos do metal para interface óxido-biolíquido. A camada de óxido de titânio é polar, adsorvendo tanto moléculas de água como aquelas solúveis em água, estabelecendo uma diferença de potencial ao longo da camada. O campo elétrico gerado estimula a oxidação do titânio e, à medida que a camada de óxido aumenta, a diferença de potencial e a força motriz da dissolução diminuem. A adsorção de moléculas também depende da geometria, rugosidade e do tipo de molécula presente (Browne, 1994; Feng *et al.*, 2002). Diferentes tipos de óxido podem formar-se, como TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e Ti_3O_4 (FIG.4).

FIGURA 4-Diagrama de equilíbrio (potencial em função do pH) do sistema titânio-água a 25°C. (Assis, 2006)

O óxido de titânio mais abundante na natureza é o TiO_2 (FIG. 4), presente nas formas cristalinas anastase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). O rutilo, a forma mais comum e estudada, possui alta constante dielétrica e é isolante, características que contribuem para o contato íntimo entre o material e o tecido.

Os óxidos formados são invisíveis ao olho nu, porém são termodinamicamente estáveis, sendo atacados por soluções aquecidas de ácido concentrados como HCl , H_2SO_4 e principalmente HF e soluções alcalinas de NaOH .

3.3 Utilização do titânio e suas ligas como biomaterial

O uso do titânio como biomaterial iniciou-se na década de 40, em consequência da publicação do artigo de Bothe & Beatón (1987). Esses pesquisadores estudaram a inserção de vários materiais em ratos, como titânio, aço inoxidável e liga cobalto-cromo, constatando a ausência de reações adversas (Wang, 1996). Mas somente na década de 50, quando já estava consolidado o emprego do aço inoxidável e da liga cobalto-cromo como biomaterial, foi confirmado que, o titânio não tinha efeito deletério, favorecendo a adoção de suas ligas, principalmente as adotadas no setor aeroespacial (Shultz & Thomas, 1978). Desta maneira, diversas ligas de titânio começaram a ser avaliadas para o uso como biomaterial, pela adequação de suas propriedades (Wang, 1996).

Nos anos 60, o titânio e suas ligas já eram empregados em implantes ortopédicos para a fixação de fratura e em próteses articulares (Adrião, 2011). Contudo, o emprego massivo como biomaterial ocorreu somente na década de 70 (Taddei, 2007), em razão da comprovação de suas qualidades, como alta resistência a corrosão, baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade e a combinação de baixa densidade com elevada resistência mecânica. A liga de titânio mais utilizada nesse período foi a Ti-6Al-4V , em especial, na fabricação de próteses de joelhos, coxos-femorais, seções transversais para trauma / fixação (placas, parafusos e fios), pois apresentava propriedades superiores ao aço inoxidável e à liga cobalto-cromo. Essa liga foi a primeira a ser padronizada como material de implante pela norma ASTM F-136-84 (2013).

Entretanto, os primeiros problemas surgiram em razão da presença do vanádio, que causava irritação no sistema respiratório (Taddei, 2007). Posteriormente também foi constatado o acúmulo do alumínio no organismo, que podia ser tão nocivo quanto ao de vanádio (Ninomi, 1998). Estudos demonstraram que o acúmulo de alumínio pode causar desordens neurológicas como o mal de Alzheimer (Goia, 2008; Ninomi, 1998). Atualmente, as ligas de titânio são isentas de vanádio e alumínio e são usadas na produção de bombas cardíacas e outros órgãos artificiais, além das próteses de braços, pernas, quadril e joelhos. Estes componentes são sujeitos a elevados níveis de solicitação, sendo fundamental o emprego das ligas de titânio. O titânio puro é utilizado na fabricação de parafusos e pinos de implantes dentários, pois as solicitações mecânicas não são tão elevadas (Goia *et al.*, 2010; Taddei, 2007; Wank, 1996).

No entanto, alguns autores (Baldan *et al.*, 2008; Goia *et al.*, 2010) indicaram que a elevada rigidez do titânio (~120 GPa), comparada à do tecido ósseo (10 - 30 GPa), desencadeia a blindagem de tensões, permitindo o deslocamento do implante. A diferença de rigidez foi considerada como fator determinante para falha do implante (Li *et al.*, 2005; Ryan, 2006).

Para atenuar este problema, os implantes foram desenvolvidos com superfície porosa, de forma a favorecer a proliferação do tecido ósseo no interior dos poros, permitindo a ancoragem biológica para os tecidos circundantes (Faria *et al.*, 2010; Vasconcellos *et al.*, 2008; Wazen *et al.*, 2010; Zhang & Zou, 2009). O módulo de elasticidade foi ajustado para se aproximar ao do osso, prevenindo a reabsorção óssea (Goia, 2008; Wazen *et al.*, 2010).

Neste sentido, as técnicas de metalurgia do pó vem sendo cada vez mais utilizadas, pois possibilitam a obtenção de poros interligados, que favorecem a osteointegração e aumentam a área interfacial entre o implante e o tecido ósseo, resultando no aumento da resistência a inércia ao movimento do implante no tecido (Braga *et al.* 2007; Oliveira *et al.*, 2002, Li *et al.*, 2007).

A osteointegração foi verificada em estudos clínicos *in situ* e *in vivo* no osso medular de coelhos (Branemark, 1984). Nesses estudos foram inseridas câmaras de titânio na fíbula dos coelhos, equipadas com um sistema óptico. Após um período observou-se, por microscopia eletrônica de varredura, a existência de uma camada de lipoproteínas entre o implante e o tecido ósseo. Desta forma, o termo “osteointegração” foi proposto pelo professor Per-Ingvar Branemark em 1969, significando uma conexão direta, estrutural, funcional e ordenada do osso à superfície de um implante submetido a carga funcional (Branemark, 1984)

Atualmente o conceito aceito foi aprimorado por Zarb & Albrektson (1993), que descrevem a osteointegração como “obtenção e manutenção de uma fixação rígida e assintomática de um material aloplástico no osso”. Segundo Kuzik & Schemistch (2011), o processo de osteointegração é análogo à cicatrização óssea intramembranosa, como as que ocorrem em locais de fratura, resultando na fixação de um biomaterial ao tecido ósseo.

O tamanho, a forma, a densidade e a interconexão dos poros são os principais fatores que influenciam a osteointegração de implantes com superfície porosa. A superfície porosa é responsável em acelerar o processo de reparação óssea e aumentar área de contato entre o osso e o implante. Segundo Kujala *et al.* (2003) também é fundamental, que os poros sejam interconectados possibilitando espaço para o transporte de fluídos corpóreos e a vascularização. Dessa maneira, o tamanho dos poros deve permitir a infiltração das células responsáveis pela formação da matriz tecidual (Ninomi, 1998; Wang, 1996).

Li *et al.*, (2005), Kujalas *et al.*, (2003) e Sclafani *et al.* (1997) mencionaram que garantida a interligação entre os poros, o intervalo de tamanho ótimo dos poros é 100 - 500 μm , sendo que a resistência aos processos infecciosos é maior na faixa 50 -100 μm (Turrer e Ferreira, 2008).

Vasconcellos *et al.* (2010) estudou a influência da porosidade e o tamanho dos poros. Foram produzidas 3 tipos de amostras, variando a porosidade e tamanho dos poros (G1= 30%/ 180µm, G2= 30%/ 300µm e G3= 40%/ 180µm). Observou-se que a amostra mais porosa (G3) influenciou positivamente o crescimento ósseo, tanto ao redor como no interior do implante, enquanto o grupo 1 apresentou a menor taxa de formação de tecido ósseo.

Teixeira *et al* (2012) investigaram a influência do tamanho do poro nas características das células osteoblásticas e no desenvolvimento de células cultivadas em titânio poroso por 14 dias. Foram produzidas amostras em formato de discos por metalurgia do pó, variando o tamanho dos poros (Ti₁ - 312µm, Ti₂ - 130µm e Ti₃ - 62µm). Observou-se que a proliferação das células foi afetada, respectivamente, no 3º, 7º e no 10º dia de incubação para as amostras Ti₃, Ti₂ e Ti₁.

Li *et al* (2007) verificou que a resistência do material deve diminuir pela existência da porosidade, logo deve existir um equilíbrio entre a taxa de porosidade e as propriedades mecânicas. Desta forma, a porosidade deve promover a formação de uma interface de adesão, denominada bioatividade, que estabiliza o implante dentário no local receptor, formando um complexo integrado entre o implante e o tecido ósseo (Turrer e P.M, 2008).

Portanto, a presença de porosidade controlada é uma forma de aumentar a eficiência da osteointegração. Algumas técnicas que utilizam o processamento por metalurgia do pó podem ser usadas, para geração de poros, tais como, a space- holder, cuja emprega agentes esparçantes.

3.4 Fabricação de implantes dentários por metalurgia do pó

3.4.1 Obtenção do pó de titânio

O titânio metálico pode ser obtido pelos processos Kroll, Hunter, redução eletrolítica, redução gasosa, redução com plasma ou redução metalotérmica. O processo Kroll é o mais empregado na produção do titânio metálico. O titânio obtido pelo processo Kroll é pouco dúctil, não sendo possível cominuá-lo pelo processo convencional de moagem. Esse material deve passar pelo processo hidretação

por meio da reação com o hidrogênio, formando hidretos. O hidrogênio ocupa os interstícios e expande a estrutura cristalina, causando distorções próximas a 20%. Após cominuição, seguido do processo de hidretação se obtém um pó, normalmente formado de partículas com formato angular, tal como demonstrado na FIG.5 (Braga *et al.*, 2007; Baldan *et al.*, 2008; ASM -Powder Metallurgy,1989).

FIGURA 5-Imagem de elétrons secundários (MEV) do pó de titânio puro obtido pelo processo Kroll fragilizado pela técnica HDH (Braga *et al.*, 2007).

Após a obtenção do pó de titânio é necessário caracterizá-lo fisicamente para facilitar as etapas de fabricação subsequentes. As referências literárias (ASM-Powder Metallurgy, 1989; Particle Size and Size Distribution in Metal Powders, 2010; Method for Apparent Density of Free-Flowing Metals Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, 2010; Method for flow rate of Metals Powders, 2010) recomendam as análises das seguintes características das partículas do pó: morfologia, tamanho e distribuição granulométrica, densidade aparente, escoabilidade e ângulo de repouso.

3.4.1.1 Tamanho e distribuição granulométrica das partículas

O conhecimento da distribuição do tamanho das partículas é fundamental no processo de metalurgia do pó. O tamanho das partículas está diretamente relacionado com a etapa de compactação e cinética de sinterização. Numa distribuição bimodal, as partículas mais finas se acomodam nos interstícios deixados pelas partículas grosseiras. Portanto, quando partículas grosseiras estão presentes pode ocorrer aumento da densidade do compactado e da cinética de sinterização (ASM-Powder Metallurgy 1989).

Apesar da diversidade de métodos para determinar a distribuição de tamanho de partículas, os resultados obtidos costumam ser similares. Para os pós com partículas maiores que 45 μm , é comum o uso de peneiras conforme a norma ASTM E11 (Particle size and size Distribution in Metal Powders, 2010). Nesta análise é empregada uma sequência de peneiras com tamanhos decrescentes de abertura (*meshes*). No caso de partículas menores adota-se o método de sedimentação, a difração a laser ou o método Fisher (ASM-Powder Metallurgy, 1989)

3.4.1.2 Morfologia das partículas

O formato das partículas do pó mostrado na FIG.6 é determinado pelo método de fabricação utilizado. Os métodos de fabricação podem ser físicos ou químicos, sendo classificados como: físico-químicos, eletroquímicos, mecânicos e atomização. Os pós de geometria irregular, angular, esponjoso e dentríticos são obtidos pelos métodos físico-químicos. Possuem um bom entrelaçamento mecânico, propiciando peças compactadas de alta resistência a verde, diferentemente das partículas esféricas produzidas por atomização. Todavia, apresentam elevada rugosidade, aumentando o atrito entre as partículas e, conseqüentemente, reduzindo a fluidez do pó (ASM - Powder Metallurgy, 1989). Partículas com formato esférico dificultam a compactação, pois não ocorre o entrelaçamento, resultando em um compactado com baixa resistência a verde.

FIGURA 6 -Tipos de morfologia das partículas no MEV a) partícula acircular; b) partícula angular;c) partícula dendrítica; d) partícula fibrosa; e) partícula esponjosa; f) partícula granular; g) partícula irregular; h) partícula nodular; i) partícula esferoidal.

Fonte: ASM Metals Handbook- Powder Metallurgy, 1989.

3.4.1.3 Densidade aparente

A densidade aparente é definida pelo quociente entre o peso e o volume aparente do pó escoado por funis padronizados (FIG. 7), conforme a norma ASTM B 212-09 (Method for Apparent Density of Free-Flowing Metals Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, 2010). Os principais fatores que afetam a densidade aparente das partículas são: a morfologia, a distribuição granulométrica e a rugosidade superficial. Quanto a morfologia, as partículas esféricas produzem bom adensamento mesmo sem vibração, resultando em maior densidade aparente. Os pós com partículas dendríticas, irregulares ou angulares apresentam baixa densidade aparente, o que pode ser melhorado com vibração e controle da distribuição granulométrica (ASM- Powder Metallurgy, 1989; Chiaverini, 1992).

Em relação à distribuição granulométrica, o empacotamento com menor quantidade de poros pode ser obtido se os vazios presentes entre as partículas

das monodispersões forem preenchidas por partículas de tamanho menor (ASM- Powder Metallurgy, 1989; Chiaverini, 1992).

A rugosidade das partículas irregulares também decorre do processo de fabricação. Quanto maior a rugosidade, menor o empacotamento e a densidade aparente, pois o atrito da superfície das partículas diminui a fluidez do pó (ASM- Powder Metallurgy, 1989).

FIGURA 7-Esquematização do Funil de Hall.
Fonte: ASM Metals Handbook-Powder Metallurgy Applications, vol 7, 1989.

3.4.1.4 Ângulo de repouso

A partir técnica do ângulo de repouso estima a fluidez do pó, como indicado na FIG.8.

Quanto menor o ângulo de repouso, menor o atrito entre as partículas e maior a densidade de empacotamento (ASM- Powder Metallurgy, 1989)

FIGURA 8-Esquematização do ângulo de repouso.

Fonte: ASM Metals Handbook-Powder Metal Technologies and Applications, vol 7.

3.4.1.5 Escoabilidade

A escoabilidade é definida como o tempo necessário para 50 g de pó escoar através de um funil padrão (ASTM B 213-03, 2010). Essa característica está diretamente relacionada com a morfologia, o tamanho e o ângulo de repouso das partículas, ou seja, partículas angulares têm alto ângulo de repouso, acarretando em baixa escoabilidade.

3.4.2 Processamento por metalurgia do pó em implantes dentários

3.4.2.1 Sinterização com agente esparçante

Os implantes porosos requerem poros com morfologia e tamanho específicos, alta pureza, precisão dimensional e superfície biocompatível. Isso implica na definição de critérios rigorosos para as técnicas de fabricação de componentes biocompatíveis e porosos. Existem inúmeras técnicas para a produção de amostras porosas (Goia, 2008; Guo *et al.*; 2000), sendo a mais simples a *space-holder* ou também conhecida como sinterização com agente esparçante (Guo *et al.*, 2000). Essa técnica consiste em misturar o pó metálico com o agente esparçante, seguido da compactação e de um tratamento térmico feito em duas etapas. Na primeira etapa aplica-se uma temperatura específica, a fim de que ocorra a decomposição dos agentes esparçantes. Finalmente o material é consolidado por meio da sinterização.

A decomposição dos agentes produz gases, responsáveis pela formação dos poros. Esta técnica permite, portanto, obter poros primários e secundários. Os

poros primários resultam da mistura do pó com o agente esparçante e acabam absorvidos durante a sinterização, pelo transporte de massa. Os poros secundários são persistentes e provêm dos gases gerados no processo. Por meio deste processo é possível obter poros esféricos, dentro de uma faixa de porosidade entre 60 e 90%. Por outro lado, pode produzir poros excessivamente grandes e deixar uma elevada quantidade de impurezas, provenientes da mistura de ligantes e surfactantes adicionados à mistura.

Bram (2002) utilizou como agente esparçante o composto orgânico carbamida ((NH₂) CO). Na seqüência a mistura foi compactada uniaxialmente e a amostra submetida a tratamento térmico com temperatura inferior a 200°C. Após sinterização a 1400°C, durante uma hora, foram obtidas amostras com porosidade entre 60 e 77%, com tamanho de poros na faixa de 0,1 a 2,4 µm e tensão de compressão de 100 MPa. No trabalho de Wen *et al.* (2002) foi utilizado bicarbonato de amônio como agente esparçante. A compactação e a sinterização seguiram os mesmos parâmetros adotados por Bram (2002), mas o tratamento térmico foi realizado a 200°C. As amostras obtidas eram esponjosas, com porosidade de até 78%, apresentando resistência a compressão de 35 MPa e módulo de elasticidade de 5,3 GPa. Tais técnicas permitem obter amostras porosas esféricas e com tamanhos inferiores.

3.4.2.2 Compactação e sinterização

O processo de compactação uniaxial é desenvolvido em uma matriz rígida, onde ocorre o preenchimento da sua cavidade com pó metálico ou cerâmico. O pó é comprimido com uma determinada pressão axial por um pistão, conforme mostrado de forma esquemática na FIG. 9 (German,1984), seguido do descarregamento e extração do compactado da matriz.

FIGURA 9-Representação esquemática do processo de compactação a frio (German, 1984).

A compactação promove o rearranjo, reorientação, deformações elástica e plástica e a fragmentação das partículas. O empacotamento máximo possível depende da compressibilidade do pó (ASTM B 331-10, 2010), característica determinada pelo tamanho e geometria das partículas. A curva de compressibilidade expressa a densificação do pó de acordo com a pressão exercida. Na aplicação de baixas pressões, o aumento da densidade ocorre em consequência do rearranjo das partículas. À medida que ocorre a elevação da pressão e o espaço entre as partículas é reduzido, tem início a deformação plástica e a fragmentação das partículas, o que depende do seu comportamento dúctil-frágil (Neves, 2005).

Os pós compostos por partículas esféricas apresentam normalmente baixa compressibilidade, comparado aos constituídos de partículas irregulares, que apresentam maior área específica. A ligação entre partículas irregulares é, portanto, mais fácil de ser estabelecida, permitindo obter amostras com maior resistência a verde (ASM- Powder Metallurgy, 1989; Chiaverini, 1992; German, 1984).

A sinterização é um processo térmico realizado a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do metal majoritário (German, 1984). Neste processo as partículas ligam-se por mecanismos difusionais. A força motriz deste processo é a redução da área de superfície das partículas, pelo qual se dá a diminuição da energia livre do sistema. Portanto, à medida que o processo térmico evolui, ocorrem a redução da área de superfície, o crescimento de pescoço entre as partículas e a densificação (ASM- Powder Metallurgy, 1989, German, 1996).

O processo de sinterização em si é relativamente simples, desde que se disponha de fornos com atmosferas protetoras e instrumentos de medição e controle. Todavia, a operação deste processo é complexa e exige controle rigoroso de diversas variáveis, entre elas, as propriedades físicas e químicas do pó, a natureza da mistura de pós e as características dos compactados a verde obtidos na primeira etapa de consolidação, tais como, porosidade, densidade e resistência (Chiaverini, 1992).

Os processos de sinterização podem ser classificados em dois tipos, por fase sólida ou fase líquida. Segundo Schwanke (2000) a sinterização do titânio e de suas ligas ocorre por fase sólida, onde os átomos difundem-se através de lacunas. A movimentação de lacunas ocorre de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração de defeitos, enquanto a movimentação atômica acontece no sentido oposto, resultando na formação de um pescoço de sinterização entre duas partículas em contato (German, 1996; ASM- Powder Metallurgy, 1989). O titânio puro é sinterizado na faixa de 1100 a 1400°C, enquanto suas ligas entre 1300 e 1500°C.

Este processo pode ser idealmente dividido em três em estágios. No primeiro estágio forma-se o pescoço entre as partículas e os poros possuem estrutura aberta e totalmente interconectada. No estágio intermediário, conforme o compactado é densificado, tanto o diâmetro dos poros como a interligação entre eles são reduzidos. No último estágio os poros residuais tendem a se isolar totalmente e serem eliminados (German, 1984), conforme ilustrado na FIG. 10.

FIGURA 10-Sinterização no estado sólido, principais estágios: (a) pó solto, (b) inicial, (c) intermediário, (d) final (German, 1984).

Os possíveis mecanismos de transporte no processo de sinterização em estado sólido podem ser evaporação-condensação, difusão superficial ou volumétrica, fluxo plástico como ilustrado na FIG. 11 (German,1996). De acordo com os estudos de Kaysser (1991) todos os mecanismos provocam o crescimento do pescoço entre as partículas, mas somente a difusão via contornos de grãos e em volume levam à contração do compactado durante a sinterização.

FIGURA 11-Mecanismos de sinterização: ER – evaporação/ condensação, S- difusão pela superfície, V2 - difusão volumétrica, Gb- difusão pelo contorno de grão, V1 - Escoamento plástico e viscoso: S- raio, h_0 e h - distância entre os centros das partículas antes e após sinterização (German,1996).

Os átomos de oxigênio que se difundem no reticulado do titânio podem ocupar posições intersticiais, reduzindo a auto difusão do titânio e diminuindo a cinética do processo de sinterização. Nakajima & Koiwa (1991) notaram que o oxigênio reduz a difusividade, pois o elemento ocupa os interstícios da rede cristalina. Segundo Kim *et al.* (1996), o teor final de oxigênio presente no titânio deve se limitar a 0,4% para evitar uma queda abrupta na ductilidade. O aumento do teor de oxigênio provoca uma elevação dos valores de dureza, limite de escoamento e limite de ruptura.

Em consequência da elevada reatividade do titânio, utiliza-se comumente o forno a vácuo para sinterização. Este forno pode ser equipado com uma bomba difusora, que devem ter capacidade combinada suficiente para retirar os gases e manter o vácuo durante o ciclo de sinterização (Schwanke, 2000). Outra técnica empregada é usar materiais de sacrifício, pois eles auxiliam na redução de óxidos formados nas peças sinterizadas (Kaysser, 1991). Embora a sinterização a vácuo seja a técnica mais utilizada, uma alternativa é o uso de uma atmosfera de argônio purificado, todavia a desgaseificação é ligeiramente inferior à do vácuo. De acordo com Eloff (1984) o uso de argônio purificado é comum na sinterização de pó de titânio com partículas esféricas.

3.5 Caracterização do Sinterizado

3.5.1 Método geométrico e hidrostático - Arquimedes

A metodologia mais simples para determinação da densidade, tanto para o material compactado quanto para o material sinterizado, são os métodos geométrico e de Arquimedes. O método geométrico consiste na relação massa pelo volume, enquanto o método hidrostático é medido a partir do empuxo que um sólido sofre quando imerso em um líquido de densidade conhecida.

3.5.2 Porosimetria de Mercúrio

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio fundamenta-se na lei de capilaridade. A lei de capilaridade descreve como ocorre a penetração de um líquido sob pressão em um sólido poroso. Considerando que o mercúrio não causa molhamento, então a pressão (P) necessária para forçar sua entrada nos poros é dada pela equação de Washburn ou Laplace-Young (Brandão, 2004; Taylor, 1997), indicada na equação 1. Esta técnica permite determinar a densidade e a área específica da amostra, distribuição do tamanho de poros e o diâmetro médio e o volume total de poros.

$$P = \frac{-4 \times \cos \alpha}{D} \quad (1)$$

O mercúrio possui alta tensão superficial e por isso não molha outros materiais, com exceção de alguns metais nobres. Isso implica em uma área de contato mínima com o sólido e um maior raio de curvatura. No entanto, a pressão sobre o mercúrio diminui a tensão superficial e aumenta a área de contato, permitindo a penetração nos poros. Diamond (1988), conjectura de que os poros com diâmetros maiores localizam-se junto a superfície da amostra e que o mercúrio tem a capacidade de penetrar poros cada vez menores, conforme aumenta a pressão aplicada. Um valor de 400 MPa possibilita a penetração em poros com diâmetro abaixo de 3,5 mm (Brandão, 2004; Borges, 2002; Taylor, 1997). No entanto, Taylor (1997) frisa que a equação de Washburn pressupõe poros cilíndricos, aceitando a simplificação de um modelo geométrico. Assim, a técnica ignora a complexidade real da rede de poros resultante do processo de sinterização.

3.5.3 Picnometria de Hélio

O picnômetro é um equipamento capaz de determinar o volume verdadeiro do material, mesmo que poroso, por meio da variação da pressão de um gás. O gás mais utilizado é o Hélio, pois é inerte e penetra facilmente nos poros acessíveis, isto é, não considera a porosidade fechada, em consequência, da impossibilidade de penetração nestes poros.

3.6 Avaliação da biocompatibilidade

Para Wever (1997) a biocompatibilidade dos metais está relacionada à interação química com o tecido hospedeiro. A segurança biológica do material é

determinada pela taxa de liberação de íons, afinidade as proteínas e as atividades citotóxicas e genotóxicas. O titânio e suas ligas vêm sendo empregados na confecção de implantes cirúrgicos por apresentarem excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade (Ninomi, 2003). No entanto, uma elevada resistência a corrosão não previne a liberação de íons metálicos.

A biocompatibilidade pode ser avaliada utilizando os ensaios in vitro e in vivo. Os ensaios in vivo utilizam animais. Neste modelo é possível obter informações sobre reações biológicas de um implante, contudo, devido a complexidade da infraestrutura necessária a criação de animais, incluindo pessoal especializado, a interpretação dos processos celulares torna-se difícil e onerosa. A alternativa é o teste in vitro, considerado um sistema válido de avaliação da resposta celular quanto à morfologia, dano, secreção e proliferação (ISO - Vitro Cytotoxicity, 1995). Nos testes in vitro empregam-se modelos de cultivo celular, utilizando células distintas e de tecidos variados a fim de avaliar a compatibilidade e a resposta biológica quando em contato com o biomaterial.

3.6.1 Comportamento eletroquímico do titânio em solução fisiológica

A saliva natural é secretada pelas glândulas parótidas, sublingual e submandibular. Como a composição e volume varia entre os indivíduos, emprega-se a saliva artificial nos ensaios in vitro, utilizada pela primeira vez em 1931. Desde então, composições variadas tem sido propostas.

A saliva tem pH em torno de 7, mas a ingestão de alimentos como o açúcar pode reduzir esse valor a 4. No entanto o nível de equilíbrio é recuperado rapidamente (Hsur et al 2004), porque a saliva atua como solução tampão, isto é, dilui as concentrações dos elementos, reduzindo alterações na superfície do implante (Strietzel, 1998).

Hsu (2004) recomenda estudar a resistência a corrosão dos implantes na presença de íons de fluoreto, usados para prevenção de cáries em pastas de dentes e enxaguantes bucais. Eles podem penetrar em pequenas fendas na cavidade bucal e dificilmente serão removidos, além disso são considerados agressivos ao titânio e suas ligas pela formação de moléculas agressivas de titânio – fluoreto, tais como: $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ e $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Essas espécies moleculares tendem a formar sais solúveis com NH_4^+ e metais alcalinos, causando a dissolução do titânio.

As técnicas eletroquímicas que simulam os fluidos fisiológicos e os métodos de avaliação de superfície são práticas muito utilizadas para observar o comportamento corrosivo dos implantes. As técnicas mais utilizadas são a espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica (Wolynec, 2003).

A impedância é um tipo de técnica não estacionária que perturba o sistema alterando a amplitude do potencial ou da corrente, a fim de avaliar a interface metal – solução (Pieretti, 2012). A técnica pode ser modelada e interpretada pelos circuitos elétricos equivalentes (CEE). Os circuitos mais utilizados descritos na literatura (Bonora *et al.*, 1996) combinam capacitores, resistores e elementos de fases ou Warburg. Esses circuitos podem estar dispostos em série, em paralelo ou combinados.

A perturbação gera uma resposta que permite compreender os processos físicos, químicos e eletroquímicos da camada passiva formada na superfície do eletrodo de trabalho.

Os dados obtidos por este ensaio são representados por dois tipos de diagramas, o de Nyquist ou de plano complexo (componente imaginária da impedância em função da componente real da impedância) e o diagrama de Bode (módulo da impedância ou ângulo da fase em função do logaritmo da frequência) (Bonora *et al.*, 1996; Wolynec, 2003).

Na técnica de polarização obtém-se a curva de polarização-potencial do eletrodo (E) em função da densidade de corrente (Δi) - do metal inserido no eletrólito na direção anódica, isto é, na região de corrosão do metal. A velocidade de varredura é geralmente padronizada, entre 0,1 e 1 mV/ min (Wolynec, 2003).

De acordo com a literatura existem algumas limitações para avaliar a corrosão em materiais porosos por meio de técnicas eletroquímicas, pois é difícil determinar a área real de contato com eletrólito. Além disso, geralmente os eletrodos de trabalho são preparados com embutimento de resina, que pode preencher totalmente ou parcialmente a superfície interna do poro. Uma alternativa é montar a chamada *flat cell*, permitindo a penetração do eletrólito nos poros e a comparação das amostras com e sem embutimento (Barbosa, 1999).

Antunes *et al.* (2005) e Bomfim *et al.* (2012) avaliaram o comportamento do titânio poroso frente a corrosão e constataram que, a curva de polarização potenciodinâmica não apresentava uma região passiva grande e estável, em razão de uma área de superfície maior exposta ao eletrólito, além dos valores de densidade de corrente serem muito baixos, característicos de metal passivado. Todavia, verificou-se um aumento contínuo da densidade de corrente anódica devido ao mecanismo de corrosão por fresta ou pelo filme de óxido não possuir a capacidade de compensar o aumento da sobretensão (Antunes *et al.*, 2005; Bomfim *et al.*, 2012). A evolução de oxigênio foi observada a partir do potencial 1,4V que, de acordo com a literatura, corresponde ao potencial de eletrodo do oxigênio em soluções aquosas (Seah *et al.*, 1998; Kolman & Scully, 1998).

Considerando a influência da morfologia dos poros nas curvas de polarização potenciodinâmica, Seah *et al.* (1995) avaliaram que amostras produzidas com baixas pressões de compactação, em torno de 170 MPa e sinterizadas apresentaram poros pequenos e isolados. O eletrólito ficou confinado formando células de concentração de hidrogênio que pode culminar em corrosão por fresta. A (Seah *et al.* 1995; Barbosa, 1999).

A corrosão por fresta é caracterizada pela restrição do movimento do eletrólito e pelo processo de redução do oxigênio.

Um mecanismo mais aceito de corrosão por fresta é a desaeração e acidificação (Oldfield & Sutton, 1978a). Esse mecanismo é dividido em duas fases, a iniciação e a propagação. A fase de iniciação é caracterizada por 3 estágios, desaeração, acidificação e ativação (formação de uma solução crítica na fresta). Durante a desaeração o oxigênio é consumido e repostado por difusão de fora da fresta. No decorrer do tempo a concentração de oxigênio diminuiu em níveis muito baixos ou até mesmo nulos. O processo é representado pelas reações catódicas de oxigênio indicadas nas equações 2 e 3.

A diminuição de oxigênio na fresta acarretou na dissolução anódica, conforme mostrado na equação 4.

Em seguida os cátions sofrem hidrólise, ocorrendo a formação de íons de hidrogênio (hidrônio), representada na equação 5 .

A neutralidade é mantida, como por exemplo, por íons de cloro que migram da solução para a fresta, enquanto no sentido oposto outros cátions, os não envolvidos na reação de hidrólise, migram da fresta para solução, desta forma caracterizando a diminuição do pH dentro da fresta ou total acidificação. O estágio de acidificação é influenciado pela composição do meio da solução (pH e concentração de íons) e pela profundidade da fresta.

No próximo estágio a fresta se encontra em um meio altamente agressivo, devido ao baixo pH e alta concentração de íons de cloreto, implicando na quebra da camada passiva e a formação da solução crítica.

A próxima fase é denominada propagação e ocorre em quatro estágios (Oldifield & Sutton,1978b): queda ôhmica, crescimento da área corroída, início da corrosão rápida e restrição da reação rápida.

A biocompatibilidade (Hanawa, 1999 e 2002) do titânio depende da reatividade química da superfície e também da capacidade da camada de óxido adsorver os componentes do meio fisiológico, tais como o fosfato de cálcio. Estudos relatam a ocorrência de adsorção de fosfato de cálcio na superfície do titânio e suas ligas quando imersos em solução simuladora do fluido fisiológico. Quando imersos em uma solução aquosa esses materiais sofrem um processo contínuo de dissolução parcial e repassivação, alterando a composição e as propriedades da

camada de óxido conforme o tempo e o meio de exposição. A adsorção de fosfato de cálcio segue as reações 6a, 6b e 6c, sendo que (ads), (ox) e (aq) representam, respectivamente, íons adsorvidos, íons no óxido e solução aquosa. Em um primeiro momento ocorre a adsorção de íons de fosfato pelo óxido de titânio hidratado, seguido pela adsorção de íons de cálcio pelos íons de fosfato, ocorrendo gradativamente o aumento da relação Ca/P.

3.6.2 Ensaio de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade de biomateriais é realizado segundo a ISO 10.993 - parte 5 (Vitro citotoxicity, 1995). Esse ensaio visa detectar e avaliar a capacidade dos biomateriais de liberar substâncias que podem causar danos ou morte celular, de maneira direta ou indireta, a partir da inibição metabólica (Orefice *et al.*, 2006; Vitro citotoxicity, 1995). O teste é desenvolvido com as linhagens celulares de camundongo L929 ou BALB 3T3 clone 131 e com células primárias (Tanzi *et al.*, 1994). No entanto, as células de ovário de hamster chinês CHO K1 (CHO) são muito utilizadas, pois apresentam características superiores comparadas as dos linfócitos humanos, além de pertencerem a uma linhagem celular geneticamente estabelecida, não se tornando senescentes ao passar por muitas gerações, o que não ocorre com células primárias.

Os métodos mais comuns adotados para a avaliação da toxicidade de um biomaterial são: teste de contato direto, segundo a norma ASTM-F813 (1995), ISO 10993-5 (1995), e o teste de difusão do Agar, conforme as normas ASTM-F895 (1995b), ISO 10993-5 (1992). O teste de eluição foi adotado neste trabalho para determinar a reatividade de extratos das amostras sinterizadas (Orefice *et al.* 2006). Utilizam-se células de mamíferos com ou sem soro fetal bovino e os solventes extratores são cloreto de sódio 0,9% e o meio de cultura.

Os extratos são preparados por aquecimento do meio extrator, onde o biomaterial permanece incubado por 24 horas na presença de 5% de CO₂. A temperatura de extração não pode ser superior a 37° para evitar a desnaturação das proteínas do soro. A evolução de toxicidade do ensaio ocorre após 48 h de incubação a 37°C. Esse ensaio permite, comparado aos demais, escolher tanto as condições de extração como a quantidade de solvente, além da etapa de extração ser independente do teste. Por outro lado, exige etapas adicionais e maior tempo para sua execução, pois o biomaterial permanece exposto aos extratos por um longo tempo (Orefice *et al.*, 2006).

Estudos de Atkins & Jones (2002) revelam que o pó de titânio, obtido pelo processo HDH, pode ter efeito deletério devido ao uso do hidrocarboneto ciclohexano no processo de moagem. No entanto, o ciclohexano se decompoe durante a sinterização e o implante sinterizado não apresenta citotoxicidade.

O estudo de Goia *et al.* (2010) revelou que o pó da liga Ti-13Nb-13Zr é citotóxico, apresentando um índice de citotoxicidade IC (50%) = 40, mais elevado em relação ao controle positivo (IC (50%) = 75. Contudo, após amostras serem sinterizadas a 1150°C à vácuo, por 5 horas, elas foram submetidas ao ensaio de citotoxicidade e foi constatada a biocompatibilidade.

3.7 Avaliação das propriedades mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas do implante sinterizado são executados o ensaio de microdureza Vickers e o teste de flexão.

Os valores de dureza obtidos em materiais sinterizados geralmente são inferiores aos dos sólidos densos com a mesma composição e condição metalúrgica. Para materiais sinterizados emprega-se o ensaio de microdureza Vickers com cargas de 100 (HV 0,1) ou 200 gramas (HV 0,2) (Chiaverini, 1992).

O ensaio de flexão pode ser realizado em 3 ou 4 pontos. Este ensaio usa corpos de prova retangulares, flexionados até a fratura. As vantagens deste ensaio são a facilidade de confecção das amostras e rapidez de obter os resultados (Santos, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

O pó de titânio comercialmente puro de grau 1 (Cp-1) foi fornecido pela empresa Brats. A Composição química foi determinada por infravermelho (hidrogênio e oxigênio) e por condutividade térmica (nitrogênio) (TAB.4)

TABELA 4-Composição química do pó de titânio por infravermelho e condutividade térmica (% peso).

Composição	C	N	H	Fe	O	Ti
Teor (%)	0.04	0.02	0.06	0.08	0.03	bal.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização do pó de titânio

4.2.1.1 Distribuição do tamanho das partículas- CILAS

O tamanho das partículas de titânio puro grau 1 obtido pelo processo de hidratação-dehidratação foi determinado utilizando um analisador de partículas por difração (ou espalhamento) de raios laser (Cilas granulometer - modelo 1064, faixa: 0,004 μm -500.00 μm / classe 100) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CCTM).

Este processo utiliza a difração de um feixe de laser, em um meio com partículas em suspensão. Para esta análise o pó foi diluído em água destilada e foi adicionado como agente dispersante o pirofosfato de sódio.

4.2.1.2 Morfologia da partícula

A morfologia das partículas do pó de titânio (Cp-1) foi analisada a partir de imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL 30, alocado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CCTM).

4.2.1.3 Densidade aparente

A densidade aparente do pó (Ti-cp) foi medida pelo método do Funil de Hall, segundo a norma ASTM B 212-09 (2010). Uma amostra de 50g de pó metálico foi vertida no interior do funil e, na sequência, o furo em sua parte inferior foi liberado.

Em razão da dificuldade do escoamento do pó foi necessário executar movimentos circulares. Finalizado o escoamento, o copo foi nivelado com uma régua magnética e a massa do pó foi pesada, tomando-se o cuidado de tarar a massa do copo. A densidade aparente foi determinada pelo quociente entre a massa e o volume interno do copo.

4.2.1.4 Ângulo de repouso

Para análise da fricção entre as partículas, foi medido o ângulo de repouso (Ψ) formado entre a base (w) e a altura (h) do pó depositado. O valor empírico foi medido com auxílio de um transferidor e o valor do ângulo de repouso teórico foi calculado com a expressão 7(ASM- Powder Metallurgy, 1989).

$$\tan \Psi = \frac{2 \times h}{w} \quad (7)$$

Onde:

h= Altura do cone formado pelo pó depositado

w=Diâmetro da base do cone formado pelo pó depositado

4.2.1.5 Escoabilidade

O ensaio de escoabilidade foi realizado de acordo com a norma ASTM B 213-03 (2010). O funil de Hall foi preenchido com amostras de 50g de pó metálico e o tempo total de escoamento foi cronometrado. Para a aferição desses valores, o ensaio foi executado três vezes e calculou-se o valor médio dos tempos.

4.2.1.6 Compressibilidade

A compressibilidade do pó foi avaliada conforme a norma ASTM B 331-10 (2010). O pó de titânio foi comprimido na prensa automática modelo EMIC 10000 (FIG.12). No ensaio de compressão foi utilizado como lubrificante o estearato de zinco, apenas na superfície da matriz de cavidade cilíndrica de diâmetro (Φ) 11,00 mm e altura (h) 11,00mm (FIG. 13). Foram produzidas amostras compactadas com pressões entre 100 e 500 MPa, perfazendo um total de 3 amostras para cada pressão adotada. A medição dos compactados a verde foi feita com o auxílio do paquímetro Mitutoyo e a massa de cada amostra obtida na balança Adventurer (Ohaus). A curva de compressibilidade (densidade a verde em função da pressão de compactação) foi levantada para o pó estudado, revelando a pressão ótima capaz de proporcionar a maior densidade a verde. Dezoito amostras foram confeccionadas com essa pressão e sinterizadas na sequência.

FIGURA 12 - Prensa com sistema automatizado (modelo EMIC), alocada no IPT.

FIGURA 13-Matriz cilíndrica com diâmetro (Φ) = 11,00 mm e altura (h) = 11,00mm.

4.2.2 Sinterização das amostras

Os compactos a verde foram sinterizados nos fornos à vácuo indicados na FIG. 14, em duas condições distintas de temperatura, estabelecendo-se dois grupos experimentais: Lote 1 (L1), sinterizado a 1100°C durante 1 hora e produzido no forno tubular Combustol (FIG. 14a); Lote 2 (L2), sinterizado a 1150°C durante 1 hora e produzido no forno tubular Linderb Blue (FIG. 14b). Nos dois lotes foi adotada a pressão de 10^{-6} torr e taxa de aquecimento de 10°C/min.

As amostras foram resfriadas no interior dos fornos sob vácuo e, em seguida, foram medidos o diâmetro, altura e a massa. Em seguida calculou-se a densidade geométricas das amostras.

FIGURA 14 -Fornos a vácuo, alocados no IPT: (a) forno tubular Combustol e (b) forno tubular Linderb Blue.

4.2.3 Caracterização das amostras sinterizadas.

4.2.3.1 Densidade geométrica e hidrostática

As amostras foram pesadas na balança Mettler Toledo modelo AB 204-5 e foram medidos os valores de diâmetro e altura de cada amostra, usando o paquímetro Mitutoyo. A densidade geométrica foi determinada a partir da equação 8.

$$\rho_{\text{geométrica}} = \frac{m}{\frac{\pi \times d^2 \times h}{4}} \quad (8)$$

m= massa (g);
d= diâmetro (cm);
h= altura da amostra (cm);

A densidade hidrostática foi determinada pelo método de Arquimedes. As amostras foram previamente pesadas, obtendo-se o valor da massa seca. Em seguida foram imersas em água a 25°C e para obtenção dos valores de massa imersa e massa úmida para cálculo da densidade hidrostática, conforme indicado na equação 9. Com base na diferença entre a densidade teórica e

hidrostática obteve a porosidade relativa em porcentagem.

$$\rho_{\text{hidrostática}} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (9)$$

m_s = massa seca (g);

m_u = massa úmida (g);

m_i = massa imersa (g);

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água na temperatura medida (g/cm³).

4.2.3.2 Porosimetria de Mercúrio

Este ensaio foi realizado com a finalidade de medir a densidade ou porosidade aparente do sinterizado. O primeiro passo do ensaio consistiu em posicionar a amostra no penetrômetro modelo AUTOPORE III 9410 V.1 02. Em seguida o recipiente foi submetido a vácuo e preenchido com mercúrio. Aplicou-se uma pressão crescente ao mercúrio e, a cada incremento, foi medido o volume de líquido intruso.

4.2.3.3 Picnometria de Hélio

A técnica de picnometria de Hélio também visa medir a densidade ou porosidade aparente, neste caso a fim de comparar com os valores obtidos na porosimetria de mercúrio. Foi empregado o equipamento Micromeritics Accu Pyc 1330, representado na FIG. 15.

FIGURA 15-Foto do picnômetro de Hélio do IPEN.

Previamente as amostras foram colocadas na câmara e submetidas ao processo de desgaseificação, a fim de remover impurezas ou umidade. Na sequência, o sistema foi levado até a pressão atmosférica, a câmara de expansão foi isolada e a câmara pressurizada. Finalmente, a válvula de pressão foi aberta, ocorrendo a diminuição da pressão.

Pressupondo um comportamento ideal do gás Hélio, o volume da amostra pode ser obtido pelas equações 10 e 11. A massa da amostra foi obtida diretamente do equipamento, possibilitando obter o volume de poros abertos ou acessíveis ao Hélio.

$$P_1 (V_a - V_s) = P_2 (V_a - V_s + V_e) \quad (10)$$

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (11)$$

V_a = volume da câmara da amostra (cm^3);

V_s = volume do sólido (cm^3);

V_e =volume da câmara de expansão (cm^3);

P_1 = pressão inicial (psi) e;

P_2 = pressão final (psi).

4.2.3.4 Análise quantitativa de porosidade por metalografia

A análise quantitativa de porosidade foi feita com o software NIS-Elements D 3.2, utilizando micrografias sem ataque e com aumento de 200X (FIG. 16), obtidas no microscópio óptico NIKON EPIPHOT 200, alocado no IPT.

Foram selecionadas três amostras de cada lote, uma imagem representativa foi escolhida e os poros foram demarcados individualmente. As medidas foram realizadas em 10 regiões aleatórias, para determinação da fração volumétrica e do tamanho dos poros. Poros menores que 50 μm não foram contemplados na contagem. Os resultados foram transpostos para uma planilha e representados em um gráfico de distribuição de tamanho de poros (frequência de poros em função do tamanho).

FIGURA 16-Mensuração da área porosa (software NIS- Elements D 3.2) de amostras de Ti-cp obtidas pela técnica MP, com distintos graus de porosidade: (a) elevado grau de porosidade; (b) baixo grau de porosidade.

4.2.3.5 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural foi realizada empregando-se as técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração por raios X (DRX).

Na análise por MO e MEV as amostras foram cortadas longitudinalmente e transversalmente na máquina de corte Isomet. A preparação das amostras seguiu o procedimento padrão, que consistiu no embutimento, lixamento e polimento. As amostras foram embutidas em baquelite e submetidas às lixas de carbeto de sílicio. A sequência de lixamento utilizada foi 200, 400, 600 e 1200 *meshes*. Em seguida, iniciou-se a etapa de polimento com pasta de diamante de granulometrias 6, 3 e 1 μm . O último polimento foi automático, com sílica coloidal de 0,06 μm por 30 minutos.

As amostras sofreram um ataque químico para revelação da microestrutura. Nesse ataque utilizou-se a solução Kroll, composta de 2,5 mL de HNO_3 , 5 mL HF e 42,5 mL de H_2O . As amostras foram colocadas num recipiente, sustentadas por uma pinça e mergulhadas no reativo por 10 segundos. Após o ataque foram lavadas em água corrente e secadas com ar quente.

4.2.3.6 Difração de raios X

Para confirmação da fase presente após a sinterização foi realizada análise por difração de raios X, gerados por tubo Cobalto. O comprimento de onda adotado foi $1,7889 \times 10^{-10}$ e o ângulo (θ) foi mantido no intervalo entre 40° e 160° . O difratometro está alocado no Laboratório de Processos Metalúrgicos do (IPT).

4.2.3.7 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras sinterizadas dos lotes 1 e 2 e também no titânio fundido, para fins de comparação. Utilizou-se o equipamento da Buehler, modelo Micromet 5104, com carga de 100 gramas, alocado no Laboratório de Metalografia do IPT.

4.2.3.8 Ensaio de resistência a flexão

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em um equipamento universal de ensaio mecânicos INSTRON 4400 R com célula de carga $1 \times 10^5 \text{ N}$ (10 toneladas), velocidade de $5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, alocado no IPEN. Foram compactadas amostras com 32 mm de comprimento, 13 mm de largura e 6 mm de espessura, sinterizadas. Detalhes do ensaio podem ser observados na FIG. 17.

FIGURA 17-Equipamento universal de ensaios mecânicos INSTRON 4400R alocado no IPEN.

A tensão de ruptura na transversal (TRS) foi calculada pela equação 12.

$$TRS = \frac{3 * P * L}{2 * t^2 * w} \quad (12)$$

P= força de ruptura (N);

L= distância entre os roletes de apoio (mm);

t= espessura (mm) e

w=largura (mm).

O ensaio permitiu calcular o módulo de elasticidade (E) médio para cada lote (L1 e L2). O módulo de elasticidade médio (E) foi determinado a partir da flecha do campo elástico, medida diretamente no travessão do equipamento.

O módulo de elasticidade foi calculado a partir da equação 13 (Chawla, 1999), uma vez que esta considera o efeito da porosidade.

$$E = E_o \frac{(1 - p)^2}{(1 + K_E * p)} \quad (13)$$

Onde:

E = Módulo de elasticidade, que considera a porosidade [N];

E_o= Módulo de elasticidade longitudinal, para o material sem porosidade;

p = porosidade [%] e;

K_E= 2-3v, onde v é o coeficiente de Poisson.

4.2.4 Avaliação da biocompatibilidade

4.2.4.1 Comportamento eletroquímico

As amostras sinterizadas dos lotes 1 e 2 , além de uma placa de titânio fundido foram submetidas aos ensaios de potencial de circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PL), visando avaliar a influência da porosidade. Os ensaios foram realizados em triplicata.

A preparação dos eletrodos de trabalho seguiu algumas etapas. Primeiro, a placa de titânio fundida foi seccionada, posteriormente as amostras de cada lote e a seção da placa foram embutidas separadamente com resina epóxi de cura a quente, deixando uma área exposta de 1cm² ao meio do ensaio. As amostras foram perfuradas (Ø=0,15 mm) na parte inferior e foi instalada uma rosca em cada furo, possibilitando a passagem da haste metálica. A preparação da superfície para o ensaio eletroquímico seguiu a sequência convencional de lixamento e polimento.

Após a etapa de polimento as amostras foram limpas com mistura de água e álcool, secas e submetidas ao banho ultrassônico por 5 minutos e, por fim, limpas e secas novamente. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de saliva artificial, cuja composição química é apresentada na TAB.5.

TABELA 5-Composição da solução da saliva artificial

Componentes	NaCl	KCl	CaCl ₂ . H ₂ O	CO (NH ₂)	NaF	pH
Concentração	0,4mg/L	0,4mg/L	0,8mg/L	1mg/L	200µg/L	7

A célula eletroquímica utilizada possuía três eletrodos, conforme ilustrado na FIG. 18. O eletrodo de referência era de calomelano saturado (ECS), o contra eletrodo de platina e as próprias amostras eram o eletrodo de trabalho.

Foi colocado no interior da célula eletroquímica 300 ml da solução de saliva artificial, preparada no Laboratório Químico do Centro de Tecnologia de Metalurgia e Materiais do IPT. Utilizou-se um banho termostático e um termômetro para garantir a temperatura necessária (37 ± 2)°C ao longo de todo ensaio (FIG. 18).

O potenciostato usado para a realização de todas as técnicas foi o Parsat 2273 – Princeton Applied Research, equipado com o software de análise Power Suite e alocado no Laboratório de Corrosão e Proteção- IPT.

FIGURA 18-Equipamentos do laboratório de Corrosão e Proteção do IPT: Montagem da célula eletroquímica, banho termostático e termômetro.

4.2.4.1.1 Potencial de circuito aberto (PCA)

A partir desta técnica é possível monitorar a variação do potencial em função do tempo de imersão. À medida que o potencial torna-se constante, o valor estabilizado é denominado de potencial de circuito aberto, potencial misto ou potencial de corrosão.

A imersão das amostras foi realizada ao longo de 1 hora na solução da saliva artificial.

4.2.4.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica visa caracterizar a película passiva formada na superfície do eletrodo de trabalho.

Os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto na faixa de 100 kHz a 10MHz, com amplitude perturbação de 10mV e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

4.2.4.1.3 Polarização potenciodinâmica anódica (PLA)

O ensaio de polarização visa estudar a resposta em corrente à variação do potencial a valores superiores ao potencial de corrosão. A partir dos resultados obtidos foi possível fazer uma avaliação da qualidade da película passiva.

O ensaio de polarização foi iniciado após 30 segundos, partindo de um potencial de - 100 mV com taxa de varredura de 1mV/s, até atingir o potencial final de 2000 mV. Ao final do ensaio cada amostra foi lavada com água corrente e seca. Posteriormente, as amostras foram fotografadas para visualização da superfície no microscópio eletrônico de varredura FIB 50 (FEI Company-Oregon, USA) equipado com um espectômetro de energia dispersiva (EDS), utilizado para análise químicas. Esse equipamento está alocado no Centro de Tecnologia de Metalurgia e Materiais do IPT.

4.2.4.1.4 Ensaio de imersão

Três amostras de cada lote (lote 1 e lote 2) foram imersas separadamente em 250 ml da solução de saliva artificial, conforme pode ser verificado na FIG. 19. As amostras do Lote 1 foram denominadas A, B e C e as do lote 2 de D, E e F.

As amostras foram avaliadas visualmente por 28 dias, lavadas com água destilada, submetidas ao banho de ultrassom, colocadas na estufa a 60°C por 24 horas e finalmente foram mantidas no dessecador até o resfriamento a temperatura ambiente. Após este procedimento, as massas foram obtidas e observaram-se as superfícies das amostras do microscópio eletrônico de varredura do Centro de Tecnologia de Metalurgia e Materiais (IPT). Para completar a análise, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva foi empregada.

Após o ensaio de imersão, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão em três pontos visando comparar os resultados com as amostras não imersas.

FIGURA 19-Imersão das amostras sinterizadas do Lote 1 (1100°C/1h) e Lote 2 (1150°C/1h).

4.2.4.2 Ensaio de citotoxicidade

Preparação celular

Para este ensaio foram utilizadas células de ovário de hamster chinês (CHO-K1). Essas células foram cultivadas em meio RPMI 1640, suplementada com antibiótico, antimicótico (penicilina 100 unidade/ml, estreptomicina 100µg/ml e anfotericina 0,025 µg/ml), 10% de soro fetal bovino em incubadora úmida a 37°C e atmosfera de 5% de CO₂.

As amostras (pó de titânio e amostras sinterizadas) foram previamente esterilizadas com uma dose 25 KGy de radiação gama (Co 60) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares(IPEN).

Preparação dos extratos

A preparação dos extratos das amostras seguiu a proporção de 1cm² por mililitro de meio de cultura. As amostras de titânio foram colocadas em incubadora por 24 horas a 37°C na solução RPMI (Gibco) com soro fetal bovino. Na sequência, esse extrato, correspondente a 100% de concentração, foi colocado em contato com as células de ovário de hamster chinês.

Como o controle negativo foi utilizado o pino de titânio e como controle positivo uma solução de fenol 0,3% v/v de meio de cultura. Após a incubação, os extratos foram filtrados em membrana de acetato de celulose e foram realizadas as diluições crescentes (50, 25, 12,5 e 6,25% v/v) do meio de cultura, a fim de avaliar a viabilidade celular.

Teste de Citotoxicidade

Para o teste de citotoxicidade foram utilizadas 5 placas de cultura de 96 poços. Cada poço recebeu 100 µL da suspensão de células de CHO-K1, resultando em uma concentração final de 10000 células por poço. As placas foram mantidas numa incubadora úmida por 24 horas a 37°C.

Após retirá-las da incubadora foi adicionado a cada poço 20 µL de solução MTS (corante supervital de composto tetrazolico) e PMS (agente acoplador de elétrons) na razão de 20:1. As placas voltaram à incubadora por mais 2 horas para serem submetidas ao espectrofotômetro ELISA (para leitura de placas com 96 poços), equipado com filtro de 490 nm, a fim de obter as densidades ópticas. A viabilidade celular do pó e das amostras sinterizadas de titânio foi determinada pela equação (14).

$$VC(\%) = \left(\frac{DO_{Amostra}}{DO_{Controle}} \right) \times 100\% \quad (14)$$

VC= Viabilidade Celular; DO_{amostra}= densidade óptica da amostra

DO_{controle}= densidade óptica do controle das células totais

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de partida

5.1.1 Tamanho e distribuição das partículas- CILAS

A distribuição granulométrica do pó de titânio de partida está apresentada na FIG. 20. O diâmetro médio das partículas é de 45 μm . Esta dimensão corresponde a partículas pequenas e finas, de acordo com o trabalho de Swanke (2000).

FIGURA 20-Gráfico de distribuição granulométrica obtida pelo CILAS (IPEN/CTMM).

5.1.2 Morfologia da partícula

A morfologia das partículas do pó de titânio pode ser observada na FIG. 21. Na FIG. 21a são mostradas as partículas do pó de titânio, que possuem geometria angular, o que implica na redução da velocidade de escoamento (ASM- Powder Metallurgy, 1987).

No caso da produção de amostras porosas por técnica de metalurgia do pó, as partículas com morfologia angulares são preferidas, pois possibilitam obter adequada resistência a verde (ASM- Powder Metallurgy, 1984). Na FIG. 21 b observa-se a presença de porosidade e rugosidade das partículas, decorrente do processo de hidratação-dehidratação, conforme mencionado por Braga *et al.*, (2007) e Schwanke (2000).

FIGURA 21-Imagens do pó de titânio obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura: (a) Partículas com formato angular e (b) rugosidade na superfície das partículas.

5.1.3 Densidade aparente

O pó de titânio com partículas angulares e tamanho médio de 45 µm não fluiu livremente. Portanto, foram realizados movimentos circulares no funil de Hall durante o ensaio. Na TAB. 6 são apresentados os resultados médios de massa depositada, volume e a densidade aparente do pó. O valor médio da densidade aparente é baixo, em consequência do formato das partículas e da fricção interparticular, conforme indicado na norma ASM-Powder Metallurgy (1984).

TABELA 6-Massa depositada, volume e densidade aparente do pó de titânio

Massa depositada no recipiente (g)	Volume do Recipiente (cm ³)	Densidade Aparente (g/cm ³)
32,85 ± 1,56	25,00 ± 0,00	1,31 ± 0,06

5.1.4 Ângulo de repouso

A análise do atrito entre as partículas foi realizada pelo ângulo de repouso. Observa-se que o valor médio do ângulo de repouso empírico é equivalente ao valor teórico indicado na (TAB. 7). Esses valores são elevados, pois a morfologia das partículas causa elevada fricção e dificulta o escoamento do pó, conforme as conclusões de Chiaverini (1992) e Schwanke (2008). Presta (1999) sustenta que materiais particulados com ângulo superior a 40° apresentam dificuldade de escoamento.

TABELA 7-Ângulo de repouso do pó de titânio

Ângulo de Repouso (Empírico)	Ângulo de Repouso (Teórico)
42,70° ± 1,03	42,60°

O valor do ângulo de repouso teórico foi obtido pela expressão 8. Os valores medidos de H e W foram, respectivamente, 34 e 74 mm.

5.1.5 Escoabilidade

O ensaio de escoabilidade foi comprometido, pois o pó não escoou livremente, ou seja, a força peso atuante no funil de Hall não venceu as forças de interação das partículas. Este resultado não é surpreendente uma vez que, as partículas apresentam geometria angular e ângulo de repouso elevado (ASM - Powder Metallurgy, 1984; Schwanke, 2000) .

5.1.6 Curva de compressibilidade

Na FIG. 22 é observada a curva de compressibilidade (pressão de compactação em função da densidade a verde) do pó de partida para pressões entre 0 e 500 MPa. Os resultados indicaram que a densidade a verde é diretamente proporcional à pressão de compactação (German, 1984; Neves, 2005). Ao aplicar uma pressão uniaxial de 400 MPa obteve-se o maior valor de densidade a verde $3,031\text{g/cm}^3$, representando 67,21% da densidade teórica. Constatou-se ainda uma redução na densidade a verde com aumento na pressão de compactação (500 MPa). Esse efeito pode ter sido provocado pela recuperação elástica quando a amostra foi retirada da matriz. Em pressões maiores essa recuperação é maior (German, 1984).

FIGURA 22-Densidade a verde do compactado em função da pressão de compactação

5.1.7 Ensaio de citotoxicidade do pó de titânio

Na FIG. 23 está representada a curva de viabilidade celular do pó de titânio, que não se mostrou citotóxico, pois o valor do índice de citotoxicidade está bem acima da recomendação ($IC_{(50\%)} = 75$). Portanto, o ciclohexano não

contaminou o pó (Goia *et al.* 2006).

FIGURA 23-Gráfico de citotoxicidade do pó do titânio puro. Controle positivo (0,3% fenol); controle negativo (pino de titânio).

5.2 Caracterização e determinação das propriedades do sinterizado

5.2.1 Densidade relativa geométrica

Na FIG. 24 estão indicados os percentuais da densidade a verde e do sinterizado para os lotes 1 e 2 (lote 1- 1100°C/1h e lote 2- 1150°C/1h), em relação a densidade teórica do titânio. O valor médio da densidade e das porcentagens da densidade a verde correspondem, respectivamente, a $2,94 \pm 0,0$ g/cm³ e $(65,25 \pm 0,4)$ %. Este valor de densidade a verde está de acordo com o trabalho de Oliveira (2003), que demonstrou que os pós finos de titânio possuem alta compressibilidade, portanto a densidade a verde mantém-se na faixa de 60 a 85% da densidade teórica.

Após sinterização, a densidade geométrica média das amostras foi de $(3,04 \pm 0,00)$ g/cm³ para o lote 1 e de $(3,11 \pm 0,10)$ g/cm³ para o Lote 2, equivalendo em porcentagem $(67,77 \pm 0,40)$ e $(68,98 \pm 1,1)$ %, respectivamente da densidade teórica.

O valor mais elevado de densidade média, encontrado no lote 2, deve-se a maior temperatura e cinética de sinterização, provocando, para o mesmo tempo de sinterização, maior fechamento de poros e contração volumétrica, conforme previsão de German (1996).

Além da temperatura e do tempo de sinterização, o emprego de partículas finas também é um fator que intensifica a densificação do material, pois maior é a energia de superfície das partículas disponível para sinterização. Portanto, contribuindo para a difusão dos átomos na direção de regiões de maior energia, estabelecendo novas ligações e pescoços de sinterização (German, 1996).

FIGURA 24 - Densidade relativa a verde (%): lote 1 (L1- 1100°C/1h) e lote 2 (L2-1150°C/1h).

5.2.2 Porosidade relativa

Na FIG.25 está indicada a porosidade relativa, revelando um aumento sensível nas amostras do lote 1 ($16,78 \pm 0,10$ %), em relação às amostras sinterizadas do lote 2 ($14,97 \pm 0,0$ %). Este fenômeno já era esperado, em razão da maior temperatura de sinterização do lote 2, favorecendo a difusão, a cinética de sinterização e o fechamento dos poros (German 1996; Goia, 2008).

Goia (2008) salienta que o parâmetro de porosidade relativa é mais indicado para a caracterização de materiais densos. No caso de materiais porosos a porosidade aparente é a melhor opção.

FIGURA 25 - Valores percentuais da porosidade relativa.

5.2.3 Porosidade aparente

A porosidade aparente das amostras foi determinada tanto pela técnica

de porosimetria de Mercúrio como por picnometria de Hélio (FIG. 26), obtendo-se resultados diferentes. O valor percentual obtido por porosimetria de Mercúrio foi de 15,03 % para o Lote 1 (1100°C/1h) e 13,20 % para o Lote 2 (1150°C/1h). Já a picnometria de Hélio resultou em 1,33% e 0,74%.

FIGURA 26- Comparação entre as técnicas para determinação da porosidade aparente (%): picnometria de Hélio e porosimetria de Mercúrio.

O valor mais baixo foi obtido pela técnica de picnometria de Hélio nas amostras do lote 2 (0,74%), sendo o que mais se aproximou da densidade teórica do titânio.

As duas técnicas empregadas partem do mesmo princípio físico, que consiste na intrusão de moléculas em poros abertos. Contudo, a molécula de gás Hélio é menor em comparação à de Mercúrio e pode penetrar com maior facilidade nos poros abertos e interconectados presentes na estrutura das amostras sinterizadas, explicando as diferenças entre os resultados, assim como ocorrido no trabalho de Caproni (2003).

Os resultados revelam que a porcentagem de poros fechados é maior nas amostras do lote 1(1100°C/1h), em consequência da baixa solubilidade dos gases durante a sinterização. De acordo com German (1996), os poros fechados são produzidos por gases não solúveis gerados durante a sinterização e ficam aprisionados nos contornos de grãos.

5.3 Análise do tamanho de poros por metalografia quantitativa

Para a análise do tamanho de poros foi estabelecida uma condição inicial que exclui os poros menores que 50 μm , pois a faixa ótima de poros para materiais metálicos é de 100 a 500 μm (Kujala *et al.*, 2003, Li *et al.*, 2005) e não ocorre vascularização em poros de diâmetro inferior a 100 μm (Itala *et al.*, 2001). No entanto, no estudo de Turrer & Ferreira (2008), os poros de diâmetro na faixa de 50-100 μm apresentaram maior resistência ao processo de infecção.

Observa-se na FIG.27 que, apesar do tamanho máximo de poros se encontrar na faixa de 170 a 200 μm , a frequência mais alta ficou na faixa de 110 a 140 μm , para ambos os lotes. Os valores da frequência nesta faixa foram distintos, 10% para o lote 1 e 8% para o lote 2, isto é, as amostras do lote 1 são mais porosas. Este comportamento pode ser novamente explicado pelo aumento da temperatura de sinterização e maior cinética de sinterização, favorecendo a densificação e o fechamento dos poros.

Nota-se que a faixa de tamanho obtida (110-140 μm) situa-se na faixa ótima, isto é, aquela que permite maior contato entre o tecido ósseo e a amostra porosa, favorecendo o crescimento do tecido ósseo, a condutividade dos fluídos orgânicos e a reorganização óssea (Kujala *et al.*, 2003, Li *et al.* 2005).

FIGURA 27-Frequência em função do tamanho (μm), obtidos pelo analisador de imagens NIS - ELEMENTS.

Verificou-se que o tamanho de poro ótimo para o crescimento de tecido ósseo depende do tipo de material, isto é, os implantes porosos de titânio apresentaram tamanho ótimo na ordem de 100 μm, enquanto para os implantes de aço inoxidável foi inferior a 100 μm. Embora não tenha observado a penetração do tecido em poros menores, o autor afirma que permitem maior retenção mecânica (Oliveira, 2003).

Para Wen *et. al* (2002) é mais importante que a estrutura porosa mimetize o tecido ósseo, o que pode ser atingido por meio de poros interconectados, proporcionando espaço suficiente para migração celular, crescimento e ancoragem do tecido ósseo e transporte dos fluídos corpóreos.

Estudos recentes (Goia, 2008) sustentam que a análise de imagem deve ser associada a outras técnicas para uma adequada avaliação de porosidade ou da densidade, pois o uso isolado da análise de imagem não garante a representatividade da amostra.

5.4 Caracterização microestrutural

Nas FIG. 28 (a,c) estão representadas as micrografias das amostras sinterizadas sem ataque da seção longitudinal e nas FIG. 28 (b, d) da transversal , com aumento de 200 e 500 x, respectivamente. A região clara é a matriz de titânio puro, onde observa-se a presença de pescoços de sinterização entre as partículas. A região escura é formada por poros de diversas dimensões geométricas.

FIGURA 28-Micrografias das amostras de titânio (cp-1) sinterizadas sem ataque químico: (a) e (b) seção longitudinal e transversal - lote 1 (1100°C/1h); (c) e (d) seção longitudinal e transversal - lote 2 (1150°C/1h).

Na FIG. 28a observou-se uma concentração de poros maiores na superfície em comparação ao núcleo da amostra, enquanto na FIG. 28b visualiza-se uma distribuição uniforme e homogênea dos poros em toda amostra.

O gradiente de porosidade (FIG. 28a) pode ser explicado pelo maior atrito durante a compactação do pó, além da temperatura de sinterização. Enquanto o pó foi submetido a uma carga estática, o material se comportou como um sólido plástico e a carga não foi distribuída uniformemente. O atrito entre as paredes internas da matriz e o pó afetaram diretamente a distribuição da pressão ao longo da peça, originando um gradiente de pressão e, consequentemente, de densidade. Esse gradiente, associado a uma menor temperatura de sinterização, provocou densificações heterogêneas ao longo da amostra (Aydin, *et al.* 1994; Kenre *et al.* 1996).

Contudo, como mencionado anteriormente, uma superfície com elevada porosidade (FIG. 28a) e poros interligados (FIG. 28b) pode promover o crescimento do tecido ósseo. Os poros proporcionam espaço aos fluídos orgânicos e facilitam a osteointegração (Goia, 2008; Wen *et al.* 2002).

A FIG. 28(c,d) refere-se ao lote 2 (L2-1150°C/1h). Nota-se uma maior quantidade de poros pequenos e isolados distribuídos homogeneamente, fato esse atribuído à maior temperatura de sinterização (Xie *et al.* 2013). A presença de poros isolados não é favorável ao crescimento ósseo, mas estes atuam na melhoria da estabilidade mecânica.

A microestrutura resultante após o processo de sinterização é composta de matriz de fase α com a presença de alguns contornos de grãos das partículas do pó e dos pescoços de sinterização (FIG. 29). Embora durante a sinterização ocorra a transformação da fase α para β , a fase β não permanece após o resfriamento em consequência à baixa velocidade de resfriamento, além da ausência de elementos estabilizadores da fase β , estes fatores auxiliaram na estabilização da fase α (Barbosa *et al.*, 2010; Bolzoni *et al.*, 2013).

A análise de difração de raios X indicada na (FIG.30) confirmou a fase α como a microestrutura presente após a sinterização.

FIGURA 29-Microestrutura resultante após sinterização das amostras sinterizadas: (a) ,(b) - lote 1 (1100°C/1h); (c) e (d) - lote 2 (1150°C/1h) .

FIGURA 30- DRX da fase hexagonal compacta do titânio - alfa, após sinterização.

5.5 Microdureza Vickers

Os valores médios de microdureza das amostras de titânio fundido, amostras do L1 (1100°C/1h) e L2 (1150°C/ 1h) estão apresentados na TAB. 8.

Nota-se que o titânio fundido apresentou um valor médio de dureza maior, seguido das amostras do lote 2 e das amostras do lote 1. Este comportamento já era esperado, pois a presença de porosidade implica na redução da dureza .

De acordo com Chawla & Deng (1995) a fração, tamanho, morfologia e distribuição de poros afetam de forma expressiva os valores de dureza do material. No entanto, os valores médios de microdureza Vickers não foram diferentes para amostras sinterizadas.

TABELA 8-Valores médios de micordureza Vickers

Titânio fundido	Titânio poroso (L1)	Titânio poroso (L2)
263 ± 11	217 ± 49	219 ± 50

Na visão de Chawla & Deng (1995) quando a fração é superior a 5%, a porosidade tende a ser interconectada por natureza, sendo que abaixo desse valor, os poros são fechados e isolados. Os poros interconectados causam uma deformação localizada entre as partículas, já os poros isolados, provocam uma deformação mais homogênea.

Bolzoni *et al.* (2013) notaram que o aumento contínuo da temperatura de sinterização para o Ti-cp e para a liga Ti-6Al-7Nb implicou no aumento da dureza, pois elevadas temperaturas resultam em alta densidade relativa, consequentemente menor a porcentagem de porosidade residual.

5.6 Resistência a flexão em três pontos

5.6.1 Cálculos da tensão de ruptura e módulo de elasticidade

Na TAB.9 estão indicados os valores médios da tensão de ruptura transversal para o lote 1 e lote 2, antes e após imersão em solução da saliva artificial. As tensões de ruptura foram calculadas conforme a expressão 12.

TABELA 9 - Valores médios de tensão de ruptura na transversal para o lote 1 e lote 2.

	Amostras	Tensão de Ruptura (N/mm ²)
Antes do ensaio de imersão	Lote 1 (1100°C/ 1h)	238 ± 13
	Lote 2(1150°C/ 1h)	252 ± 3
Após ensaio de imersão	Lote 1 (1100°C/ 1h)	257 ± 6
	Lote 2(1150°C/ 1h)	265 ± 13

Verifica-se que os maiores valores médios de tensão de ruptura foram obtidos nas amostras do lote 2 (L2- 1150°C/ 1h). A diminuição da porosidade decorreu da elevação da temperatura de sinterização e acarretou no aumento da tensão.

Neves (2005) verificou que a redução da tensão de ruptura transversal está relacionada à temperatura de sinterização, às regiões de comportamento frágil e a presença de poros.

Para Boucier *et al.* (1986) o desempenho mecânico de materiais porosos é inferior ao dos materiais densos. À medida que a fração de poros aumenta, tanto a ductilidade como a resistência à ruptura diminuem. O poro é um concentrador de tensão, reduzindo a tensão de escoamento.

Além disso, uma distribuição irregular de poros pode resultar em um aglomerado de poros, sítios preferenciais para a deformação e fratura .

Após imersão, constatou-se que a tensão de ruptura aumentou em torno de 10 e 5% para o lote 1 e lote 2, respectivamente. Este fenômeno pode ser explicado pela deposição de sais e / ou a camada de cálcio nas regiões com vazios.

O módulo de elasticidade foi calculado conforme a equação 13 e foi confirmado que estes valores reduziram em consequência da porosidade (TAB.10). Além disso, os valores são próximos ao do módulo de elasticidade do osso (10 - 30 GPa).

TABELA 10 - Valores médios do módulo de elasticidade

Amostras	Porosidade média (%p)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Lote 1 (1100 °C/1h)	33 ± 0,1	40
Lote 2 (1150 °C/1h)	32 ± 0,0	43

A redução do módulo de elasticidade sugere que o emprego deste material em implantes dentários reduz a possibilidade de ocorrência do fenômeno de blindagem de tensões (*Stress – shielding*), além de evitar a reabsorção, em razão da distribuição normal de tensões na interface osso e implante.

Amostras porosas produzidas por metalurgia do pó apresentaram em média 30 a 40% de poros abertos e interconetados, além de módulos de elasticidade 40 a 80% menores em relação as amostras fundidas. Portanto, a adoção de materiais porosos pode ser considerada uma alternativa eficaz para obter implantes com rigidez análoga à das estruturas ósseas (Vasconcellos *et al.* 2008; Wazen *et al.* 2012).

5.6.2 Fractografias sem imersão

Na FIG. 31 são apresentadas as fractografias, após o ensaio de flexão de 3 pontos, das amostras A₁ (FIG. 31a) e A₂ (FIG. 31b) do Lote 1 (1100°C/1h). Nota-se a presença de porosidade.

Na FIG. 31 (c, d) observa-se a combinação de fratura dúctil-frágil, pois estão presentes os planos de clivagem e alguns dimples indicados por seta, concordando com o trabalho de Morelli *et al.*, 2014.

FIGURA 31-Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras do lote 1 (L1-1100°C/ 1h) : Amostra A1 (a), (b) ; Amostra A2 (c), (d).

Na FIG. 32 são observados os aspectos de fratura das amostras B₁ e B₂, do lote 2 (L₂-1150°C/1h), após o ensaio de flexão em 3 pontos. As amostras são mais densas se comparadas às do lote 1 e verifica-se pequenos "dimples", indicados pelas elipses nas fotos (FIG. 32 b, c). Porém, nota-se a presença de planos de clivagem representados pelas setas (FIG. 32 a, d). Este fenômeno de combinação de fratura já era esperado em razão da maior temperatura do Lote 2, resultando em um material mais denso.

FIGURA 32 - Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras do lote 2 (L₂-1150°C/ 1h): Amostra B₁ (a), (b) ; Amostra B₂ (c), (d).

Bolzoni *et al.*, (2013) observaram uma comutação do modo de fratura intergranular para transgranular na faixa de temperatura de 1100 -1300°C.

À medida que diminui a temperatura de sinterização, isto é, para amostras de titânio que apresentavam poros interconectados e irregulares romperam sem nenhuma deformação plástica, enquanto aquelas com poros isolados (mais densas) sofreram a combinação de fratura. Estes pesquisadores ainda associaram o comportamento típico de fratura frágil à estrutura hexagonal compacta do titânio.

5.6.3 Fractografias após imersão

Na FIG. 33 observa-se as regiões da fratura das amostras submetidas ao ensaio de imersão na solução da saliva artificial por 28 dias. As regiões da fratura mostradas são somente de amostras mais representativas de cada lote.

FIGURA 33-Micrografias eletrônicas de varredura da região da fratura das amostras: (a), (b) lote 1 (L1-1100°C/ 1h) , (c) e (d) lote 2 (L2- 1150°C/ 1h), após ensaio de imersão.

Após ensaio de imersão as amostras não apresentaram alterações na região da fratura. Observa-se na FIG. 33 (a, c) algumas regiões com fratura dúctil com pequenos "dimples"-microcavidades e frágil indicada por seta. A fratura frágil caracterizada pelas marcas de rio (FIG. 33 b, d).

5.7 Avaliação da biocompatibilidade

5.7.1 Comportamento eletroquímico

5.7.1.1 Potencial de circuito aberto

Na FIG. 34 são apresentadas as curvas de variação do potencial a circuito aberto para amostras do lote 1, lote 2 e titânio fundido em solução de saliva artificial a 37°C.

Os valores de potenciais após 1 hora de imersão foram: -0,371, -0,192 e -0,04 V/ECS respectivamente para titânio fundido, amostra do L1 e amostra do L2. Esses se encaixam na faixa de potenciais encontrada no diagrama de Pourbaix (FIG.4), indicando que esses sistemas estão na região de estabilidade termodinâmica do TiO₂ (Gulgemin, 2009).

Segundo Al - Mayouf *et al.* (2004) o potencial de circuito aberto do titânio fundido na saliva artificial é em torno de -0,331V/ ECS. Os valores encontrados na literatura são distintos, em consequência dos tratamentos superficiais, da preparação da superfície das amostras e do tempo de exposição (Kandowaki *et al.* 2009).

Nota-se que amostra do lote 2 possui um caráter mais nobre que a do lote 1 e do titânio fundido, sugerindo que a película protetora formou-se antes do ensaio.

FIGURA 34-Curva da variação do potencial a circuito aberto em função do tempo, para titânio fundido, amostra do L1 (1100°C/ 1h) e amostra do L2 (1150°C/1h) na solução da saliva artificial por 1 hora

5.7.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas FIG. 35 e 36 são apresentados os diagramas de impedância para o titânio fundido em solução de saliva artificial a 37°C. O diagrama de Bode (FIG. 35) e o diagrama de Nyquist (FIG. 36) indicam um comportamento altamente capacitivo numa larga faixa de frequência, tal como ocorrido no trabalho de Kandowaki *et al.* (2009). Esse comportamento é típico de material passivo.

Verifica-se no diagrama de Nyquist (FIG. 36) que o valor das capacitâncias obtidas da interface metal-solução não sofre variação ($6,7 \times 10^5$) e são característicos para filmes de óxido fino de titânio. Além disso, a ordem de magnitude das resistências é típica de um óxido protetor.

FIGURA 35-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) do titânio fundido.

FIGURA 36-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Nyquist (impedância real e imaginária) do titânio fundido.

Nas FIG. 37 e 38 são apresentados gráficos representativos dos diagramas de Bode (módulo de Z e ângulo de fase) e Nyquist (impedância real e imaginária) para uma amostra do lote 1 (1100°C/1h).

No diagrama de Bode (FIG. 37) notam-se duas regiões distintas. A região de alta frequência, onde o módulo da impedância é quase constante e o ângulo de fase é próximo de 0° , indica o comportamento resistivo da solução. A região de baixa frequência é caracterizada por uma inclinação de impedância próxima a -1 e um ângulo de fase próximo a -90° . O diagrama indica que a amostra do lote 1 tem um comportamento capacitivo, sugerindo a formação da película protetora sobre os poros, concordando com o diagrama de Nyquist (FIG. 38). Comportamento similar foi observado no trabalho de Xie *et al.* (2013) - um ângulo de fase próximo a 90° indica a formação da camada de óxido protetora sobre a superfície.

Verifica-se um extenso platô nas regiões de média e baixas frequências, sugerindo a existência de duas constantes de tempo. De acordo com Assis (2006), a camada de óxido formada no titânio é dupla, composta por uma camada interna de elevada resistência e outra mais externa, porosa e menos resistente.

Desta maneira é possível associar as constantes de tempo apresentadas na FIG. 37 às duas camadas, isto é, as constantes de tempo referentes às altas frequências relacionam-se aos processos eletroquímicos da camada barreira, enquanto as constantes referentes às frequências intermediárias e baixas relacionam-se aos processos eletroquímicos da camada porosa.

FIGURA 37-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) da amostra do lote 1 (1100°C/1h).

FIGURA 38-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Nyquist (impedância real e imaginária) da amostra do lote 1 (L1-1100°C/1h).

Os diagramas de impedância para uma amostra sinterizada do Lote 2 estão indicadas nas FIG. 39 e 40. Observa-se também um comportamento capacitivo nas baixas frequências, no entanto este comportamento foi inferior ao da amostra do Lote 1 e do titânio fundido, pois os valores do ângulo de fase e do módulo de Z foram mais baixos.

No diagrama de Nyquist (FIG. 40) não foi observado um arco delineado como ocorrido na amostra do lote 1. O valor de impedância nas regiões de média e baixa frequência foi considerado baixo ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Segundo Guastaldi & Oliveira (2009), valores elevados de impedância são da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e indicam alta resistência a corrosão.

FIGURA 39-Diagramas de impedância em solução de saliva artificial (37°C) - Bode (ângulo de fase e o módulo de impedância) da amostra do lote 2 (1150°C/1h).

FIGURA 40-Diagrama de impedância em solução de saliva artificial (37°C)- Nyquist (impedância real e imaginária) da amostra do lote 2 (L2-1150°C/1h).

5.7.1.3 Polarização potenciodinâmica anódica

Na FIG. 41 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para o titânio fundido e para amostras do lote 1 e lote 2. As amostras confeccionadas pela técnica de metalurgia do pó possuíam distintos níveis de porosidade.

Nota-se que as curvas do lote 1 e lote 2 não são semelhantes à do titânio fundido. A curva do titânio fundido apresentou densidades de corrente passiva (i_{pass}) baixas, na ordem de 10^{-9} A/cm², inferior ao encontrado na literatura (Kandowaki *et al.*, 2009; Barbosa, 1998).

Observa-se também um aumento progressivo da densidade de corrente até potenciais próximos a 0,2V para titânio fundido, 0,42 V para a amostra do Lote 1 e aproximadamente 0,50 V para a amostra do Lote 2. Esse aumento pode ter ocorrido em razão da espessura da camada de óxido não ter sido suficiente para compensar o aumento da sobretensão.

FIGURA 41-Curvas de polarização potenciodinâmica do titânio fundido, amostra do lote 1 e lote 2 na solução de saliva artificial a ($37^{\circ}\text{C} \pm 2$)

Para a amostra de titânio fundido, ao atingir o valor de 0,2 V, não foi constatado aumento abrupto da densidade de corrente, evidenciando a elevada resistência a corrosão do titânio (Bolzoni *et al.*, 2013). Contudo, na faixa de 1,2 a 1,4 V verifica-se um ligeiro aumento na densidade de corrente, que pode ser atribuído a reação de evolução de oxigênio (Antunes *et al.*, 2005; Kolman & Scully, 1999).

Por meio do cálculo termodinâmico (abaixo) foi comprovado que a reação de evolução de oxigênio para pH 7 pode ocorrer em potenciais mais baixos.

$$E_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = 1,222 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = 0,809 \text{ V (PH)}$$

$$E_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = 0,569 \text{ (ECS)}$$

Nas curvas das amostras porosas, nota-se que a densidade de corrente passiva (i_{pass}) é da ordem de 10^{-7} , similar à encontrada em trabalhos recentes

(Xie *et al.*, 2013) e considerada típica de materiais passivos (Antunes *et al.*, 2005; Bomfim *et al.*, 2012).

Antunes *et al.*, (2005) e Seah *et al.*, (1998) mostraram através das curvas de polarização que os materiais porosos são mais suscetíveis a sofrerem corrosão, comparado a materiais sólidos, em consequência da maior área exposta ao eletrólito. Porém, Xie *et al.*, (2013) constataram a formação de uma camada de óxido integral e aderente em amostras porosas da liga Ti-10Mo, que permaneceu coesa até o potencial de 2500 mV (SCE).

Na curva de polarização da amostra sinterizada do lote 2 observa-se um aumento mais expressivo da densidade de corrente, o que pode ser explicado pelo grau de porosidade fechada.

A amostra do lote 2 foi sinterizada a uma temperatura superior, resultando em maior densidade e menor área exposta. Em amostras mais densas a maioria dos poros são isolados e podem atuar como núcleos de pites ou frestas, isto é, aprisionando a solução, favorecendo a formação de células de concentração e causando um ataque agressivo localizado (Barbosa, 1998; Li *et al.*, 2014). Por outro lado, a amostra do Lote 1 é menos densa e grande parte dos poros são abertos e interconectados, permitindo o livre acesso da solução. Neste caso a solução atacaria e dissolveria a camada superficial de maneira mais uniforme.

Segundo Xie *et al.*, (2013) ocorre a formação da camada de óxido nas amostras que apresentam alta porosidade, entretanto ela não é protetora e não se mantém íntegra o suficiente quando em contato com o eletrólito.

Nas FIG. 42, 44 e 46 observa-se as micrografias e os difratogramas estão indicados nas FIG. 43, 45 e 47. Estas imagens referem-se às amostras após os ensaios eletroquímicos.

Na FIG. 42 observa-se a superfície do titânio fundido após os ensaios eletroquímicos. Nota-se com mais detalhe a forma dos resíduos com coloração preta na (FIG. 42 b). A análise de EDS revelou a presença de titânio, carbono e flúor (FIG. 43).

FIGURA 42-Micrografias eletrônicas de varredura do titânio fundido obtida por elétrons retroespalhados, após ensaios eletroquímicos.

Apesar do pico de flúor ser pequeno (FIG. 43) e da solução de estudo ter caráter neutro, este elemento pode diminuir a resistência a corrosão do titânio. No entanto, a curva de polarização potenciodinâmica (FIG. 41) afastou essa suspeita, pois a densidade de corrosão é baixa (10^{-9}).

FIGURA 43- Resultado semi- quantitativo do EDS da área superficial total do titânio fundido, após ensaios eletroquímicos.

De acordo com Strietzel *et al.*, (1998), a camada de óxido formada sobre o titânio e suas ligas é aderente e resistente aos ataques químicos, porém na presença de íons de fluoreto ocorre a diminuição da qualidade de proteção desta camada. Na verdade, a presença de fluoretos em meio ácido propicia a formação de íons complexos estáveis, solúveis e capazes de formar sais com metais alcalinos, conduzindo a dissolução metálica. A presença de íons de fluoreto promove a degradação parcial da camada protetora. Além disso, um pH baixo associado à presença de íons fluoreto leva a ativação do titânio, seguida de uma lenta repassivação (Joska & Fojt, 2010).

Na FIG. 44 são apresentadas as micrografias da amostra do lote 1, após os ensaios eletroquímicos. Observa-se a dispersão dos poros (FIG. 44a), além de partículas finas e alongadas, com coloração mais clara que a matriz (FIG. 44b). A análise de EDS (FIG. 45) revelou a presença de titânio nitrogênio e ferro.

O ferro e o nitrogênio são provenientes do pó hidretado-dehidretado.

FIGURA 44- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra do lote 1(L1-1100/C/1h).

FIGURA 45-Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial total da amostra do lote 1 (1100°C/ 1h) após ensaios eletroquímicos

Na FIG. 46 são apresentadas as micrografias da amostra do lote 2, após os ensaios eletroquímicos. Ao contrário do ocorrido com a amostra do Lote 1, não foi observada nenhuma partícula distinta nos poros.

FIGURA 46-Micrografias eletrônicas de varredura da amostra do lote 2.

A FIG. 47 exibe o espectro de energia obtido por EDS da área total. Constatou-se a presença de titânio e carbono, elemento proveniente da lixa de carbeto de silício ou do próprio po de titânio.

FIGURA 47-Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial total da amostra do lote 2 (1150°C/ 1h), após ensaios eletroquímicos.

5.7.1.4 Ensaio de imersão

As amostras de ambos os lotes ficaram imersas na solução de saliva artificial durante 28 dias. No primeiro dia de imersão foi observada a expulsão de bolhas nas amostras do lote 1 (1100°C/1h), o que não ocorreu no lote 2. No decorrer do ensaio as amostras de ambos os lotes apresentaram pontos com coloração amarelada e, em algumas amostras do lote 2, riscos finos com coloração alaranjada na região superior e lateral.

Os resultados do ensaio após o período de imersão estão apresentados na TAB.11. Nota-se que ocorreu a diminuição da massa, sugerindo que as amostras sofreram corrosão. Cândido *et al.*, (2002) verificaram que amostras de titânio imersas em meios contendo fluoreto tendiam a uma passivação progressiva, no entanto a mesma não era suficiente, em razão das amostras sofrerem perda de massa. Salientaram ainda que a perda de massa mais significativa foi em meios acidulados.

Destaca-se que as amostras do lote 2 tiveram maior perda massa (%). Este comportamento não era esperado, pois após a sinterização, essas amostras eram mais densas e, conseqüentemente, menor a área superficial e suscetibilidade de sofrer corrosão. Porém, como estas amostras são mais densas, menor a fração de poros e maior a presença de poros isolados e fechados.

Os poros fechados e isolados são sítios favoráveis para o aprisionamento do eletrólito, propiciando a formação de células de concentração e gerando um ataque agressivo localizado (Barbosa, 1998; Seah *et al.*, 1999).

TABELA 11- Perda de Massa em miligramas das amostras (% Δm)

Amostras de 1100°C	A	0,073
	B	0,037
	C	0,025
	Média	$0,04 \pm 0,02$
Amostras de 1150°C	D	0,049
	E	0,549
	F	0,614
	Média	$0,40 \pm 0,25$

As micrografias das amostras do lote 1 imersas na solução da saliva artificial estão indicadas nas FIG. 48, 50 e 52 (amostras A, B e C respectivamente).

Observa-se na FIG. 48, após imersão, somente partículas de titânio.

FIGURA 48-Micrografia eletrônica de varredura da amostra A (Lote 1- 1100°C/1h), após imersão .

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), executada na área superficial total revelou somente titânio, (FIG. 49), sugerindo que não ocorreu a formação de camada de óxido.

A análise mais adequada para confirmação da presença de óxido é a técnica XPS (X-Ray photoelectron Spectroscopy).

FIGURA 49-Resultado semi- quantitativo do EDS da partícula com morfologia distinta, amostra A

Na FIG. 50, após a imersão, nota-se uma partícula com coloração distinta das outras e aderida às partículas de titânio.

FIGURA 50-Micrografia eletrônica de varredura da amostra B (lote 1-1100°C/1h), após imersão .

No espectro do EDS, representado na FIG. 51, constatou-se que a partícula era composta de titânio, oxigênio e cloro. O cloro deve ser proveniente do cloreto de sódio da solução saliva artificial, isto é, houve a

dissociação dos íons cloreto e, conseqüentemente, a adsorção do íon sobre o titânio.

Existe uma relação direta entre os valores de pH, íons orgânicos e liberação de íons, para as soluções contendo cloreto de sódio. Para valores mais baixos de pH ocorre um aumento significativo da liberação de íons (Strietzel *et al.*, 1998).

FIGURA 51-Resultado semi-quantitativo do EDS da partícula com coloração distinta, amostra B

Foi observada uma região escura na superfície da amostra (FIG. 52), composto de titânio, oxigênio e cálcio, de acordo com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (FIG. 53). Hanawa (1999) suporta que o cálcio depositado é proveniente da solução e que o uso de íons de cálcio acelera a precipitação do fosfato de cálcio. O fosfato de cálcio depositado sobre a superfície de implantes induz o crescimento do tecido ósseo, em razão de ser um material bioativo. A parte mineral do tecido ósseo estabelece uma ligação com o implante, ocorrendo a osteointegração (Bath, 2002).

FIGURA 52-Micrografia eletrônica de varredura da amostra C (lote 1-1100°C/1h), após imersão.

FIGURA 53- Resultado semi-quantitativo do EDS da área superficial com coloração escura, amostra C.

As micrografias e as análises por EDS das amostras do lote 2 (amostras D, E e F) respectivamente imersas na solução da saliva artificial estão indicadas nas FIG. 54, 56 e 58.

Na FIG. 54 aparecem algumas partículas com formato acicular e está presente uma fresta. O aparecimento desta fresta ocorreu de maneira similar à encontrada no trabalho de Pariona & Müller (1995).

FIGURA 54-Micrografia eletrônica de varredura da amostra D (lote 2-1150°C/1h), após imersão.

A porosidade pode ter atuado como um núcleo real de fresta, de acordo com o estudo de Seah *et al.*, (1999). Na região da fresta foi feito o EDS e constatou-se a presença de titânio e oxigênio, conforme mostrado na FIG. 55.

FIGURA 55-Resultado semi-quantitativo do EDS da região com trinca, amostra D.

Na FIG. 56 nota-se a presença de uma partícula distinta. A técnica de microscopia de varredura com EDS revelou que a partícula era composta de titânio, oxigênio e cálcio. A partir da análise acredita-se que ocorreu a formação de óxido de titânio, em consequência da altura do pico do oxigênio demonstrada na FIG. 59. Pode-se inferir portanto que houve passivação. Segundo Khan *et al.*,(1996) a camada de óxido também ocupa as irregularidades dos poros, mas sua passivação não foi suficiente para coibir a perda de massa.

FIGURA 56-Micrografia eletrônica de varredura da amostra E(lote 2-1150°C/1h),após imersão.

O cálcio é oriundo da solução de saliva artificial, pois houve a dissociação dos íons cálcio e, conseqüentemente, a adsorção desse elemento, tal como ocorrido na amostra C do lote 1 (L1- 1100°C/1h). Isso é benéfico para o desempenho biológico (Hanawa *et al.*,1999) e também retarda o envelhecimento normal do TiO_2 .

FIGURA 57-Resultado semi- quantitativo do EDS da partícula distinta, amostra E.

Observam-se pequenas fissuras e partículas escuras na amostra F, indicada na FIG. 58. Pode ter ocorrido corrosão por fresta, isto é, o eletrólito ficou aprisionado nos poros, formando uma célula de aeração diferencial (Seah *et al.*, 1999; Kolman & Scully, 1998). Outra hipótese é o aparecimento de trincas durante a formação do óxido de titânio. No entanto, como foi a amostra que teve maior perda de massa, pode-se concluir que são frestas.

A análise por EDS (FIG. 59) na região das trincas revelou os elementos titânio, carbono, oxigênio e ferro, provenientes do próprio pó de titânio.

FIGURA 58-Micrografia eletrônica de varredura da amostra F (lote 2-1150°C/1h), após imersão.

FIGURA 59-Resultado semi-quantitativo do EDS da região da trinca, amostra F.

5.7.2 Ensaio citotóxico da amostra sinterizada

O titânio é considerado um elemento inerte no sistema biológico, não apresentando característica tóxica (Goia, 2008). Contudo, durante o processamento podem ocorrer modificações nas características finais do produto.

No teste de citotoxicidade das amostras sinterizadas não foi observado CI abaixo de 50% (FIG. 60), isto é, o processo de compactação uniaxial, seguido por sinterização não produz efeitos citotóxicos, permitindo seu emprego para produção de implantes dentários.

FIGURA 60-Gráfico de citotoxicidade das amostras sinterizadas. Controle positivo (0,3% fenol); controle negativo (Pino de titânio).

6 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos por este trabalho e aqui apresentados, pode-se concluir que:

O pó de titânio (CP-1) apresentou partículas com tamanho médio de 45µm e formato angular, considerado uma desvantagem para escoabilidade e preenchimento da matriz.

No processo de compactação uniaxial o valor médio da densidade geométrica a verde foi $(2,94 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$, que corresponde a $(65,25 \pm 0,36) \%$ da densidade teórica do titânio. Após sinterização, a densidade geométrica em porcentagem foi $(67,77 \pm 0,40) \%$ para o lote 1 e $(68,98 \pm 1,10) \%$, então as distintas condições de sinterização não implicaram numa variação significativa na densidade.

O percentuais médios de porosidade aparente foram distintos para cada técnica empregada (picnometria de Hélio e porosimetria de mercúrio). Contudo, esse resultado já era esperado, pois a molécula de Hélio possui uma capacidade superior de penetração nos poros, em comparação ao Mercúrio.

A análise quantitativa por metalografia revelou que os poros produzidos nas duas condições de processamento possuíam tamanho dentro da faixa ótima (110-140 µm).

As amostras do lote 1 apresentaram um gradiente de porosidade, isto é, a superfície era mais porosa e o núcleo mais denso. Esse aspecto é positivo, uma vez que a porosidade promove a ancoragem do tecido circundante, criando uma ligação estrutural e funcional entre o tecido ósseo e o poro. A presença de porosidade também proporcionou a redução do módulo de elasticidade. O valor mais próximo do tecido ósseo foi obtido nas amostras do lote 1.

Após o processamento, a microestrutura obtida era composta pela fase α , conforme o resultado do difratograma de raios X.

A temperatura de sinterização mais elevada adotada no lote 2 propiciou propriedades mecânicas superiores, em especial a tensão de ruptura na transversal.

A análise da região da fratura do lote 2 revelou a combinação da fratura dúctil-frágil.

A porosidade aparente das amostras sinterizadas exerceu influência no comportamento eletroquímico. A amostra de titânio fundido mostrou-se mais resistente à corrosão em comparação as amostras porosas.

Os ensaios eletroquímicos adicionalmente com o ensaio de imersão mostraram que as amostras do lote 2, mais densas que as do lote 1, foram mais suscetíveis a corrosão. Apoia-se que, nestas amostras ocorreu o aprisionamento da solução no interior dos poros, gerando um ataque agressivo localizado, enquanto nas amostras do lote 1 ocorreu corrosão generalizada.

A análise por EDS permitiu verificar os depósitos de elementos oriundos da solução da saliva artificial.

Os ensaios in vitro confirmaram que os processos de obtenção do pó de titânio e de produção das amostras não provocaram citotoxicidade.

As técnicas de metalurgia do pó usadas neste estudo indicaram aspectos favoráveis, aproximando-as de aplicações em implantes dentários, por provocarem a presença de porosidade controlada e redução do módulo de elasticidade das amostras sinterizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADRIÃO, R. J. B. ***Biomateriais e reacções de hipersensibilidade - um problema ortopédico?*** 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade da Beira Interior, Covilhã.
2. AKAHORI, T.; NIINOMI, M. Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. ***Mat. Sci. Eng. A – Struct.***, v. 243, n. 1-2, p. 237-243, 1998.
3. ALBREKTSSON, T.; ZARB, G. A. Current interpretations of osseointegration response: Clinical significance. ***Int. J. Prosthodont.***, v. 6, n. 2, p. 95-105, 1993.
4. AL-MAYOUF, A.M.; AL-SWAYIH. A. A.; AL-MORABAK N.A.; AL JABAB, A.S. Corrosion behavior of titanium alloy for dental implant application in fluoride media. ***Mat. Chem. Phys.***; v. 86, n.2-3, p.320-329, 2004.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Particle Size and Size Distribution in Metal Powders***. Pensilvânia: ASTM, 2010.(ASTM E-11)
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications***. Pensilvânia: ASTM, 2013. (UNS R 50250, 50400, UNS 50550, UNS 50700).
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Test Method for Flow Rate of Metals Powders***. Pensilvânia: ASTM, 2010. (ASTM, B 213-03)
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metals Powders Using the Hall Flowmeter Funnel***. Pensilvânia: ASTM, 2010. (ASTM, B 212-09)
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Test Method for Compressibility of Metal Powder in Uniaxial Compaction***. Pensilvânia: ASTM, 2010. (ASTM, B 331-10)
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications***. Pensilvânia: ASTM, 2013. (ASTM, F -136)

11. ANDRADE, P. N. **Caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Cu para aplicações odontológicas**. 2006. Dissertação(Mestrado) – UNICAMP, Campinas.
12. ANTUNES, R.A.; OLIVEIRA, V.M.; COSTA, I. Investigation of corrosion behavior of porous titanium in Hank's solution. 26-29 out 2005, Costa do Sauípe- Bahia. **PTECH, 2005 Fifth International Latin- American Conference on poder technology Costa do Sauípe Bahia**. p.2-5, 2005.
13. ASM Metals Handbook; Powder Metal Technologies and Applications. vol 7, 9^oed. 1984.
14. ASSIS, S.L. **Investigação da resistência a Corrosão da liga Ti-13Nb-13-Zr por meio de técnicas Eletroquímicas e Análise de Superfície**. 2006. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
15. ATKINS, P.; JONES L. **Princípios de química**. São Paulo: Artmed Editora Ltda., 2002.
16. AYDIN,I.; BRISCODE, B.J.; SANLITÜRK, K.Y. Density distributions during the compaction of alumina powders: a comparison of a computational prediction with experiment. **Computacional Mat. Scie**. V.3, p.55-68,1994.
17. BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C.A.A.; F. PIORINO NETO; Aspectos relacionados à obtenção e à caracterização de titânio com porosidade tridimensional. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 119-124, 2008.
18. BARBOSA, L. SALGADO, L. KARSOKAS, N.; NAGAMINE, K. M. Characterization of HDH titanium poder for biomaterial applications. **Mat. Sci. Forum**. v.660-66,p188-193, 2010.
19. BARBOSA,L.; AMBOZIO, F. F.; ROSSI, J. L.; COSTA, I. Efeito da área de superfície de filtros de aço inoxidável em contacto com eletrólito no comportamento de polarização. 13^oCEBECIMAT- Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. 1998. Curitiba- Paraná. **Anais do 13^o CEBECIMAT**. 1998,p.626-633.
20. BARBOSA, L. **Caracterização quanto a corrosão de filtros de aço inoxidável AISI 316 sinterizados**. 1999. Dissertação (mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
21. BATHIA, S.K. **Biomaterials for clinical Applications**. New York: Springer, 2010.
22. BATH, S. V. **Biomaterials**. Narosa Publishing House. Nova Dheli Índia, 2002, p.181.

23. BLACK, J. **Biological performance of materials**: fundamentals of biocompatibility. New York: Marcel Dekker, 1992.
24. BOLZONI, L.; WEISSGAEGER, T.; KIEBACK, B.; RUIZ-NAVAS, E.M.; GORDO, E. Mechanical Behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy maintained from master alloy addition powder. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater**, v.20, p.149-161,2013.
25. BOMFIM, S. P.K.; NEVES, M. M.D.; CIUCCIO, R. Desenvolvimento de implantes dentários de titânio usando técnicas de metalurgia do pó. 04-08 Joinville: Santa Catarina. **20ºCEBecimat- Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joinville: Mat. Sci Forum . 2012, p.1-8.
26. BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FREDIZZI, L. Electrochemical impedance of spectroscopy as a tool for investigating underpitting corrosion. **Electrochim Acta**, v.41, p.1073-1082, 1996.
27. BOTTINO, M. C. M. **Estudo da Osteointegração da liga Ti-13Nb-13 Zr obtida por Metalurgia do Pó com diferentes Graus de Porosidades**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.
28. BRAGA, N.; Obtenção de Titânio Metálico com porosidade controlada por Metalurgia do pó. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 450-457, 2007.
29. BRAM, M.; STILLER, C.; BUCHKREMER, H.P.; STOVER, D.; BAUR, H. High- Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts. **Adv. Eng. Mater.** v. 2, p.196, 2002.
30. BRANDÃO, P.R.G. **Métodos de Instrumentação e Análise**- Notas de Aula. Curso de Pós –graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas. Belo Horizonte, 2004.
31. BRANEMARK, P. I. Introduction to Osseointegration. In: BRANEMARK, P.; ZARB, G. A.; ALBREKTSSON, T.(eds.) **Tissue -Integrated Protheses: Osseointegration in Clinical Dentistry**, Chicago: Quintessence, 1985, p.11-76.
32. BORGES, P.H.R. **Caracterização Microestrutural do Cimento Portland Branco**. 2002. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia da Universidade Federal, Minas Gerais.
33. BROWNE, M; GRESON, P. J. Surface modification of titanium Alloy Implants. **Biomaterials**, v. 15, n. 11, p. 894-898, 1994.
34. CACHINHO, S.C.P.; CORREIA, R.N. Titanium Scaffolds for osteointegration: mechanical , in vitro and corrosion behavior. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 19, p. 451- 457, 2008.

35. CÂNDIDO, L. C.; SATHLER, L.; GOMES, P.C. J. A. Algumas considerações sobre a corrosão do Ti e Ti 6 I4V em presença de íons de fluoreto. **22° CONBRASCORR Congresso Brasileiro de Corrosão**. 19-21 Ago, 2002. Salvador-Bahia. Anais do 20°CONBRASCORR.2002, p.1-9.
36. CAPRONI, E. **Preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia estabilizada com cálcia**. 2003. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- São Paulo.
37. CHAWLA, N.; DENG, X.; MARUCCI, M.; NARASIMHAN, K. S.; Effect of density on the microstructure and mechanical behavior of powder metallurgy Fe-Mo-Ni steels. 2003, Las- Vegas-Nevada: **Powder Metallurgy World Congress & Exhibition**, Nevada, 2003, p.1-6.
38. CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó: técnica e produtos**. 3ª ed.; São Paulo: ABM.,1992.
39. COOK, S. D., DALTON, J.E., "Biocompatibility e Biofunctionality of Implanted Materials. **A.O Scient.**, V. 85, p. 41-47, 1992.
40. DIAMOND, S. Methodologies of PSD measurements in HPC: postulates, peculiarities and problems. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM: PORE STRUCTURE AND PERMEABILITY OF CEMENTITIOUS MATERIALS, 28-30 Nov, 1988, Boston. Pittsburgh: **Proceedings of the Materials Research Society Symposium: Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials**. Pittsburgh: Materials Research Society, 1989. p.83-89.
41. DONACHIE, M.J. **Titanium: A technical Guide**. Materials Park: ASM International, 2000.
42. DONACHIE, M. Biomedical Alloys. **Adv. Mater. Process.**, v. 7, p. 63-65, 1998.
43. ELOFF, P. C. Sintering of titanium. In: **ASM Metals Handbook Volume 7: Powder Metallurgy**. Materials Park: ASM International, 1984. p. 393-395.
44. EVANS, W. J. Optimising mechanical properties in alpha + beta titanium alloys. **Mat. Sci. Eng. A.**, v. 243, pp. 86-96,1998.
45. FARIA, P. E. P., CARVALHO, A. L., FELIPUCCI, D. N. B.; WEN, C.; SENNERBY, L; SALATA, L. A. Bone formation following implantation of titanium sponge rods into humeral osteotomies in dogs: A histological and histometrical study. **Clin. Implant. Dent. Relat. Res.**, v. 12, n. 1, p. 72-79, 2010.

46. FENG, B.; CHEN, J. Y.; QI, S. K.; HE, L.; ZHAO, J. Z.; ZHANG X. D. Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 13, n. 5, p. 457-464, 2002.
47. FOJT, J.; JOSKA, L.; MALEK, J. Corrosion Behavior of porous Ti-39Nb alloy for medical applications. **Cor. Sci.**; V. 71, p.73-83, 2013.
48. FROES, F. H.; BOMBERGER, H. B. The beta titanium alloys. **Jom-J Min. Met. Mat. S.**; v. 37, p. 28-37, 1985.
49. FUJIA, T; OGAWA, A; OUCHI, C. Microstructure of properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy processs. **Mat. Sci. Eng. A – Struct.**, v. 213, p. 148-153, 1996.
50. GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. Princeton: Metal Powder Industry Federation, 1984.
51. GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: Jonh Wiley and Sons, 1996.
52. GOIA, T. S.; TAKIISHI, H.; RODAS, A.T.; HIGA, Z. O.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A.H.; Avaliação citotóxica dos hidretos de Ti, Nb e Zr. In: 17º CBECIMAT- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOA MATERIAIS. 17-19 Nov, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17º CBECiMat**. 2006, p.4344.
53. GOIA, T. S.; VIOLIN, B. K.; YOSHIMOTO, M.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. Osseointegration of titanium alloy macroporous implants obtained by PM with addition of gelatin. **Advances in Science and Technology**, v. 76, p. 259-263, 2010.
54. GOIA, T. S.; **Avaliação in Vitro e in Vivo de ligas Porosas de Ti-13Nb-13Zr obtidas por Metalurgia do pó**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Nucleares, São Paulo.
55. GUASTALDI, A.C.; OLIVEIRA.; Electrochemical Stability and corrosion resistance of Ti-10Mo for biomedical applications. **Acta Biomaterilia.**; v.5, p.309-455,2008.
56. GULGEMIN, S. B. **Estudo da estabilidade de filmes óxidos de titânio e da hidroxiapatita por meio de técnicas eletroquímicas**.2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal –Paraná.
57. GUO, Z. X.; JEE, C. S .Y.; OZGUVEN, N.; EVANS, J. R. G. Processing and Structural Characterization of Metal foams. **Mat. Sci. Tech. Ser.**, v. 16, p. 776, 2000.

58. HSU, R. W.; YANG, C.; HUANG, C.; CHEN, Y. Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques. **Mater. Chem. Phys.**, v. 86, p. 269-278, 2004.
59. HANAOKA, T. Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. **Sci. Tech. Adv. Mater.**, v. 3, p. 289-295, 2002.
60. HANAOKA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Mat. Sci. Eng. A – Struct.**, v. 267, p. 260-266, 1999.
61. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Tests For in Vitro Cytotoxicity**, Geneva: ISO, 1995. (ISO 10993-5)
62. JONES, F. H. Teeth and Bones: Application of Surface to Dental Materials and Related Biomaterials. **Surf. Sci. Rep.**, v. 42, p. 75-205, 2001.
63. KANDOWAKI, T. N.; MARTINEZ, S.G.A.; ROBIN, A. Electrochemical behavior of three CP titanium Dental Implants in artificial saliva. **Mat. Res.**, v.12, n3, p.363-366, 2009.
64. KAYSSER, W. A. Solid state sintering, liquid phase sintering. In: JENKINS, I.; WOOD, J.D. (eds.) **Powder Metallurgy: an overview**. Michigan: The Institute of Metals, 1991, p.168-197.
65. KENRE, V.M.; ENDICOTT, M.R. A theoretical model for compaction of granular materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, n.12, p. 3045-3054, 1996.
66. KHAN, M.A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F.; In vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, v. 17, p. 2117-2126, 1996.
67. KIM, V.; VEDULA, K.; CHIEN P. C.; BAYER, R. Critical processing parameters in the blended elemental powder processing. **Advances in Powder Federation & Particle Materials**, v. 5 p. 173-178, 1996.
68. KOIKE, M.; FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. **Biomaterials**, v. 22, p. 2931-2936, 2001.
69. KOLMAN, D.G.; SCULLY, J.R. Electrochemistry and Passivity of a Ti-15Mo- 3Nb- 3Al beta-titanium alloy in ambient temperature aqueous chloride solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v.140, v.10, p. 2772-2773, 1998.
70. KUJALAS, S.; RYHANEN, J.; DANILOV. A.; TUUKKANEN, J. Effect of porosity on the osteointegration and bone integration ingrowth of weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4691-4697, 2003.

71. KUMAR, V.; FAUSTO, N.; ABBAS, A. **Robbins & Contran pathologic basis of disease**. Philadelphia: Editora Saunders, 2004.
72. KUZYK, P. R.; SCHEMITSCH, E. H. The basic science of peri-implant bone healing. **Indian J. Orthop.** v. 45, n. 2, p. 15-108, 2011.
73. LAPTEV, A.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P. **Powder Metall.**, v. 47, p. 85, 2004.
74. LI, BOQUIOQ.; LI,ZHINGUIANG; LU, XIANG. Effect of the macro-pore structure on the anodic polarization behavior of porous titanium. **Anti-Corro**, v. p.(59),n.2, 57-62, 2012.
75. LI, J. P.; HABIBOVIC, P.; van den DOEL, M.; WILSON, C. E.; WIJN, J. R.; van BLITTERSWIJK, C. A. Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition. **Biomaterials**, v. 28, p. 2810, 2007.
76. LI, J. P.; LI, S.H.; van BLITTERSWIJK, C. A.; GROOT, K. A novel porous Ti6Al4V:characterization and cell attachment. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 73a, p. 223, 2005.
77. LINDEMANN, J. Microestructural effects on mechanical properties of duplex microestructures in titanium alloys. **Mat. Sci. Eng. A – Struct.**, v. 263, p. 41-137, 1999.
78. LÜTJERING, G; WILLIANS, J.C. **Titanium**. Berlin, Germany: Springer, 2003.
79. MORELLI, E. C.; BIDAUX, J. E.; RODRIGUES, A.; GIRARD, H.; HANDMAN, H. Production of titanium grade 4 components by powder injection moulding of titanium hydride. **Inst of Mat- Min and Minin**, Switzerland.; v.57, n.2, p.89-92.
80. NAKAJIMA, H.; KOIWA, A. M. Diffusion in titanium. **ISIJ Int.**, v. 31, n. 8, p. 757-766, 1991.
81. NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pós de liga de ferro para aplicações automotivas**. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
82. NIINOMI, M., Recent Research and Devlopment in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, **Sci. Tech. Adv. Mater.**, v. 4, n. 5, p. 445-454, 2003.
83. NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Mat. Sci. Eng. A – Struct**, v. 243, n. 1-2, p. 231-236, 1998.

84. OLDIFIELD, J.W.; SUTTON, W.H. Crevice Corrosion of stainless steels: I. A Mathematical Model. **Br. Corr. J**, v.13, n.1, p.13-22, 1978a.
85. OLIVEIRA, M. V.; PEREIRA, L. C.; CAIRO, C. A. A. Porous Structure characterization in titanium coating for surgical implants. **Mater. Res.**, v. 5, n. 3, p. 75-80, 2002.
86. OLIVEIRA, V. M. **Desenvolvimento de revestimentos poroso de titânio para implantes dentários**. 2003. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
87. OREFICE, L. R.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, S. H. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Guanabara Koogan, 2006.
88. PALMA, M. B. S. **Avaliação da Citototoxicidade in vitro de Superfícies Recobertas por Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT)**. São José dos Campos: INPE, 2008.
89. PARIONA, M. M.; MÜLLER, I. L.; An electrochemical study of crevice corrosion of titanium. **J. Braz. Chem.Soc.**; v.8, n.2, 137-142, 1997.
90. PIERETTI, F.E. **Estudo da marcação na resistência à corrosão dos implantes ortopédicos produzidos em aço inoxidável ABNT NBR 5832-1**.2012. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
91. PRESTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R.; **Tecnologia Farmacêutica**. Porto: Calouste Gulbenkian, 1995.
92. RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SHOEN, F. J.; LEMONS, L. E. **Biomaterials Science: an introduction to materials in Medicine**. Oxford: Academic Press, 2004.
93. RIBEIRO, A. A.; BALESTRA, M. R.; PEREIRA, L.C.; ANDRADE, C. M.; OLIVEIRA, V. M.; Influência do tratamento térmico na deposição de revestimento de fosfato de cálcio em substratos de titânio. In: 7ºCOLAOB Congresso latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 22-25 Ago, 2012: Natal - Rio grande do Norte. **Anais do 7º COLAOB**. 2012,p.1.
94. RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651, 2006.
95. SANTOS, A. A. **Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina**. 2012. Dissertação (Mestrado).Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- São Paulo.
96. SAWASE, T.; HAI, K.; BABA, K.; HATADA, R.; ATSUTA, M. Spectroscopic studies of three osseointegrated implants. **J. Dent.**, v. 16, p. 119-124,1998.

97. SCHUTZ, R. W.; THOMAS, D. E. Corrosion of titanium and titanium alloys. In: **ASM Metals Handbook Volume 13 - Corrosion**. Materials Park: ASM International, 1978. P. 669-706.
98. SCLAFANI, A. P.; COX, J. R.; COPPER, M. H. Clinical and histological response of subcutaneous expanded polytetrafluorethylene and porous high-density polyethylene implants to acute and early infection. **Arch. Otolaryngol. Head Neck Surg.**, v. 123(3), p. 36-328, 1997.
99. SCWANKE, C. **Obtenção de titânio particulado pelo processo de hidratação - dehidratação**; 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
104. SEAH, K.W.H. R; THAMPURAM, X.; CHEN, S.; TEOH, S. H. Chen. The influence of pore morphology on corrosion. **J. Corro . Sci.**, v.37; nº9, p.1337-1338, 1998.
105. SEAH, K.W.H. R.; THAMPURAM, X.; TEOH, S. H. CHEN . A comparison between the corrosion behavior of sintered and unsintered porous titanium. **J. Corro . Sci.**, v.37; nº 9, p.1337-1338, 1995.
103. SOUZA, S. K.. **Estudo eletroquímico de ligas à base de cobalto cromo e níquel-cromo**.2012. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química- São Paulo.
100. ST-PIERRE, J. P.; GAUTHIER, M.; LEFEBVRE, L. P.; TABRIZIAM, M. Three- dimensional growth of differentiating MC3T3-E1 pre-osteoblasts on porous titanium scaffolds. **Biomaterials**, v. 26, p. 7319, 2005.
101. STRIETZEL, R.; HOSCH, A.; KALBFLEISCH, H.; BUCH, D. In vitro corrosion of titanium. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1495-1499, 1998.
102. SYKARAS, N.; IACOPINO, A. M.; MARKER, V. A.; TRIPLETT, R. G.; WOODY, R. D. Implant materials, designs and surface topographies: their effect on osseointegration: a literature review. **Int. J. of Oral. Maxillofac. Implants**, v. 15, n. 5, p. 675, 2000.
106. TADDEI, E. B. **Obtenção da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por Metalurgia do Pó para utilização em próteses ortopédicas**. 2007. Tese (doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
107. TANZI, M.C.; VERRERIO, P.; LAMPUGNANI, M.G. Citotoxicity of some Catalysts Commonly Used in Synthesis of Copolymers for Biomedical Use. **J. Mater. Sci-Mater. M.**, v. 5, p. 394-397, 1994.
108. TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Thomas Telford, 1997.
109. TEIXEIRA, L. N.; CRIPPA, G. E.; LEFEBVRE, L. P.; OLIVEIRA, P. T.; ROSA, A. L.; BELOTI, M. M. The influence of pore size on osteoblast phenotype expression in cultures grow on porous titanium. **Int. J. Oral Maxillofac. Surg**, v. 41, p. 1097- 1101, 20

110. THELLMAN, L. Titanium P/M parts. In: **ASM Metals Handbook Volume 7: Powder Metallurgy**. Materials Park: ASM International, 1984. p.680-682.
111. TURRER, L. C.; FERREIRA, P. M. F. **Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial**: Princípios básicos e aplicações. v. 23, p. 234-239. 2008.
112. VAN NOORT, R. Titanium: The implant material of today. **J. Mater. Sci.**, v. 22, n. 11, p. 3801-3811, 1987.
113. VASCONCELLOS, L. M. R.; OLIVEIRA, M. V.; GRAÇA, M. L. A.; VASCONCELLOS, L. G. O.; CAIRO, C. A. A., CARVALHO, Y. R. C. Porous titanium scaffolds produced by powder metallurgy for biomedical applications. **Mater. Res.**,v. 11,n. 3, p. 275-280, 2008.
114. VASCONCELLOS, L. M. R; LEITE, D. O.; NASCIMENTO, F. O.; CARVALHO, Y. R; CAIRO, C. A. A. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits. **Braz. Oral. Res.**, v. 24, n. 4, p. 399-499, 2010.
115. XIE,F.X.; CAO, X.; QU, X.H. Structural Characterization and electrochemical behavior of laser-sintered porous Ti-10 Mo. **Cor. Sci.**; v.67, p. 217-224, 2013.
116. WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Mat. Sci. Eng. A – Struct.**, v. 213, p. 134-137, 1996.
117. WAZEN, R. M.; LEFEVRE, L. P.; BARIL, E.; NANJI, A. Initial evaluation of bone ingrowth into a novel porous titanium coating. **J. Biom. Mater. Res. Part. B Appl. Biomater.**. v. 94, n. 1, p. 64-71, 2010.
118. WEN, E. C.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T.; MABUCHI, M. Processing and Mechanical properties of autogenous titanium implant materials. **J. Mater. Sci-Mater. M.**, n. 13, p. 397-401, 2002.
119. WEVER, D. J.; VELDHUIZEN, A. G.; SANDERS, M. M.; SCHAKENRAAD, J. M.; van HORN, J. R. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v. 18, n. 16, p. 1115-1120, 1997.
120. WOLYNEC, Stephan. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP,2003.
121. YODER, G. P.; COOLEY, L. A.; CROOKER, T. W. Fatigue crack propagation resistance of beta annealed Ti-6Al-4V alloys of differing interstitial oxygen contents. **Metall. Trans. A**, v. 9a, p. 1413-1420, 1978.
122. ZHANG, E.; ZOU, C. Porous titanium and silicon-substituted hydroxyapatite biomodification prepared by a biomimetic process: Characterization and in vivo evaluation. **Acta. Biomater.**, v. 5, n. 5, p. 1732-1741, 2009.