

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**NATACHA LAMOUNIER RIBEIRO**

**TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS EM SUBSTITUIÇÕES DE  
TECIDOS DUROS**

**BELO HORIZONTE  
2014**

NATACHA LAMOUNIER RIBEIRO

**TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS EM SUBSTITUIÇÕES DE  
TECIDOS DUROS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

**BELO HORIZONTE  
2014**

NATACHA LAMOUNIER RIBEIRO

**TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO BIOMATERIAIS EM SUBSTITUIÇÕES DE  
TECIDOS DUROS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
no Curso de Graduação em Engenharia de  
Materiais do Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais como requisito  
parcial para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva  
Orientador

---

Prof. Dr. Hermes de Souza Costa

---

Prof. Dr. Vinício Tadeu da Silva Coelho

*Dedico este trabalho aos meus  
pais Valdir e Gislene e às minhas  
irmãs Nataly e Naiara pelo amor,  
compreensão e paciência.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por guiar meus passos e me ajudar a passar por todos os obstáculos na minha jornada.

Aos meus pais por todo apoio que me deram.

Às minhas irmãs pelo companheirismo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva pelo apoio e entusiasmo que sempre demonstrou durante todo o processo de execução deste trabalho.

À empresa OPT Biomédica, que emprestou e doou as amostras, fazendo este trabalho possível.

Aos meus colegas de faculdade que ajudaram de forma direta ou indireta para que esse projeto fosse finalizado.

Aos meus professores pelo conhecimento adquirido nesses anos de graduação.

Ao Alex do BTC pela ajuda na metalografia.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”. John F.Kennedy.

## RESUMO

O titânio e suas ligas são largamente usados como biomateriais em substituições de tecidos duros devido às suas singulares respostas no meio fisiológico e às suas propriedades químicas e mecânicas favoráveis, como, e.g.: resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. Este estudo aborda uma revisão bibliográfica das principais características e aplicações do titânio e suas ligas em próteses para implantes dentários e/ou ortopédicos. Foram levantadas na literatura as microestruturas típicas deste material, vinculando-as, assim como suas características físico-químicas fundamentais, às reações ou desempenho no corpo humano. Neste trabalho foram ensaiados implantes comerciais usados em reparações da coluna vertebral, por serem um dos mais críticos dispositivos na medicina regenerativa em termos do conjunto da resposta material/hospedeiro, e das possíveis consequências de falhas sobre o sistema neurológico. Em geral, estes implantes ortopédicos para coluna são confeccionados com a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136 - grau 5 ou liga alpha-beta), em função das melhores propriedades mecânicas. Foram realizados nessas amostras os seguintes ensaios mecânicos não destrutivos e metalográficos: inspeção visual, líquido penetrante, microdureza Vickers, rugosidade, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX). Os resultados experimentais revelaram que do total de dezenas de amostras investigadas dos lotes comerciais ou pré-comercial, apenas uma peça apresentou descontinuidade superficial. A microestrutura foi caracterizada como matriz beta ( $\beta$ ) com precipitados dispersos de fase alpha ( $\alpha$ ), característicos da liga usada, sendo observada ainda uma camada de óxido induzida por modificação química na superfície das amostras. Este óxido possui características que favorecem a osseointegração, além de passivar a peça. Observou-se ainda que, a dureza desta liga é superior a do titânio puro, o que era esperado pela literatura, devido à presença dos elementos de liga. Estas análises poderão servir como um protocolo de controle de qualidade para as peças, produzidas com a liga Ti-6Al-4V, aprimorando a performance de biomateriais feitos com titânio.

Palavras-chave: titânio, biomateriais, Ti-6Al-4V, implantes para coluna.

## ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used as biomaterials for hard tissue replacements because of its natural response in physiological environment and to their favorable chemical and mechanical properties, such as: corrosion resistance and low modulus of elasticity. This study provides a literature review of the main features and applications of titanium and its alloys for dental prostheses and/or orthopedic implants. The typical microstructures of this material, their fundamental physical and chemical characteristics and the performance or reactions in the human body have been raised in the literature. In this work were tested commercial implants used in spinal repair, being one of the most critical devices in regenerative medicine in terms of the set of materials/host response, and the possible consequences of failure on the neurological system. In general, these orthopedic implants for spine are made of the alloy Ti-6Al-4V (ASTM F138 - grade 5 or alpha-beta alloy), due to improved mechanical properties. The following non-destructive mechanical and metallographic tests were performed on these samples: visual inspection, liquid penetrant, Vickers hardness, roughness, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that in the total scores of the investigated samples of pre-commercial or commercial lots only one presented surface discontinuity. On the microstructure was characterized that it is composed of  $\beta$  matrix with dispersed precipitates of  $\alpha$  phase characteristic of the alloy used, and still observed an oxide layer induced by chemical modification of the surface of the samples. This oxide has characteristics that favor bone-integration, and passivates the piece. It was also observed that the hardness of this alloy is higher than that of pure titanium which was expected from the literature, because of the presence of alloying elements. These analyzes may serve as a quality control protocol for parts produced with the Ti-6Al-4V, improving the performance of biomaterials made of titanium.

Key-words: titanium, biomaterials, Ti-6Al-4V, spinal implants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tomada radiográfica de implante dentário. ....	14
Figura 2- Ligas de Ti mais usadas como Biomateriais .....	20
Figura 3- Gráfico comparativo do limite de escoamento/densidade entre ligas de titânio, Tântalo, ligas CoNiCrMo, aço inoxidável 316L. ....	23
Figura 4– Microestrutura das fases do titânio. ....	23
Figura 5– Diagrama de fase de ligas do Titânio.....	24
Figura 6- Diagrama de transformação de fase com as microestruturas no resfriamento lento. ....	26
Figura 7- Mecanismo de formação da estrutura de Widmanstätten .....	27
Figura 8- Estrutura de basket wave para a liga Ti-6Al-4V. ....	28
Figura 9- Microestruturas formadas no resfriamento rápido.....	28
Figura 10- Microestrutura da liga F136 aquecidas abaixo de 1000° e resfriadas em água. ....	29
Figura 11– Tipos de implante endósseo.....	39
Figura 12 - Partes do implante tipo parafuso de Branemark.....	40
Figura 13– Técnica de colocação de implante com carga tardia. ....	40
Figura 14– Tipos de implantes subperiosteal e transosteal, sendo que o primeiro pode ser implantado dentro da mandíbula ou anexado sobre ela.....	41
Figura 15– Mecanismos de osseointegração proposto por Branemark. ....	42
Figura 16- Tipo de implantes para fixação de fraturas na coluna espinal.....	43
Figura 17- Implante intramedular do tipo haste. ....	44
Figura 18- Componentes de uma prótese de quadril.....	45
Figura 19- Exemplos de espaçadores rígidos comerciais.....	47
Figura 20 - Espaçador articulado do tipo sanduíche. ....	48
Figura 21- Espaçador articulado. Amostras do tipo mola.....	48
Figura 22- Imagem de placas de coluna estudadas.....	52
Figura 23- Identificação das amostras utilizadas nos ensaios destrutivos. ....	53
Figura 24- Imagem do ensaio de líquido penetrante para as placas grandes 1, 2 e 3.....	59
Figura 25- Resultados do ensaio de líquido penetrante para as placas pequenas 4, 5 e 6. ....	60
Figura 26- Estrutura metalográfica do espaçador rígido - ampliação de 500X.....	61

<b>Figura 27- Estrutura metalográfica do espaçador rígido - ampliação de 1000X.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 28- Estrutura metalográfica da placa pequena - ampliação 500X. ....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 29- Estrutura metalográfica da placa pequena - ampliação 1000X. ....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 30- Estrutura metalográfica da haste cilíndrica - ampliação de 500X.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 31- Estrutura metalográfica da haste cilíndrica - ampliação de 1000X.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 32- Estrutura metalográfica da haste chanfrada - ampliação de 500X.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 33- Estrutura metalográfica da haste chanfrada - ampliação de 1000X.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 34- Estrutura cristalina da liga Ti-6Al-4V - ampliação de 2000X.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 35- Estrutura cristalina da liga Ti-6Al-4V - ampliação de 5000X.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 36- Análise dos elementos da matriz da liga Ti-6Al-4V por EDS.....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 37- Análise pontual dos elementos na liga Ti-6Al-4V por EDS.....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 38- Estrutura da camada passivada da liga Ti-6Al-4V.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 39- Análise da camada passivada da liga Ti-6Al-4V por EDS. ....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 40- Difratoograma para a liga Ti-6Al-4V. ....</b>	<b>71</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química dos grades de titânio puro. ....	18
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do titânio puro de acordo com o grade. ....	18
Tabela 3- Composição química das ligas do tipo Ti-6Al-4V.....	19
Tabela 4- Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V. ....	20
Tabela 5- Composição química de ligas de Ti forjadas. ....	21
Tabela 6- Propriedades mecânicas das ligas Ti <sub>8</sub> Al <sub>7</sub> Nb, Ti <sub>13</sub> Nb <sub>13</sub> Zr e Ti <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> Fe. ....	21
Tabela 7– Propriedades comparativas entre metais.....	22
Tabela 8 - Medidas de rugosidades AmG.....	56
Tabela 9 - Medidas de rugosidade para AmP. ....	57
Tabela 10- Teor dos elementos químicos da matriz da liga Ti-6Al-4V. ....	68
Tabela 11- Teor dos elementos químicos pontual da liga Ti-6Al-4V.....	68
Tabela 12- Teor dos elementos da camada passivada da liga Ti-6Al-4V.....	70
Tabela 13- Microdureza Vickers. ....	72

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1</b>	<b>Justificativa e Relevância</b> .....	13
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	155
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>Titânio e suas ligas</b> .....	17
<b>2.1.1</b>	<i>Titânio comercialmente puro e suas propriedades</i> .....	17
<b>2.1.2</b>	<i>Ligas de Titânio e suas propriedades</i> .....	19
<b>2.1.3</b>	<i>Microestrutura</i> .....	23
<b>2.1.3.1</b>	<i>Efeito dos elementos de liga</i> .....	29
<b>2.1.4</b>	<i>Reações biológicas</i> .....	30
<b>2.2</b>	<b>Metalurgia do titânio</b> .....	32
<b>2.2.1</b>	<b>Processamento</b> .....	32
<b>2.2.1.1</b>	<i>Fundição</i> .....	32
<b>2.2.1.2</b>	<i>Usinagem</i> .....	33
<b>2.2.1.3</b>	<i>Forjamento isotérmico</i> .....	34
<b>2.2.2</b>	<b>Tratamento térmico</b> .....	34
<b>2.3</b>	<b>Oxidação</b> .....	34
<b>2.3.1</b>	<b>Formação de óxido titânio</b> .....	34
<b>2.3.1.1</b>	<i>Passivação</i> .....	35
<b>2.3.2</b>	<b>Caracterização e estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub></b> .....	36
<b>2.3.3</b>	<b>Osseointegração</b> .....	36
<b>2.4</b>	<b>Aplicações do titânio como biomaterial</b> .....	38
<b>2.4.1</b>	<b>Implantes dentários</b> .....	38
<b>2.4.1.1</b>	<i>Implantes endósseos</i> .....	38
<b>2.4.1.2</b>	<i>Implantes subperiosteal e transosteal</i> .....	41
<b>2.4.1.3</b>	<i>Fixação de implantes dentários</i> .....	41
<b>2.4.2</b>	<b>Implantes para fixação de fraturas</b> .....	42
<b>2.4.3</b>	<b>Prótese de quadril</b> .....	44
<b>2.4.4</b>	<b>Implantes para a coluna</b> .....	45
<b>2.4.4.1</b>	<i>Espaçadores rígidos</i> .....	46
<b>2.4.4.2</b>	<i>Espaçadores articulados</i> .....	47
<b>2.5</b>	<b>Técnicas de caracterização de materiais</b> .....	48
<b>2.5.1</b>	<b>Inspeção Visual</b> .....	48
<b>2.5.2</b>	<b>Rugosidade</b> .....	49

2.5.3	<i>Líquido penetrante</i> .....	49
2.5.4	<i>Microscopia óptica</i> .....	50
2.5.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</i>	50
2.5.6	<i>Difração de raios-X</i> .....	51
2.5.7	<i>Microdureza</i> .....	51
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
3.1	<b>Obtenção e identificação das amostras</b> .....	52
3.2	<b>Preparação das amostras e instrumentos utilizados</b> .....	54
3.2.1	<i>Ensaio não-destrutivos</i> .....	54
3.2.2	<i>Ensaio de microscopia óptica</i> .....	54
3.2.3	<i>Ensaio de microscopia eletrônica de varredura com acoplamento de espectroscopia de energia dispersiva</i> .....	54
3.2.4	<i>Ensaio de difração de raios-X</i> .....	55
3.2.5	<i>Ensaio de microdureza Vickers</i> .....	55
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
4.1	<b>Análise de defeitos superficiais</b> .....	56
4.1.1	<i>Inspeção Visual</i> .....	56
4.1.2	<i>Rugosidade</i> .....	56
4.1.3	<i>Líquido penetrante</i> .....	58
4.2	<b>Microestrutura da Liga Ti-6Al-4V</b> .....	60
4.2.1	<i>Análise por microscopia óptica</i> .....	60
4.2.2	<i>Análise por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva</i> .....	64
4.2.3	<i>Caracterização das fases por difração de raios-X</i> .....	70
4.2.4	<i>Microdureza Vickers</i> .....	72
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	74
6	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	76

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Justificativa e Relevância

A humanidade, ao longo dos anos, sempre buscou de forma empírica na natureza, materiais para substituir, adicionar, ou consertar de algum modo, partes danificadas do corpo humano. Atualmente, o engenheiro de materiais entra no cenário como o principal promotor de melhorias nos biomateriais buscando entender a interação biológica (toxicidade, decomposição e resposta celular) e/ou aperfeiçoar design do projeto, bem como incrementar propriedades físicas, tais como, propriedades da superfície: químicas, morfológicas, rugosidade; propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, estados de tensões (compressibilidade), fadiga; propriedades de transporte e ainda taxa de degradação ou produtos da degradação. Os metais possuem lugar de destaque em aplicações no corpo humano devido às diversas propriedades, como resistência mecânica, tenacidade, facilidade de obtenção e de processamento, baixo custo. Segundo Orefice (2012), no século 19, por exemplo, vários metais foram experimentados para o implante dentário. Nessa época eram usados frequentemente ouro, prata e platina, porém com insucesso, uma vez que estes metais levavam à intoxicação ou excessiva deformação. Foi à partir da década de 40, no século 20, que os materiais para implante dentário sofreram acelerado desenvolvimento, chegando à descoberta que o titânio possui excelentes propriedades mecânicas para aplicação odontológica e ainda pode promover a osseointegração. O titânio e suas ligas, portanto, são os materiais mais usados atualmente para implantes dentários e ortopédicos.

O titânio é o metal que apresenta módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano. (PINTO, 2005). Esta é uma característica importante, uma vez que, o modelamento ósseo ocorre com base nos esforços mecânicos submetidos por este tecido. Logo, é essencial que o material implantado no osso não tenha resistência mecânica muito superior daquele apresentado. Outra vantagem do titânio e suas ligas consiste no fato de serem classificados como biomateriais inertes biologicamente, ou seja, permanecem essencialmente sem mudanças químicas e físicas quando implantados no corpo humano. Dessa forma, eles não promovem reação adversa e são bem tolerados pelos tecidos. O corpo humano é capaz de reconhecê-los como estranhos e isolá-los em uma cápsula fibrosa. Entretanto, a formação de óxido de titânio sobre a superfície do titânio leva à osseointegração da peça no corpo, ou seja, a uma ligação direta com o osso. Este óxido é uma camada forte e estável que ainda possui a função de prevenir contra a corrosão.

Este material também é aplicado em outros seguimentos, como na indústria aeroespacial, indústria química, na fabricação de peças para veículos e aparelhos para esportes. Na indústria biomédica ele é aplicado principalmente em próteses ortopédicas para coluna, quadril, ossos longos, fixação de fraturas e em implantes dentários. O desenvolvimento e utilização destas próteses no corpo humano contribuíram para a melhora da qualidade de vida de paciente e em alguns casos, para o aumento da expectativa de vida. Os implantes são uma alternativa para a recuperação de partes do corpo humano danificadas por algum trauma, doença degenerativa ou genética. (PARK, 2010).

Dentro desta ótica, o estudo sobre as aplicações do titânio e suas ligas em tecidos duros motivou a autora, pois, ela possui um dente incisivo implantado no maxilar, onde se vê o pino na figura 1. No seu caso, não houve perda dentária por fator externo. Mas, foi o fator genético que atuou e não a permitiu de possuir um dente incisivo direito definitivo, porém com o implante a função da mastigação foi plenamente restaurada, evitando problemas digestivos e ósseos no maxilar. O fator estético também é importante neste caso.

**Figura 1 – Tomada radiográfica de implante dentário.**



Fonte: Própria autora.

## 1.2 Objetivos

A meta principal deste trabalho é caracterizar química e fisicamente a liga de titânio Ti-6Al-4V utilizada em próteses de coluna, uma vez que não podem ocorrer falhas e a revisão das próteses instaladas nesta área é praticamente impossível, por isto o foco da investigação.

Os objetivos específicos são:

- levantar as propriedades desta liga que a tornam largamente utilizada em várias aplicações em tecidos duros;
- verificar a estrutura e design das próteses para garantir sua eficácia na aplicação em vértebras;
- fazer uma revisão o metal titânio, seu processamento, suas transformações de fase, saber quais são os principais grades e ligas usadas comercialmente, entender as reações biológicas que ele provoca, qual o mecanismo de osseointegração, e quais as técnicas de caracterização podem ser aplicadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os biomateriais são definidos como todo material utilizado para substituir - no todo ou em parte – sistemas biológicos. Eles podem ser confeccionados a partir de materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos (sintéticos ou naturais), compósitos ou recobrimentos. Em geral são materiais usados na reparação e/ou reconstrução de partes do corpo humano (na maioria substitutos de tecidos duros). (RATNER, 1996).

Dadas às especificidades que os biomateriais apresentam, a tendência é que eles sejam considerados, hoje, uma classe especial de materiais. Estes materiais devem apresentar duas características fundamentais: biocompatibilidade e biofuncionalidade; ou seja, para serem biocompatíveis, estes devem atender aos requisitos funcionais para os quais foram projetados, induzindo o mínimo de resposta inflamatória e nenhuma reação alérgica. Quanto ao conceito de biofuncionalidade, ele está associado à aplicação a que se destina a prótese, de tal modo que um material biocompatível para uma dada função pode ser inadequado se usado em outras aplicações. A introdução de um material no corpo humano provoca sempre uma reação do organismo, que dependerá da natureza do material, da natureza dos tecidos hospedeiros e das características do indivíduo. (OREFICE, 2012).

Segundo a ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária port. 2043/94, 686/98) os biomateriais “são os materiais e artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica”. (SILVA, 2010).

Ratner (1996) diz que, historicamente os biomateriais são divididos em quatro gerações. A primeira geração ou fase de empirismo era onde povos na antiguidade há mais de 2000 anos, tais como romanos, chineses e astecas, já usavam o ouro na odontologia ou confeccionavam dentes de marfim e faziam próteses de membros de madeira, além de usarem vidro para reposição do globo ocular.

A segunda geração é caracterizada pelo uso de materiais estruturais, começando com o uso de placas ósseas em 1900, e em 1930 houve o início dos reparos das articulações. Já por volta de 1950, começou o emprego de implantes de titânio a partir do aproveitamento de materiais avançados desenvolvidos para outras aplicações (ex: indústria automobilística e aeronáutica). Um dos maiores avanços em reparações das articulações se deu por volta de

1960 com a utilização do polietileno em associação ao aço inoxidável ou titânio, sendo usado como prótese coxofemoral (artroplastia total de quadril - ATQ). No final de 2ª metade do século passado, novos materiais sintéticos (poliméricos, compósitos etc.) entraram em uso: lentes acrílicas, dracon para enxerto de vasos, teflon em próteses ortopédicas.

A terceira geração ou fase de aprimoramento foi caracterizada pelo desenvolvimento de materiais com características específicas de acordo com a aplicação. Ex: recobrimentos bioativos de hidroxiapatita sobre próteses metálicas ou UHWMPE (polietileno de ultra alto peso molecular) para próteses articulares, válvulas cardíacas com carbono pirolítico e marca-passos.

A quarta geração ou fase atual (estado da arte) busca a reprodução de formas e/ou função de tecidos biológicos (biodegradáveis) através da biomimética para aperfeiçoar biomateriais para uso na medicina regenerativa. Contudo, os maiores desafios encontram-se atualmente na engenharia de tecido empregando a tecnologia de materiais para desenvolver estruturas que sejam capazes de servir como substrato para cultivo de células tridimensionais “in vitro” de forma a desenvolver novo tecido. (OREFICE, 2012).

## **2.1 Titânio e suas ligas**

Ligas de titânio são comumente usadas em implantes ortopédicos e dentais por oferecerem excepcional resistência à corrosão, osseointegração, leveza, biocompatibilidade, entre outras propriedades. As tentativas de se usar o titânio como biomaterial para implante datam da década de 30. Foi descoberto que este metal era tolerado em fêmures de gatos, assim como o aço inoxidável 316 e o Vitalium (liga CoCrMo). A leveza do Ti ( $4.5\text{g/cm}^3$  comparado com  $7.9\text{g/cm}^3$  do aço inox 316 e  $8.3\text{g/cm}^3$  do Vitalium) combinada com suas boas propriedades químicas e mecânicas são requisitos importantes para a sua aplicação como implante. (OREFICE, 2012).

Além de material para implante no corpo humano, o titânio, devido suas propriedades não magnéticas e alta relação resistência/peso, também é aplicado na aeronáutica militar, em equipamentos navais, nos corpos de compressoras e em válvulas.

### ***2.1.1 Titânio comercialmente puro e suas propriedades***

Existem quatro grades de titânio puro, onde o nível de impureza os distingue, como mostrado na tabela 1.

**Tabela 1 – Composição química dos grades de titânio puro.**

<b>Elemento (%)</b>	<b>Grade 1</b>	<b>Grade 2</b>	<b>Grade 3</b>	<b>Grade 4</b>
<b>N</b>	0.03	0.03	0.05	0.05
<b>H</b>	0.10	0.10	0.10	0.10
<b>C</b>	0.015	0.015	0.015	0.015
<b>Fe</b>	0.20	0.30	0.30	0.50
<b>O</b>	0.18	0.25	0.35	0.40
<b>Ti</b>	99.475	99.355	99.185	98.935

Fonte: ASTM, 2000.

Como se vê, o grade 1 é o mais puro, decaindo sequencialmente o nível de pureza até atingir o grade 4, que é o menos puro. Alguns autores consideram que o grade 5 é composto pela notável liga Ti-6Al-4V.

Quanto maior a quantidade de impureza no titânio maior será sua dureza e menor a ductilidade. Com o aumento do grade, maior também será a resistência mecânica do titânio, como consta na tabela 2.

**Tabela 2 - Propriedades mecânicas do titânio puro de acordo com o grade.**

	<b>Grade 1</b>	<b>Grade 2</b>	<b>Grade 3</b>	<b>Grade 4</b>
<b>Tensão Limite de Escoamento (MPa)</b>	170	275	380	485
<b>Tensão Limite de Resistência (MPa)</b>	240	345	450	550
<b>Elongação (%)</b>	24	20	18	15
<b>Redução da área (%)</b>	30	30	25	25

Fonte: ASTM, 2000.

Algumas das principais características dos quatro grades são, de acordo com Oshida (2007):

- a) Grau 1: Ambos os resíduos de oxigênio e ferro melhoram a resistência ao impacto. O oxigênio atua como um fortalecedor intersticial, levando à manutenção de uma única fase  $\alpha$  com microestrutura hexagonal compacta. O ferro age como uma segunda fase, que também é refinador de grão, oferecendo capacidades de fortalecimento moderados. O menor conteúdo residual faz do grau 1 o menos resistente mecanicamente, mas que possui maior ductilidade, com excelente conformabilidade a frio.

- b) Grau 2: O grau 2 é o grau de titânio selecionado para aplicações industriais com maior frequência, pois tem propriedades bem equilibradas de força e ductilidade. A sua resistência mecânica é bastante semelhante à do aço inoxidável comum e sua ductilidade permite uma boa conformabilidade a frio.
- c) Grau 3: O titânio comercialmente puro (TiCp) grau 3 possui resistência mecânica à ruptura um pouco maior, devido ao seu relativamente elevado teor residual (principalmente oxigênio, e também de nitrogênio), porém, com um pouco menos de ductilidade.
- d) Grau 4: O grau 4 é o que possui maior resistência mecânica à ruptura, de modo que, ele é usado principalmente na indústria aeroespacial/aeronave.

### 2.1.2 Ligas de titânio e suas propriedades

A liga mais notável de Ti é produzida com adição de alumínio (5.5-6.5%) e vanádio (3.5-4.5%), dependendo da norma utilizada. Sua fórmula química é Ti-6Al-4V. (OREFICE, 2012). Na tabela 3, se encontram os valores nominais da composição química dessa liga de acordo com as normas ASTM: F136, F620, F1108 e F1580.

**Tabela 3- Composição química das ligas do tipo Ti-6Al-4V.**

<b>Elemento (%)</b>	<b>Forjado (F136, F620)</b>	<b>Moldado (F1108)</b>	<b>Moldado (F1580)</b>
<b>N</b>	0.05	0.05	0.05
<b>H</b>	0.08	0.10	0.08
<b>C</b>	0.012	0.015	0.015
<b>Fe</b>	0.25	0.30	0.30
<b>O</b>	0.13	0.20	0.20
<b>Cu</b>	-	-	0.10
<b>Sn</b>	-	-	0.10
<b>Al</b>	5.5-6.5	5.5-6.75	5.5-6.75
<b>V</b>	3.5-4.5	3.5-4.5	3.5-4.5
<b>Ti</b>	90.728-88.728	89.525-87.275	89.325-87.075

Fonte: ASTM, 2000.

Essa liga, do tipo alpha-beta, possui notável resistência à fadiga, elevados resistência à corrosão e módulo elástico. Possui limite de escoamento e de resistência moderados, como mostra a tabela 4 para as ligas produzidas pelas normas F136 e F1108.

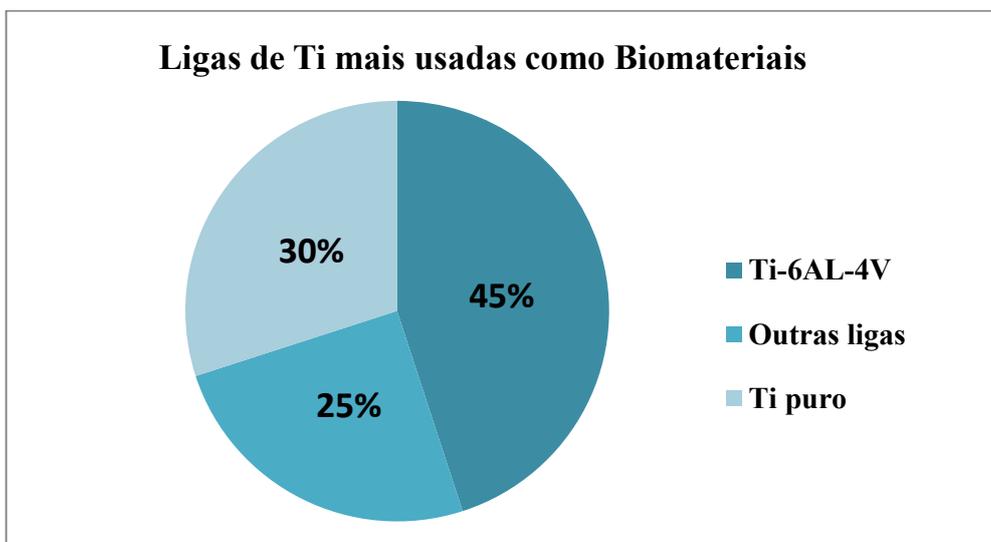
**Tabela 4- Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V.**

	<b>Forjado (F136)</b>	<b>Moldado (F1108)</b>
<b>Tensão Limite de Escoamento (MPa)</b>	795	758
<b>Tensão Limite de Resistência (MPa)</b>	860	860

Fonte: ASTM, 2000.

As propriedades citadas da liga Ti-6Al-4V fazem dela a liga de titânio mais usada atualmente para aplicação como biomaterial, apresentado no gráfico da figura 2. Em segundo lugar têm-se o titânio puro.

**Figura 2- Ligas de Ti mais usadas como Biomateriais**



Fonte: Própria autora.

A tabela 5 mostra a composição química nominal para as ligas de titânio contendo Nb, Zr e Mo propostas pelas normas F1295, F1713 e F1813 da ASTM.

Tabela 5- Composição química de ligas de Ti forjadas.

Elemento (%)	Liga Ti-8Al-7Nb forjada (F1295)	Liga Ti-13Nb-13Zr forjada (F1713)	Liga Ti-12Mo-6Zr-2Fe forjada (F1813)
N	0.05	0.05	0.05
H	0.08	0.08	0.05
C	0.009	0.012	0.020
Fe	0.25	0.25	1.5-2.5
O	0.20	0.15	0.08-0.28
Ta	0.50	-	-
Al	5.5-6.5	-	5.5-6.5
Zr	-	12.5-14	5.0-7.0
Nb	6.50-7.50	12.5-14	-
Mo	-	-	10.0-13.0
Ti	86.911-84,911	74.911-71.911	77.8-7.,6

Fonte: ASTM, 2000.

As propriedades mecânicas destas ligas, mostradas na tabela 6, fazem delas amplamente utilizadas em implantes dentários e ortopédicos.

Tabela 6- Propriedades mecânicas das ligas Ti8Al7Nb, Ti13Nb13Zr e Ti12Mo6Zr2Fe.

Ligas	Tratamento térmico	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Elongação (%)	Redução de área (%)
<b>Ti8Al7Nb forjada (F1295)</b>		800	900	10	25
<b>Ti13Nb13Zr forjada (F1713)</b>	envelhecida	725	860	8	15
	recozida	345	550	15	30
	não recozida	345	550	8	15
<b>Ti12Mo6Zr2Fe forjada (F1813)</b>		897	931.5	12	30

Fonte: ASTM, 2000.

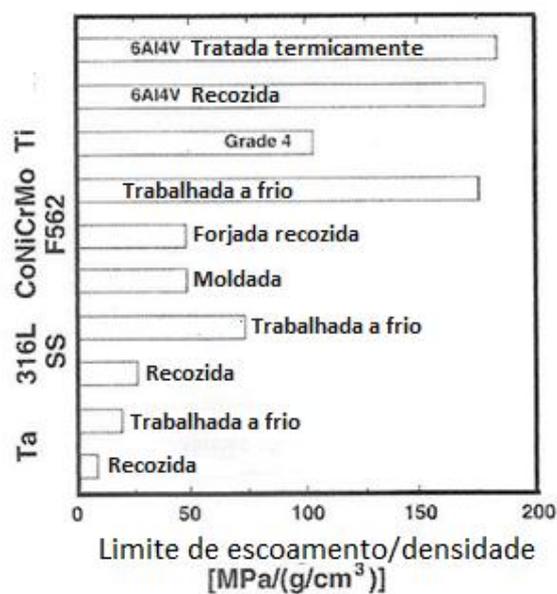
Os valores de limite de escoamento e de resistência da ligas de Ti são similares aos do aço inoxidável 316 e das ligas de Cobalto (tabela 7). Quando comparado o valor da relação resistência/densidade, o Ti não é batido por nenhum outro metal para implante (figura 3). Não obstante, ele possui baixa resistência ao cisalhamento, fazendo-o menos desejável para uso como arames em ossos, e aplicações semelhantes. Ele também tende a esfolar ou agarrar quando desliza sobre si mesmo ou outro metal. (OREFICE, 2012).

Tabela 7– Propriedades comparativas entre metais.

Material	ASTM	Tratamento térmico	Módulo de elasticidade (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Aplicações
<b>Aço inoxidável</b>	F745	Recozido	190	220	480	Implante cirúrgico
	F55-56	Recozido	190	331	586	Parafuso de osso
	F138-139	Trabalhado a frio	190	792	930	Fixação de fratura
		Forjado a frio	190	1200	1351	
<b>Liga CoCr</b>	F75	Moldado/Recozido	210	450-517	655-890	Rolamento do joelho
	F799	Pressão isostática a quente	250	840	1300	Implante de quadril
	F90	Forjado a quente	210	900-1200	1400-1600	Implante de quadril
	F562	Recozido	210	450-650	950-1200	Implante ortopédico
		Trabalhado a frio	210	1600	1900	Fixação de fratura
		Forjado a quente	232	965-1000	1200	Disco intervertebral
		Trabalhado a frio, envelhecido	232	1500	1795	Implante ortopédico
<b>Ligas de Titânio</b>	F136	Forjado recozido	116	896	965	Implante dentário
	F67	Forjado, tratado	116	1034	1103	Haste de quadril
		Trabalhado a frio	110	485	760	Implante dentário

Fonte: PARK, 2010.

**Figura 3- Gráfico comparativo do limite de escoamento/densidade entre ligas de titânio, Tântalo, ligas CoNiCrMo, aço inoxidável 316L.**

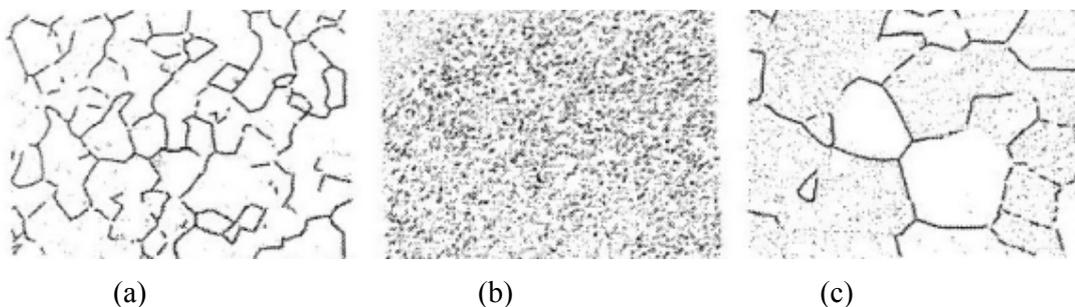


Fonte: PARK, 2010.

### 2.1.3 Microestrutura

O titânio é um material alotrópico que apresenta duas estruturas cristalinas: alpha ( $\alpha$ -Ti) e beta ( $\beta$ -Ti). A figura 4 mostra a microestrutura da fase  $\alpha$  em (a) e da fase  $\beta$  em (c), a figura (b) é a liga Ti-6Al-4V, cuja estrutura cristalina característica é  $\alpha$ - $\beta$ . Observa-se nesta liga que a fase  $\beta$  possui grãos (em escuro) com tamanhos menores que a fase  $\alpha$  (em claro). A fase alpha tem estrutura cristalina de retículo hexagonal compacto (HC) e a beta tem um retículo cúbico de corpo centrado (CCC).

**Figura 4– Microestrutura das fases do titânio.**

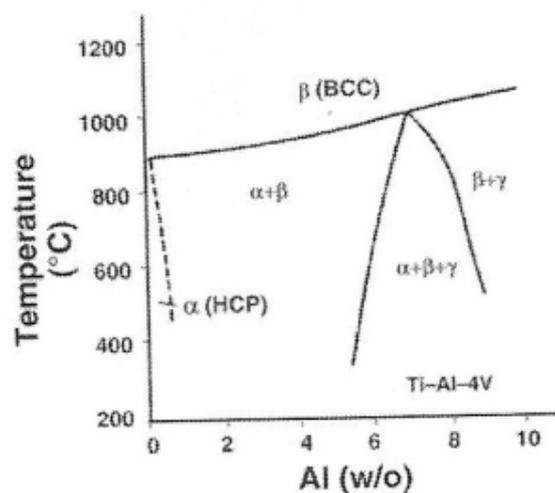


Fonte: PARK, 2010.

A transformação alotrópica dessas duas fases pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento de grão ou por meio de maclação gerada por tensões termoelásticas quando ocorre rápida variação de temperatura, gerando assim fases secundárias. Dentre estas fases as principais são  $\alpha'$  (hexagonal) e  $\alpha''$  (ortorrômbica) ambas denominadas de fases martensíticas, produzidas com aplicação de elevada taxas de resfriamento através de um mecanismo adifusional. A fase  $\omega$  é proveniente de um processo produzido por têmpera a partir da fase  $\beta$  ou mecanismo atérmico através da rejeição de soluto de  $\beta$  para  $\omega$ . (PINTO, 2005).

No titânio puro, à temperatura ambiente, está presente a fase alfa. A temperatura de transformação da fase  $\beta$  para  $\alpha$  é em torno de 882°C, como mostrada no diagrama de transformação de fase da figura 5.

**Figura 5– Diagrama de fase de ligas do Titânio.**



Fonte: PARK, 2010.

Segundo Pinto (2005), no diagrama de equilíbrio os domínios das duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  são divididos pela linha  $\beta$ -transus, a qual é de grande importância para ligas de titânio, isto porque, seu deslocamento é determinado pela adição de elementos de liga, estabilizando a fase favorecida através da presença dos elementos em questão. As principais propriedades das classes de ligas de titânio, de acordo com a fase predominante, são:

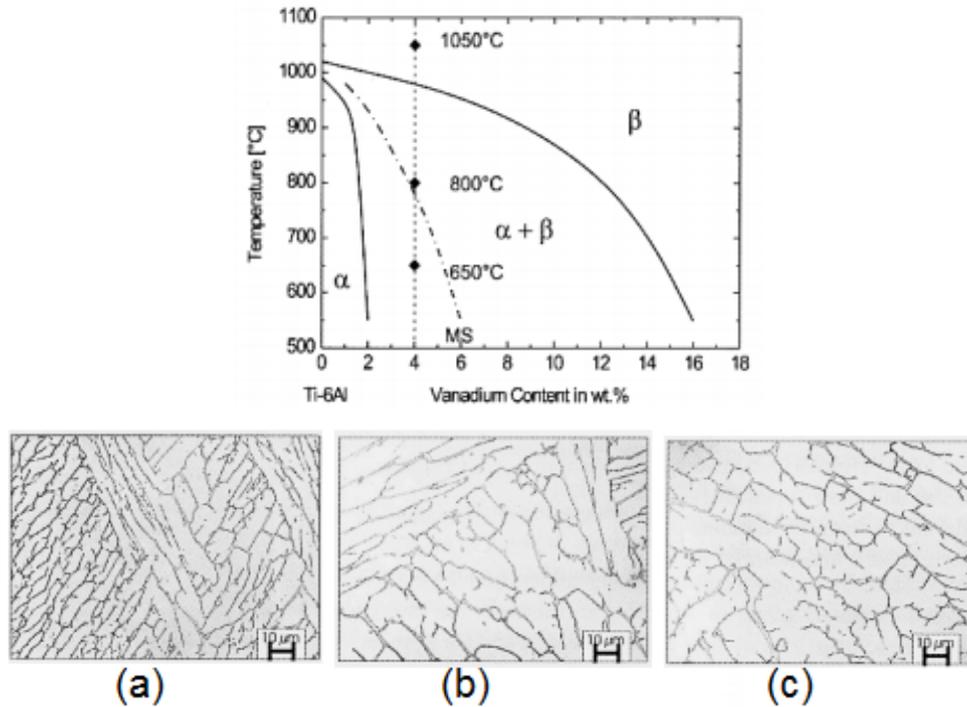
- a) Ligas alfa: apresentam  $\beta$ -transus acima de 800°C, não permitindo a alteração da microestrutura com tratamentos térmicos. Pode-se obter o endurecimento dessas ligas por controle do tamanho de grão através de trabalho a frio seguido de recozimento. A invariabilidade microestrutural favorece a soldabilidade, pois não

possibilita segregação de elementos de liga na zona de fusão, onde as temperaturas são superiores à  $\beta$ -transus. (LONG, 1998). Possuem ainda, boa ductilidade, resistência mecânica média, ótima resistência à fluência em altas temperaturas, resistentes à oxidação, e mantêm suas propriedades em temperatura criogênicas. Apresentam pouca forjabilidade. (OREFICE, 2012).

- b) Ligas beta: geralmente são soldáveis e aceitam tratamentos térmicos. Aplicáveis em chapas e molas. As principais vantagens são a maior capacidade de trabalho a frio comparada às ligas  $\alpha$ - $\beta$ , e maior capacidade de endurecimento, mesmo em peças espessas. As desvantagens são: maior densidade e menor resistência à fluência. (BOYER, 1994). Park (2010) afirma ainda que, a estrutura beta é mais resistente mecanicamente que a  $\alpha$ - $\beta$ . Ao se realizar a precipitação da fase  $\beta$  por tratamento térmico na temperatura de solução sólida e subsequente têmpera, seguido por envelhecimento numa temperatura mais baixa, o ciclo de envelhecimento causa a precipitação de algumas partículas finas de fase  $\beta$  à partir do metaestável  $\beta$ , formando uma estrutura que é mais forte que a estrutura  $\alpha$ - $\beta$  revenida.
- c) Ligas alpha-beta: possuem resistência mecânica alta, utilizadas para conformação a quente, são tratáveis termicamente e soldáveis. Segundo Rhodes (1986), ligas contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores como o Ni, V, Fe, Mo, Cr e Ta permitem alteração da microestrutura por meio de tratamentos termomecânicos pois possuem temperaturas de transição alotrópicas relativamente baixas o que possibilita retenção de fase  $\beta$ , em temperatura ambiente e a manipulação da mesma.

De acordo com Ratner (1996), a microestrutura do material é afetada pela temperatura de recozimento, taxa de resfriamento e conformação mecânica. Para a liga Ti-6Al-4V, a estrutura  $\alpha$ - $\beta$  equiaxial é resultante do resfriamento lento em forno. A figura 6 mostra as diferentes microestruturas formadas para o resfriamento lento à partir das temperaturas de recozimento: (a) 1050°C, (b) 800°C, (c) 650°C. Observa-se na temperatura maior, a formação da estrutura característica de Widmanstätten: a fase alpha precipita em placas ou agulhas com orientação cristalográfica específica em uma matriz de grãos  $\beta$ . À medida que a temperatura diminui, a proporção da fase  $\alpha$  aumenta.

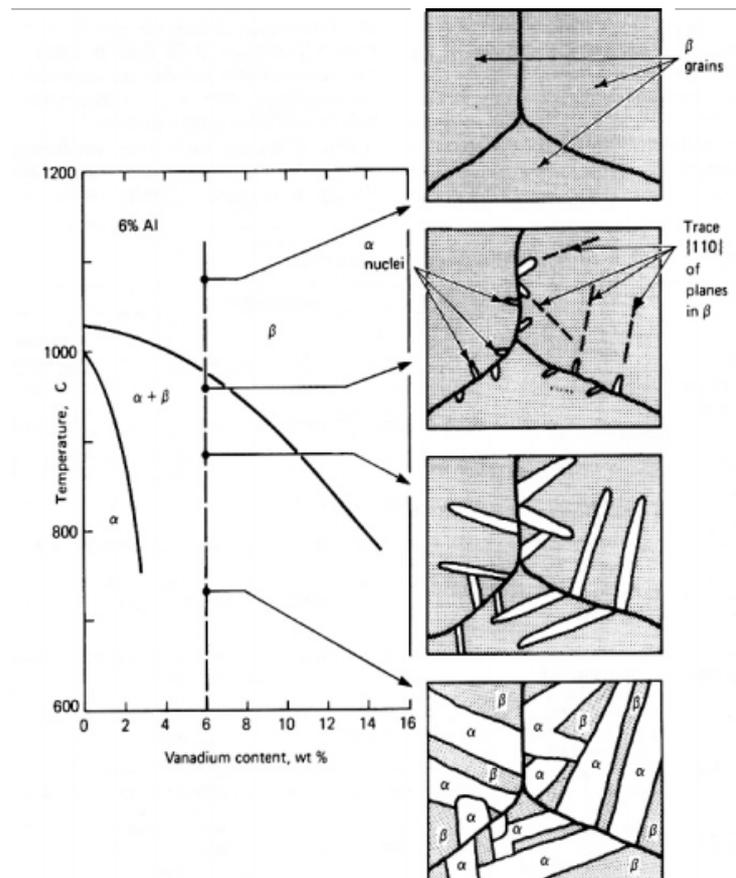
**Figura 6- Diagrama de transformação de fase com as microestruturas no resfriamento lento.**



Fonte: RATNER, 1996.

A estrutura de Widmanstätten é formada com o resfriamento lento da liga Ti-6Al-4V à partir do campo de fase  $\beta$ . A figura 7 mostra a sequência de crescimento dos grãos desta liga. Nela, observa-se que a fase  $\alpha$  se nucleia e cresce à partir dos contornos de grãos da fase  $\beta$ , até que toda a estrutura seja formada por placas de  $\alpha$  separadas pela fase  $\beta$ .

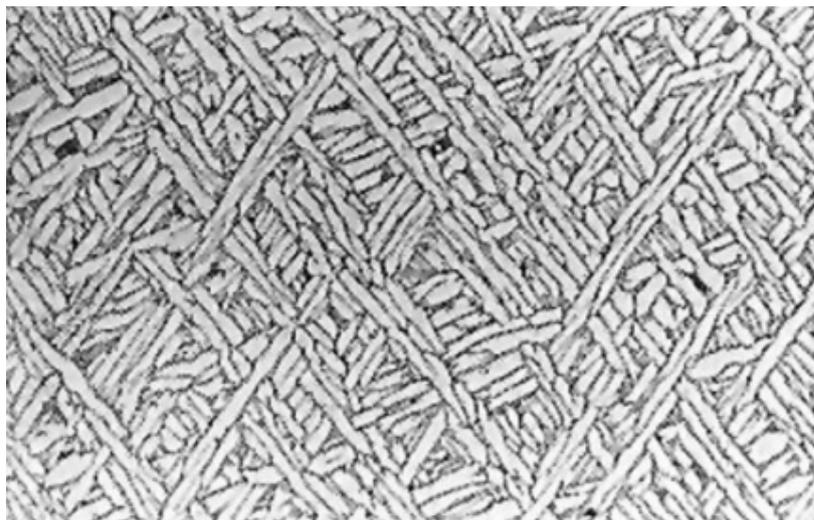
Figura 7- Mecanismo de formação da estrutura de Widmanstätten



Fonte: RANTER, 1996.

Ainda sobre a liga Ti-6Al-4V, Ratner (1996) diz que, a partir de 1050°C, a estrutura com matriz  $\beta$  e fase  $\alpha$  martensítica é formada com resfriamento rápido em água (figura 9a). A microestrutura formada, no resfriamento rápido acima da temperatura de  $\beta$ -transus, então, é conhecida como 'basket wave'. A figura 8 mostra a estrutura de basket wave, sendo a fase alpha os grãos claros e no contorno escuro a fase beta. Esta estrutura possui boa tenacidade, porém baixa resistência à fadiga e à tração.

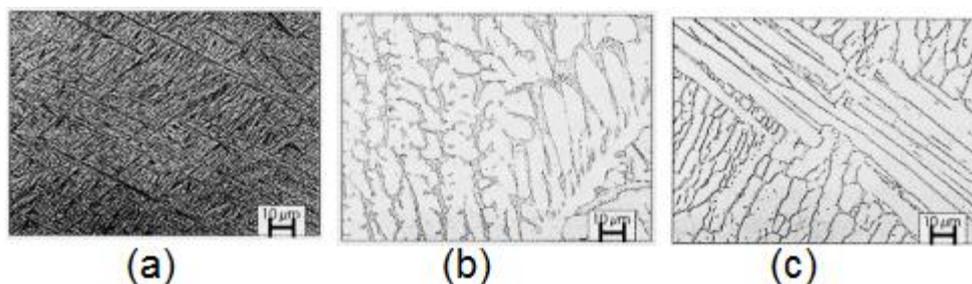
**Figura 8- Estrutura de basket wave para a liga Ti-6Al-4V.**



Fonte: RANTER, 1996.

Resfriando-se rapidamente a liga, porém partindo de 800°C, promove-se uma matriz de  $\beta$  com a fase  $\alpha'$  dispersada e à 650°C forma-se  $\alpha$  de Widmanstätten com matriz  $\beta$ . A figura 9 a seguir mostra as microestruturas formadas no resfriamento rápido a partir das temperaturas de recozimento: (a) 1050°C, (b) 800°C, (c) 650°C.

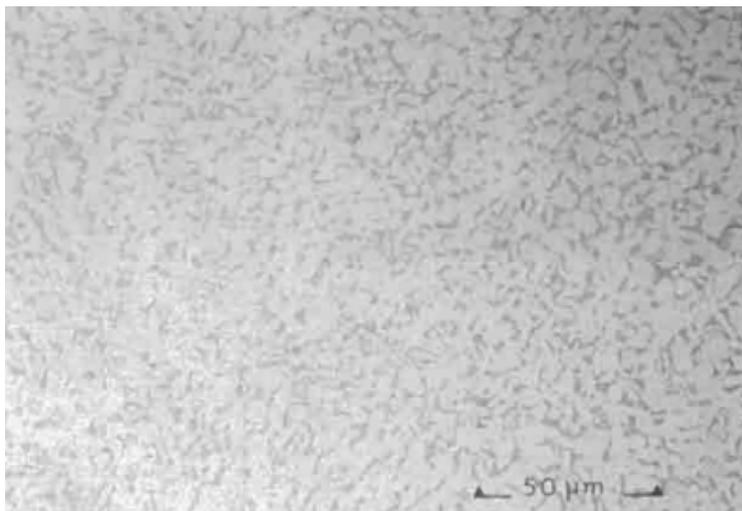
**Figura 9- Microestruturas formadas no resfriamento rápido.**



Fonte: RATNER, 1996.

Segundo Ratner (1996), para a liga de Ti-6Al-4V F136, o mais comum é aquecer e trabalhar em uma faixa de temperatura próxima, mas não acima, da  $\beta$ -transus e então resfriar rapidamente para dar uma microestrutura de finos grãos alpha com partículas beta isoladas nos contornos de grãos alpha, como visto nas figuras 9b e 9c. A figura 10 também mostra esta microestrutura resultante, com a fase alpha em claro e a fase beta nos grãos escuros.

**Figura 10- Microestrutura da liga F136 aquecidas abaixo de 1000° e resfriadas em água.**



Fonte: RATNER, 1996.

#### *2.1.3.1 Efeito dos elementos de liga*

A adição de elementos de liga ao titânio altera a temperatura de transformação de fase, a quantidade de cada fase e estabilizam preferencialmente uma fase em relação à outra.

Os elementos que elevam o limiar de transformação são chamados de alfa estabilizadores, pois estendem o domínio da fase alfa no diagrama binário de fases. Os elementos que diminuem a temperatura de transformação para valores menores que 882°C são considerados elementos beta estabilizadores. (PINTO, 2005). O alumínio e o vanádio, presentes na liga Ti-6Al-4V, são exemplos de dois elementos que alteram as propriedades do titânio:

- a) o alumínio (Al) tende a estabilizar a fase  $\alpha$ , aumentando a temperatura de transformação de fase;
- b) o vanádio (V) estabiliza a fase  $\beta$ , abaixando a temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$ .

O efeito de estabilização promovido por grande quantidade de alumínio na liga aumenta a resistência mecânica e a resistência à oxidação em altas temperaturas (300-600°C). Esse tipo de liga não pode ser tratada termicamente para aumentar a dureza, pois possui apenas uma fase presente. Portanto é possível aumentar a dureza dessa liga apenas pelo processo de endurecimento por precipitação, levando à precipitação de outras fases mais duras na estrutura. (ORIFICE, 2012).

Segundo Park (2010), a adição controlada de estabilizadores de fase  $\beta$  faz com que a alta resistência desta fase persista após abaixamento de temperatura inferior à  $882^{\circ}\text{C}$ . A alta porcentagem de estabilizadores  $\beta$  (13% $m$  da liga Ti-13V11Cr3Al) resulta numa microestrutura substancialmente  $\beta$ , a qual pode ter sua resistência aumentada por tratamento térmico.

#### **2.1.4 Reações biológicas**

A resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes que determinam a biocompatibilidade de biomateriais metálicos. A elevada resistência à corrosão dos materiais metálicos é atribuída a um filme passivo nas suas superfícies. No entanto, a película passivada sobre estes metais pode ser continuamente danificada por desgaste quando estes materiais são utilizados como placas de osso e parafusos, articulações artificiais ou restaurações dentárias. O desgaste em biomateriais metálicos pode gerar detritos e acelerar a liberação de íons metálicos. (OSHIDA, 2007).

Está bem documentado que algumas metais são conhecidos por produzir respostas inflamatórias (por exemplo, Cr, Co, Cu, Ni, Pd, Ti, Zr, e as suas ligas a base) *in vitro* e reações alérgicas (por exemplo, Cr, Co, Ni, Ti e NiTi) *in vivo*. Vários estudos destacam que os elementos podem se difundir a partir de aparelhos e se acumulam nos tecidos. Foi relatado que o Al da Ti-6Al-4V pode provocar doença neurológica grave, por exemplo, o mal de Alzheimer e doença metabólica do osso, como, osteomalacia. (OSHIDA, 2007).

Zaffe et al. (2004) estudaram o Ti comercialmente puro aplicado em placas, e a liga Ti-6Al-4V usada em parafusos. Eles analisaram os tecidos circundantes para avaliar a liberação e acúmulo de íons. Foi verificado que houve acúmulo de Al nos tecidos moles, mas não de Ti, e que, uma acumulação peculiar de Al na lamela densa de tecido ósseo recém-formado foi registada, indicando que as perturbações biológicas podem ser relacionadas com a liberação de Al dos biomateriais testados.

Além dos vários estudos que apontam a toxicidade neurológica do Al da liga Ti-6Al-4V, em relação ao vanádio, pesquisas verificam que, seu óxido, que é termodinamicamente instável, podendo causar problemas respiratórios. Por isso, é proposto a substituição do V por nióbio (Nb), resultando na liga Ti-6Al-7Nb. Esta nova liga esta normatizada desde 1992. No caso do Al, é proposto sua substituição por zircônio (Zr), formando a liga Ti-13Zr-13Nb. (OREFICE, 2012).

Maurer et al. (1994) investigaram a captação celular de titânio e do vanádio. Foi descoberto que, o titânio não apresentou toxicidade para as células, mas o vanádio promoveu toxicidade em níveis superiores a 10 µg/ml. A percentagem de associação celular do titânio demonstrou ser cerca de 10 vezes maior do que o vanádio. Também foi mencionado que a presença de vanádio não afeta a absorção celular de titânio, mas a presença de titânio diminuiu a associação de vanádio pelas células.

A sensibilidade do metal é considerada um fator muito importante na biocompatibilidade geral dos implantes. Apesar do titânio não mostrar sensibilidade, outros metais, tais como o níquel do aço inoxidável, ou outras ligas de alto teor de níquel, cobalto e de ligas à base de cobalto, têm mostrado ser sensibilizadores da pele e gerarem dermatite, podendo ainda, levaram à uma resposta alérgica após a implantação. O Ti é considerado como um produto não sensibilizante ou metal menos sensibilizante, e a aplicação de materiais de Ti aumenta rapidamente em uma variedade de produtos tais como relógios de pulso, e materiais odontológicos e médicos. No entanto, existem alguns relatórios da dermatite de contato devido a Ti. A alergia ao titânio é pouco reconhecida na medicina tradicional, no entanto, foi relatado que 1 em cada 10 pessoas pode ser afetada por ela. Para os que sofrem com alergia de titânio, os sintomas podem variar de erupções cutâneas ou simples dor muscular e fadiga. (OSHIDA, 2007).

Existem diversas pesquisas para avaliar a biocompatibilidade do titânio. Eisenbarth et al. (2004) estudaram a biocompatibilidade de elementos de liga  $\beta$ -Ti, a fim de estimar a sua aptidão para componentes de biomateriais, com Ti comercialmente puro (grau 2) e aço inoxidável 316L, como materiais de referência. Foi relatada a seguinte ordem decrescente de biocompatibilidade: nióbio (como um elemento de estabilização da fase  $\beta$ ) → tântalo (como um elemento de estabilização da fase  $\beta$ ) → titânio → zircônio (como um elemento de estabilização da fase  $\alpha$ ) → alumínio (como um elemento de estabilização da fase  $\alpha$ ) → aço inoxidável com baixo teor de carbono 316L (contendo 18Cr-8Ni) → molibdênio.

Uma variável importante para o papel de remodelação óssea é a diferença no módulo de elasticidade entre o osso e a sua substituição. Normalmente, quanto maior a diferença, mais rapidamente as mudanças ocorrem no osso. O Ti é particularmente bom devido ao seu menor módulo de elasticidade. No entanto, esta afirmação não é sempre verdadeira, pois o ambiente mecânico pode variar. Oshida (2007) relata que um implante removido de um paciente após falha clínica foi examinado usando microscopia varredura eletrônica (MEV). Na superfície da amostra recebida foi encontrado principalmente  $\text{TiO}_2$ , com contaminações de  $\text{H}_2\text{O/OH}$ , e

também de cálcio e de nitrogênio, que se mantiveram após a autoclavagem. A amostra clínica estava parcialmente fibrosada, com evidências de calcificação.

## **2.2 Metalurgia do titânio**

### **2.2.1 Processamento**

#### **2.2.1.1 Fundição**

Na natureza o titânio é encontrado principalmente nas formas óxidas: rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Basicamente, o processamento do titânio se resume em superaquecer estes óxidos na presença de carbono e cloro, formando o  $\text{TiCl}_4$ , que é fundido em cloro, depois refundido em forno de arco elétrico, com cadinho de cobre e eletrodos de wolfrânio e tungstênio, em uma câmara que promove vácuo e depois injeta argônio. Ao final do processo são obtidos os lingotes de titânio. (OREFICE, 2012).

Entretanto, atualmente, existem cerca de 10 diferentes sistemas disponíveis para a fundição de titânio. As várias execuções do processo de refusão em arco à vácuo são usados para homogeneizar as composições químicas e, além disso, para tentar superar dois tipos de defeitos de fusão - duras inclusões  $\alpha''$  e inclusões de alta densidade - que são uma preocupação com a qualidade principal na produção de ligas de titânio de alto desempenho. Estes defeitos, quando presentes na sub-superfície sem serem detectados, poderiam promover a falha por fadiga prematura em componentes rotativos, encurtar o ciclo de vida de um componente, e o desempenho do produto, comprometendo sua segurança. (OSHIDA, 2007).

Na etapa de fundição deste metal são necessários cuidados, pois o Ti é muito reativo em altas temperaturas e queima rapidamente na presença de oxigênio. Portanto, isso requer uma atmosfera inerte para processamento do metal em alta temperatura ou fundição à vácuo. O oxigênio libertado do óxido se difunde para a superfície da peça de fundição de modo a formar uma camada endurecida (cerca de  $200\mu\text{m}$  de espessura), fragilizando o metal. Como resultado disso, nenhum trabalho a quente ou forjamento deve ser realizado acima de  $925^\circ\text{C}$ . (OREFICE, 2012).

Oshida (2007) afirma que, cuidados especiais devem ser sempre tomados para controlar outros defeitos de fundição com titânio. Os defeitos incluem cavidades de contração, orifícios, ou espaços vazios.

### 2.2.1.2 Usinagem

Ligas de titânio têm propriedades únicas de usinagem. Embora as forças de corte sejam apenas ligeiramente mais elevadas do que em ligas de usinagem comuns, existem outras características que tornam estas ligas mais difíceis de serem usinadas do que os aços, tendo uma dureza equivalente. A condutividade térmica de uma liga de titânio (21,9 W/(mK)) é de cerca um quarto da dos aços (80,4 W/(mK)). A combinação de uma pequena área de contato e baixa condutividade térmica gera temperaturas de corte muito altas. Em uma velocidade de corte de 100 pés/min, a temperatura desenvolvida na ponta de uma ferramenta de carboneto quando cortando um aço é 537°C, enquanto que, na liga de titânio, a temperatura pode atingir os 704°C. Assim, as velocidades de corte em ligas de titânio devem ser pequenas, a fim de manter uma temperatura da ferramenta abaixo da que resulta em vida útil curta (ZLATIN, 1973). Além disso, Orefice et al (2012) dizem que o Ti tende a esfoliar ou se aderir às ferramentas de corte. Para minimizar esse efeito, a usinagem eletroquímica é um meio alternativo.

A usinagem eletroquímica tem sido utilizada na indústria há mais de 40 anos como um meio de usinagem para metais duros com impulsos elétricos usados para cortar metais passivamente e com precisão em diversos tamanhos e formas. É um processo de menor pressão, que não transmite calor para a liga. (OSHIDA, 2007).

O procedimento consiste em uma passagem de corrente através de um eletrodo, que produz uma queima de minúsculas partículas. Um eletrodo de grafite ou cobre atua como uma ferramenta que invade o pedaço de metal de base e corrói a forma negativa na forma do eletrodo. O processo é acompanhado por faíscas geradas entre o eletrodo e a peça. As faíscas derreterem a liga aquecendo-a entre 3000 e 5000°C (WEBER, 1993). Segundo Oshida (2007), as faíscas removem pequenas quantidades de substrato de metal dentro de microssegundos. O processo inteiro acontece em um banho de líquido dielétrico que impede a queima da liga. As vantagens desta técnica são: (1) é possível trabalhar sem pressão, (2) o calor não é conduzido para o objeto a ser tratado, de modo que as partes da prótese que já foram finalizadas com porcelana ou resina acrílica não serão danificadas, (3) todas as partes podem ser absolutamente paralelas, (4) gera muito pouca rugosidade da superfície, e (5) remove quaisquer dificuldades com qualquer tipo de material.

### *2.2.1.3 Forjamento isotérmico*

Forjamento isotérmico difere de forjamento convencional em que a temperatura de trabalho da peça é mantida constante durante o forjamento por aquecimento dos moldes. Este é um método comum de produção de artigos de liga de titânio. Sequências de forja e posterior tratamento térmico, como o tratamento pós-forjamento de calor, podem ser utilizadas para controlar a microestrutura e propriedades resultantes do produto. A chave para o forjamento e tratamento térmico de sucesso é a temperatura de transição beta (882°C). Quanto maior a temperatura de processamento na região  $\alpha$ - $\beta$ , mais beta está disponível para transformar no resfriamento. O tratamento térmico de solução oferece uma chance de modificar a microestrutura forjada, enquanto que o ciclo transforma as estruturas betas para uma dispersão ótima. (OSHIDA, 1986).

### *2.2.2 Tratamento térmico*

Para reduzir as tensões residuais (principalmente as tensões residuais de tração) que foram criadas durante a fabricação, materiais de titânio são tratados termicamente para o alívio de tensões. Para melhorar as propriedades mecânicas (ductilidade), usinabilidade e de estabilidade estrutural, os produtos de titânio também são tratados termicamente com o recozimento. Para aumentar a resistência mecânica, o titânio é temperado ou tratado termicamente por envelhecimento. Ligas alfas de titânio podem ter estresse aliviado e serem recozidas, porém, o aumento da resistência não pode ser conseguido nestas ligas por qualquer tipo de tratamento térmico. (OSHIDA, 2007). De acordo com Orefice (2012), para se elevar a resistência mecânica da liga de titânio alfa é feito o tratamento térmico pelo mecanismo de endurecimento por precipitação da estrutura. A fase beta, por sua vez, possui o problema de ser metaestável e decompor-se em temperaturas elevadas, sendo esta uma restrição no seu tratamento térmico.

## **2.3 Oxidação**

### **2.3.1 Formação de óxido titânio**

Segundo Kasemo (1983), o titânio é um metal altamente reativo e, quando exposto à atmosfera, consegue reagir dentro de microssegundos para formar uma camada de óxido. O Ti

possui forte afinidade química ao oxigênio, que facilmente produz um filme de óxido de forma compacta, garantindo elevada resistência à corrosão deste metal. Entretanto, este óxido é solúvel em meios onde podem estar presentes os ácidos: hidrofluóricos, ou clorídrico, ou sulfúrico, ou oxálico, ou acético.

É também bastante impenetrável por oxigênio (uma vez que o diâmetro atômico do Ti é 0,29nm, e a camada de proteção primária é de cerca de 5-20 átomos de espessura) (OSHIDA, 2007).

Oshida (2007) diz que, a exata composição e estrutura da película de revestimento passivo de titânio e suas ligas é controversa. Este é o caso, não apenas para a camada "natural" formada a partir do ar (depende de parâmetros como a composição do metal e meio circundante, a temperatura máxima atingida durante o funcionamento do metal, a superfície, acabamento, etc.), mas também, para filmes formados durante a exposição a várias soluções, bem como aqueles que são formados anodicamente.

Quando titânio é exposto à atmosfera por ações de corte, como, torneamento, fresagem, ou serramento, uma camada de óxido começa a se formar dentro de nanossegundos. Depois de apenas 1s, um óxido de superfície (com 2-7 nm de espessura) é formado e a camada final pode chegar a ter espessura superior a 100 Å. A oxidação ao ar, em temperatura ambiente, produz monóxido de titânio (TiO) com pequenas quantidades de óxido de titânio, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. (OSHIDA, 2007).

O óxido de superfície também é formado durante procedimentos de preparação do implante. Além da etapa da usinagem, onde metal puro é exposto ao ar e rapidamente oxidado, as operações de limpeza e esterilização em autoclave modificam e aumentam as películas de óxido. Como a biocompatibilidade dos implantes de titânio está associada com a superfície de óxido de titânio e não com o metal titânio, é desejável obter um filme de óxido que é reprodutível em relação à composição química, estrutura e espessura. Por isso, é importante que as diversas fases de preparação de implantes sejam realizados sob condições cuidadosamente controladas. Mesmo pequenas mudanças nos procedimentos de preparação podem conduzir alterações significativas da superfície do implante (LAUSMA, 1985).

### *2.3.1.1 Passivação*

Filmes passivos podem ser formados por tratamento superficial do implante de titânio por via química ou eletroquímica (ou anódica). Ligas de titânio, por exemplo, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, assim como o titânio comercialmente puro, podem ser tratados quimicamente com

fluoreto de hidrogênio e ácido nítrico para a formação do filme de óxido. Neste caso, três tipos de óxidos são identificados na oxidação do Ti Cp:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ . Para as ligas, além de  $\text{TiO}_2$ , são formados os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e ainda óxidos de vanádio, tais como  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Verificou-se também a dissolução seletiva da fase  $\alpha$  e o enriquecimento da fase  $\beta$ . (SITTIG, 1999). Apesar de o titânio dever a sua alta resistência à corrosão à presença de uma camada de óxido extremamente fina, quando esta película é interrompida mecanicamente, o metal do substrato reage rapidamente com o ambiente para formar outra camada de óxido. (OSHIDA, 2007).

### 2.3.2 Caracterização e estrutura cristalina do $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  possui três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookita. O tipo de  $\text{TiO}_2$  anatase é um sistema cristalino tetragonal com  $a_0 = 3,78\text{\AA}$  e  $c_0 = 9,50\text{\AA}$ ; o tipo  $\text{TiO}_2$  rutilo é também uma estrutura tetragonal, mas com as constantes de rede bastante diferentes daquelas do tipo anatase (isto é,  $a_0 = 4,58\text{\AA}$  e  $c_0 = 2,98\text{\AA}$ ). O terceiro tipo é do tipo brookita e tem uma estrutura cristalina ortorrômbica com  $a_0 = 9,17\text{\AA}$ ,  $b_0 = 5,43\text{\AA}$  e  $c_0 = 5,13\text{\AA}$ . Entre estes óxidos, rutilo é conhecido por ser a fase mais estável (TANG, 1994).

Estudos sobre a caracterização por XPS e MEV de óxidos formados termica e eletroquimicamente na liga Ti-6Al-4V, mostram que as camadas de óxidos na liga são predominantemente de  $\text{TiO}_2$ . Mas possuem concentração considerável dos elementos de liga incluídos no óxido. Observa-se Al, mas não V, no exterior das camadas atômicas de óxido. Tanto Al e V estão presentes em relativamente alta concentração atômica ( $\text{Al/Ti} \sim 0,17$  e  $\text{V/Ti} \sim 0,07$ ) dentro de óxidos anódicos. A concentração de V varia lateralmente ao longo da superfície, o que reflete a variação da sua concentração no metal devido às duas fases desta liga (ASK, 1989).

### 2.3.3 Osseointegração

Pesquisas mostram que, uma peça de titânio implantada no corpo humano sofre mudanças na composição da sua superfície. Todos estes estudos indicam que, o óxido de titânio sobre a superfície reage com íons minerais, água e outros constituintes de fluidos biológicos, e que, essas reações, por sua vez, podem causar uma remodelação da superfície. (HANAWA, 1991).

O crescimento e absorção ocorrem mesmo que uma camada adsorvida de proteína esteja presente no óxido, o que indica que os íons minerais passam através da proteína adsorvida. Liedberg et al. (1984), utilizando-se de técnicas de espectroscopia de absorção de reflexão no infravermelho, mostrou que os íons fosfato são absorvidos pela superfície do titânio após a adsorção da proteína. Usando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), Hanawa (1991) mostrou que os óxidos de titânio da liga Ti-6Al-4V transformam-se em fosfatos complexos de titânio e de cálcio contendo grupos hidroxila, que se ligam em água de imersão em saliva artificial (pH 5,2).

O implante de titânio em tecidos duros fica em contato quase direto com o tecido ósseo, separados apenas por uma camada de tecido não calcificada extremamente fina, livre de células. Healy (1992) realizou análise de microscopia eletrônica de transmissão nesta interface, que revelou uma hierarquia, consistindo de uma camada de espessura de 20-40 nm de proteoglicanos dentro de 4 nm de óxido de titânio, seguida por feixes de colágeno de espessura de 100 nm e, ainda, depósitos de Ca dentro de 5 nm da superfície. Para alcançar a interface de estado estacionário descrito, tanto os óxidos de titânio, quanto o tecido adjacente, devem passar por várias reações.

As várias reações de remodelação e ligações da interface entre a prótese e o tecido, configuram a osseointegração. Segundo Orefice (2012), a estrutura da superfície da camada de óxido de titânio possui uma propensão natural à adesão e integração na superfície do osso. A osseointegração na interface entre o implante e o osso permite excelente fixação dos sistemas de titânio usados nos implantes dentais e ortopédicos. Além disso, o seu baixo módulo de elasticidade (110 GPa, cerca de metade do valor para o aço inoxidável e ligas de cobalto-cromo) reduz as complicações com deformação elástica que podem ocorrer com as ligas de cobalto-cromo e aço inoxidável.

As propriedades do óxido, tais como a estequiometria, densidade, a estrutura cristalina e a orientação, os defeitos de superfície, e as impurezas, são fatores que os pesquisadores consideram afetar o desempenho biológico do implante, ou seja, a eficácia da osseointegração. (OSHIDA, 2007).

## 2.4 Aplicações do titânio como biomaterial

### 2.4.1 *Implantes dentários*

O primeiro desenvolvimento na área de implantodontia é atribuído ao Dr. Per Ingvar Branemark, sueco, no qual seu laboratório descobriu acidentalmente a propriedade de osseointegração do titânio em 1952. Após sua descoberta inicial, a equipe do pesquisador Branemark conduziu, por mais de uma década, sua pesquisa, até então sem precedentes, na biocompatibilidade do titânio em modelos animais. Devido à acessibilidade à cavidade bucal, Branemark decidiu focar suas pesquisas em aplicações dentais do que em ortopédicas, e em 1965 ele implantou o seu primeiro conjunto de implantes dentários de titânio: foram quatro implantes na mandíbula de um homem de 34 anos com deformações na mandíbula e no queixo. Todos os componentes, incluindo o corpo do implante, o pilar e os parafusos eram feitos de titânio puro. Nos quinze anos seguintes à sua primeira cirurgia, Branemark e sua equipe continuaram inovando com a otimização do projeto. Ele propôs ainda, a realização do implante em duas etapas: a primeira consistia na colocação do implante no corpo e no tempo de espera para ocorrer a osseointegração, cerca de 3 a 6 meses, em seguida a próxima parte consistia no recebimento da prótese ou da placa. Desde então, Branemark abriu as portas para a implantodontia, e estima-se que 7 milhões de implantes dentários foram feitos com êxito. (PARK, 2010).

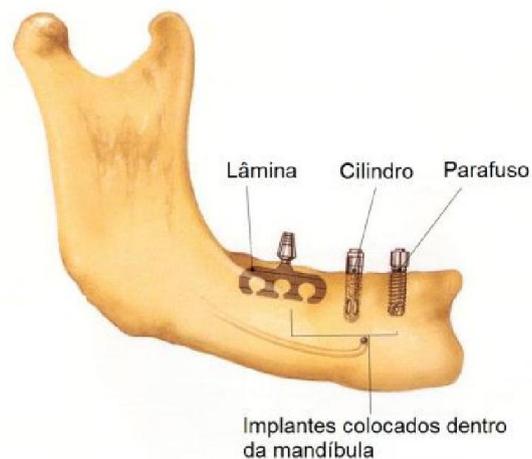
De acordo com Pruitt (2011), os implantes dentários são classificados em duas categorias: subperiosteal/transosteal e endósseo. O primeiro é para suportar dentaduras e o segundo para restaurar a função do dente com ou sem uma estrutura de apoio.

#### 2.4.1.1 *Implantes endósseos*

O implante endósseo ou endosteal é inserido no local onde falta o dente para restaurar sua função original. O implante ideal seria o dente em si, recolocado no mesmo encaixe do qual foi perdido. Em alguns casos, dentes que foram arrancados traumáticamente podem ser implantados de volta. No entanto, na maioria dos casos de perda de dentes, o dente ou sua estrutura de suporte são danificados. Dentes artificiais suportados pela gengiva do paciente são a solução parcial da perda de dente, porém eles apresentam os seguintes problemas: falta de estabilidade, estética pobre e reabsorção óssea da mandíbula. Dentes artificiais fixados na mandíbula representam uma tentativa para alcançar reposições mais naturais, são os

chamados implantes endósseos, ou simplesmente de implante dentário. (PRUITT, 2011). Existem muitos tipos diferentes de designs para os implantes endósseos, como apresentado na figura 11.

**Figura 11– Tipos de implante endósseo.**

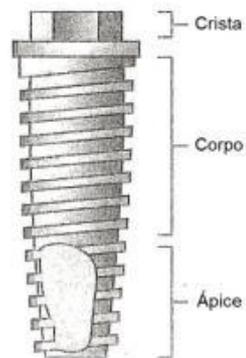


Fonte: PARK, 2010.

Os implantes do tipo parafuso são divididos em três partes: ápice, corpo e crista (figura 12). Segundo Pruitt (2011), o ápice é a região embutida mais profundamente no osso, o corpo é o segmento rosqueado e a crista é o pescoço do implante, necessário de pilar e para travá-lo, não deixando-o rotacionar.

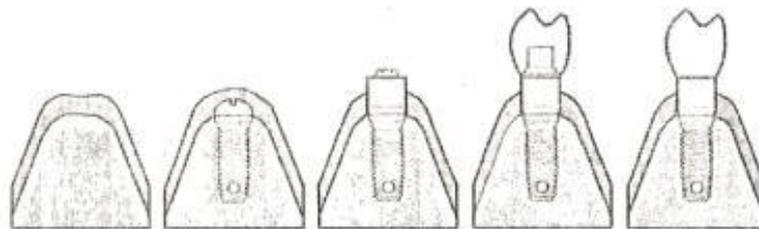
Apesar do trabalho elaborado e do design dos implantes, a taxa de sucesso desse sistema de implante não é maior que o de outros tipos de implantes no corpo humano. De todo modo, os implantes dentários são muito populares recentemente. A maioria deles imita os implantes em dois estágios feitos da liga Ti6Al4V desenvolvidos por Branemark, que são mostrados na figura 13. Neste tipo de implante é colocada primeiramente a raiz e deixada para curar por algumas semanas. Então é parafusada a porção de cima sobre a raiz. (PARK, 2010).

**Figura 12 - Partes do implante tipo parafuso de Branemark.**



Fonte: PARK, 2010.

**Figura 13– Técnica de colocação de implante com carga tardia.**



Fonte: PARK, 2010.

A trifase entre a gengiva, superfície do dente e ambiente é uma área muito crítica para a sobrevivência do implante. Isso é devido principalmente a facilidade de invasão de micro-organismo nessa junção. A superfície natural do dente possui uma afinidade por colágeno, o qual facilita o seu anexo ao epitélio da gengiva, vedando, assim, firmemente a raiz do dente. No entanto, se o paciente não consegue limpar a superfície do dente, esse anexo pode levar a adesão de placas que irão impedir a adesão do tecido gengival ao dente e além disso, irão abrir uma porta para a entrada de organismos estranhos no corpo humano. (PARK, 2010).

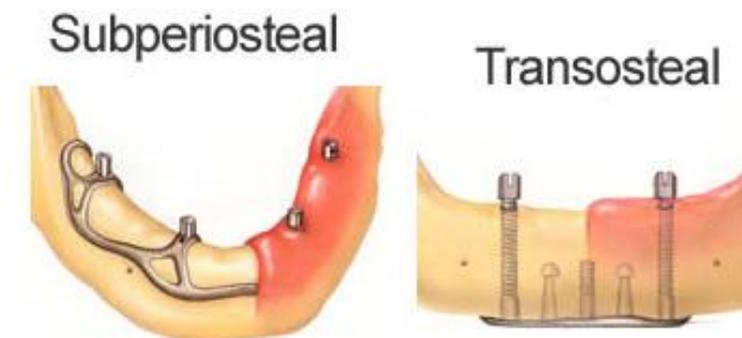
As taxas de sobreviventes dos implantes de lâmina-aberta e dos de Branemark variam em várias investigações devido aos fatores: técnicas cirúrgicas, seleção de pacientes, local, critérios de avaliação, entre outros.

Segundo Park (2010), a maior parte dos implantes de lâmina aberta endóssea são feitos de aço inoxidável, liga CoCrMo, Ti puro e da liga Ti-6Al-4V.

### 2.4.1.2 Implantes subperiosteal e transosteal

Este tipo de implante tem sido usado com sucesso para fornecer uma estrutura para pessoas desdentadas na crista alveolar. Os tipos são mostrados na figura 14.

**Figura 14– Tipos de implantes subperiosteal e transosteal, sendo que o primeiro pode ser implantado dentro da mandíbula ou anexado sobre ela.**



Fonte: PARK, 2010.

Embora funções similares possam ser duplicadas com o implante dental ósseo, os implantes periosteal e transosteal foram desenvolvidos para compensar a fragilidade da fina crista alveolar em muitos pacientes desdentados. A análise racional é fornecer melhor suporte para dentaduras ou similares. A osseointegração dentária bem sucedida pode fornecer a fundação para a ancoragem de estruturas dentárias. Infelizmente, esse tipo de implante está sujeito aos mesmos problemas que o implante de dentes individuais. (PARK, 2010).

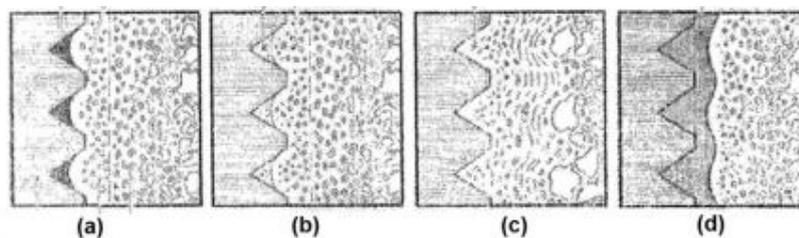
Os materiais usados para esses implantes são essencialmente metais, como aço inoxidável, ligas de CoCr e ligas de Titânio, devido à sua fabricação relativamente fácil. Alguns defendem o uso de metais cobertos com outros materiais inertes, como carbono ou algumas cerâmicas. É suspeitado que essas coberturas resultem em uma melhoria marginal, como em implantes dentais endósseos. (PARK, 2010).

### 2.4.1.3 Fixação de implantes dentários

Segundo Park (2010), implantes dentários dependem do conceito de direta justaposição com o osso, osseointegração na superfície do implante para distribuir a carga da mastigação. O exato mecanismo da osseointegração não é conhecido, embora existam algumas ideias, como a apresentada na figura 15. Ela mostra uma sequência de eventos da

osseointegração do parafuso no osso. Em (a) mostra a fixação do implante no tecido e o surgimento do hematoma confinado nas cavidades da rosca. O osso foi danificado mecanicamente para a colocação do implante. Em (b) os mecanismos de recuperação e regeneração transformam o hematoma em novo osso. Em (c), após a cura inicial do osso, ele fica em contato direto com o implante sem qualquer tecido intermediário. O tecido na zona de interface é remodelado em função das cargas aplicadas. Em (d) se a osseointegração falhar, será formado tecido conjuntivo fibroso em contato com o implante, podendo levar à sua falha.

**Figura 15– Mecanismos de osseointegração proposto por Branemark.**



Fonte: PARK, 2010.

A osseointegração pode falhar devido a algum trauma na preparação do osso para receber o implante, ou devido às infecções ou excessivo pré-carregamento durante a fase inicial de cura. Em adição, essa interface também pode ser destruída por um carregamento traumático. Mais ainda, o implante dentário é exposto à parte de fora do corpo, uma vez que, a coroa fica saliente na boca. Isso o faz um implante transcutâneo ou percutâneo, causando uma adicional carga de selagem para prevenir a invasão por organismos estranhos. (PARK, 2010).

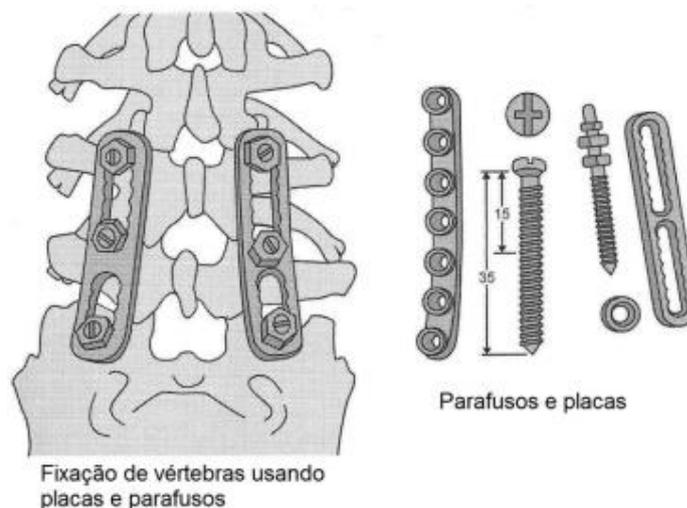
#### **2.4.2 Implantes para fixação de fraturas**

A principal função de um implante para fixação de fraturas é fornecer uma plataforma funcional para a cura do osso. Os implantes, nesse caso, alinham os ossos de modo que eles se curam na orientação adequada. Além disso, eles devem fornecer estabilidade mecânica para que todo o processo de cura ocorra. É importante que este tipo de implante transfira uma parte da carga ao osso para que o processo de recuperação seja ativado, por esta razão, é importante que o material do implante tenha as propriedades mecânicas mais próximas das do osso, como é o caso do titânio. Outras características desejáveis ao implante é que tenha resistência à tração, compressão, flexão e torção, além de resistência à fadiga, para resistir às cargas

cíclicas dos músculos e esqueleto. De igual importância é a resistência à corrosão. (PRUITT, 2011).

Os dispositivos para fixação de fraturas feitos de titânio mais comuns são pinos, placas, parafusos e hastes, como mostra a figura 16.

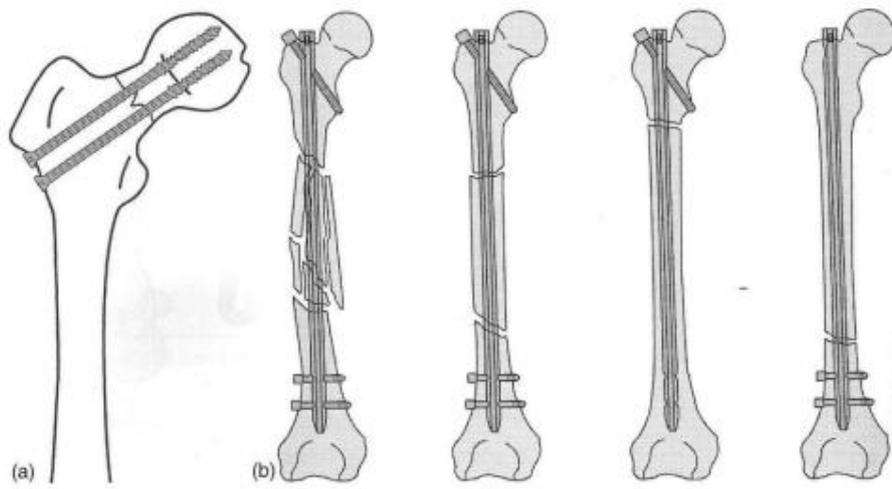
**Figura 16- Tipo de implantes para fixação de fraturas na coluna espinal.**



Fonte: PRUITT, 2011.

Pinos são usados para prender ou anexar fragmentos de ossos, e ainda, em fraturas que são muito pequenas para serem consertadas com parafusos. As placas servem como talas internas e são parafusadas em certa região, dependendo da natureza da fratura. Os parafusos são as peças mais usadas para fixação interna de fraturas e podem ser usados sozinhos, ou em combinação com algum outro implante de fixação. Existem, basicamente, dois tipos de design de parafusos. Parafusos corticais são projetados para ossos corticais compactos, enquanto os parafusos esponjosos são para ossos trabeculares. Estes possuem, tipicamente, grandes roscas e passos, além de grandes diferenças no diâmetro do eixo, em comparação com os parafusos corticais. Os parafusos esponjosos, portanto, oferecem mais área superficial para ligação com osso, que é essencial devido à sua aplicação em áreas onde o osso é mais mole. As hastes são largamente empregadas na reparação de ossos longos e costumam ser intramedulares pois, são inseridas através do centro de um longo eixo de osso (figura 17). Assim como os outros implantes, as hastes não são retiradas da fratura após completa cura do osso. (PRUITT, 2011).

**Figura 17- Implante intramedular do tipo haste.**

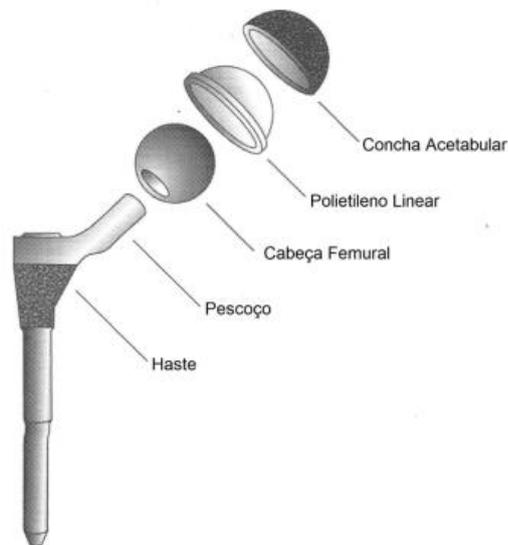


Fonte: PRUITT, 2011.

### **2.4.3 Prótese de quadril**

Segundo Pruitt (2011), manter os requerimentos funcionais do quadril é extremamente importante para o desempenho da prótese em longo prazo. Ela deve restaurar a articulação da junta do quadril e fornecer estabilidade dentro da pélvis e do fêmur. Os componentes de uma prótese de quadril moderna, vistos na figura 18, incluem os elementos femurais: cabeça (e junção cabeça-pescoço), pescoço, e uma haste que se fixa no fêmur. Os componentes acetabulares da prótese englobam as conchas acetabular e linear. Estas partes, por sua vez, são posicionadas na pélvis para restaurar a articulação da junta. Cada um destes componentes proporcionam diferentes atributos que contribuem nos requisitos funcionais de um quadril substituído, como, e.g., a articulação e a resistência ao desgaste da parte superior da prótese e a resistência à fadiga da haste.

**Figura 18- Componentes de uma prótese de quadril.**



Fonte: PRUITT, 2011.

Mais especificamente, o copo acetabular, o qual é feito frequentemente de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) ou ligas de CoCr, devem ser resistentes aos desgastes. A cabeça femoral deve ser resistente à deformação, corrosão, desgaste, e por isso, é feita geralmente de ligas de CoCr ou material cerâmico. A junção cabeça-pescoço deve possuir tolerância de usinagem adequada para prevenir corrosão por fenda. O pescoço femoral, por sua vez, dever ser projetado para sustentar a elevada tensão de flexão e carga cíclica, e a haste femoral deve resistir à fadiga e corrosão, e combinar com as propriedades do osso para minimizar tensão de cisalhamento. Por este motivo, esta parte da prótese é feita comumente de ligas de titânio. (PRUITT, 2011).

Pruitt (2011) afirma que a liga de titânio Ti-6Al-4V é usada na prótese de quadril para a haste femoral, mas não para a cabeça femoral, pois possui péssimas características tribológicas e resistência ao desgaste. Entretanto, o seu módulo elástico é melhor para distribuir a carga entre a prótese e o osso, dessa forma, ajuda a prevenir a atrofia do osso adjacente (tensão de cisalhamento).

#### **2.4.4 Implantes para a coluna**

De acordo com Park (2010), o disco espinhal, o qual se encontra entre duas vértebras, é responsável por absorver choques e dar flexibilidade à coluna espinhal. Ela é composta por

uma camada de lamelas de fibras colágeno e possui um núcleo pulposo, o qual é composto por proteínas, água e fibras de colágeno. O envelhecimento do corpo ou alguma lesão pode levar ao excessivo abaulamento do disco ou completa herniação, permitindo que o material do disco escape de dentro dele. Sem este material, a compressão das vértebras nos nervos ou medula espinhal pode causar dor. Além disso, a capacidade de absorção de choques e de movimento da coluna são diminuídos, resultando em danos para as vértebras e nervos.

Para tentar resolver este problema, foram desenvolvidas técnicas cirúrgicas que unem vértebras adjacentes que não possuem o disco espinhal em boas condições, através da sua fusão ou não, com o uso de espaçadores.

Em caso de fraturas na coluna, são usados os implantes de placas, pinos, eixos e hastes, já comentados, para fixação e cura dos ossos. Os parafusos atuam ainda com o objetivo de aumentar a fusão nos discos espinhais. Eles funcionam como ponto de âncora para placas e hastes, reestabelecendo a estabilidade da coluna. Força e estabilidade na interface transversal do parafuso podem afetar o sucesso da fixação. O uso de cimento ósseo de PMMA melhora a fixação dos parafusos, porém, eles ainda estarão sujeitos à cargas cíclicas. (PARK, 2010).

#### *2.4.4.1 Espaçadores rígidos*

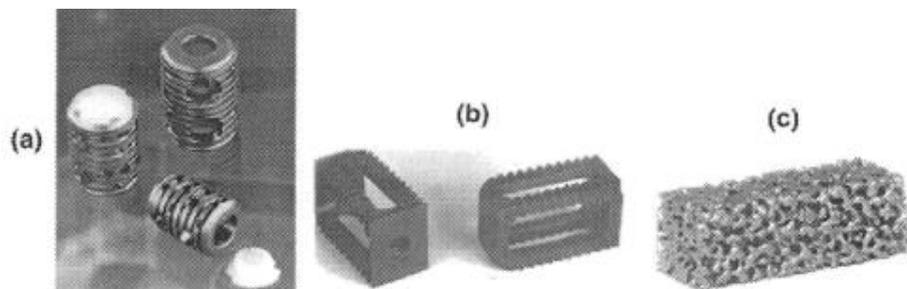
Quando é necessária a retirada de todo o disco, são usadas próteses metálicas chamadas de cage para restaurar a altura do disco e a estabilidade do segmento espinhal. Estes cages são normalmente embrulhados com chips de osso para provocar a união dos ossos da coluna e assim garantirem estabilidade em longo prazo.

Existem diversos tipos de cages rígidos de titânio, desenvolvidos por diferentes empresas. O cage de fusão intercopórea, BAK®, é uma concha feita da liga Ti-6Al-4V, rosqueada, oca, na qual chips de osso são empacotados (figura 19a). As extremidades do implante são tampadas com UHMWPE para conter o osso do enxerto dentro do cage e também para minimizar a probabilidade de sua adesão nos nervos ou vasos sanguíneos próximos. Outro cage de titânio, o Moss, fornece um scaffold para a osteosíntese, pois permite colocar um enxerto ósseo dentro do cage (figura 19b). Desse modo, ele promove a fusão entre vértebras de pacientes que necessitam de ressecção vertebral. (PARK, 2010).

A indústria desenvolveu também um cage de titânio em formato de bloco de malhas (figura 19c) para substituir um enxerto de osso autógeno em situações que são conhecidas por responderem bem à anterior retirada do disco e fusão intercopórea. Park (2010) diz que, estes

blocos de malhas de titânio possuem propriedades mecânicas parecidas com as de um osso trabecular. Entretanto, devido à flexibilidade observada neste implante, podem haver problemas de colapso e a fusão óssea não acontecer.

**Figura 19- Exemplos de espaçadores rígidos comerciais.**



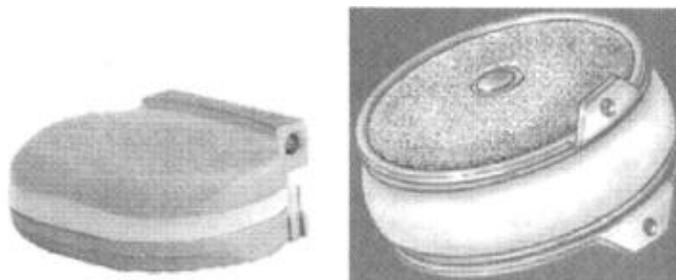
Fonte: PARK, 2010.

#### 2.4.4.2 Espaçadores Articulados

A rigidez em uma junta, devido à fusão óssea, pode levar à excessiva movimentação das juntas vizinhas. O ideal então, seria restaurar a função do disco danificado sem fundir o segmento.

Várias próteses foram projetadas para alcançar este objetivo, sendo as mais comuns as do tipo sanduíche de placas metálicas porosas revestidas, que estimulam o crescimento ósseo e um elastômero no centro para incorporar o efeito do amortecimento, como mostrado na figura 20. Seguindo este conceito, foi desenvolvido um disco composto de um núcleo de borracha de poliolefinas ligada a duas placas de Ti-6Al-4V nas extremidades. Estas placas possuem duas camadas de titânio depositado ( $\sim 250\mu\text{m}$ ) nas superfícies superiores e inferiores delas. Este disco possui quatro saliências cilíndricas que furam as vértebras superiores e inferiores para fornecer fixação inicial, enquanto a cobertura porosa induz crescimento ósseo para a fixação da prótese em longo prazo. (PARK, 2010).

**Figura 20 - Espaçador articulado do tipo sanduíche.**



Fonte: PARK, 2010.

Outro design de espaçador móvel consiste na utilização de duas molas da liga Ti-6Al-4V, que se empacotam sob pressão isostática a quente entre dois parafusos que se fixação na coluna, e, dessa forma, garantem o efeito de movimento e absorção de choques. Este tipo de implante móvel é mostrado na figura 21.

**Figura 21- Espaçador articulado. Amostras do tipo mola.**



Fonte: PARK, 2010.

## **2.5 Técnicas de caracterização de material**

### **2.5.1 Inspeção Visual**

Consiste em um meio de detectar e examinar diversos tipos de discontinuidades, como corrosão, contaminações, acabamento e trincas superficiais e discontinuidades em junções (conexões soldadas, vedações e ligações por adesivos). O lugar usado para a inspeção deve estar iluminado. (LOPES, 2011).

### 2.5.2 Rugosidade

Durante o processo de medição da rugosidade, o rugosímetro apalpa a superfície a ser medida. O sistema de medição de rugosidade da linha média é o mais utilizado, sendo adotado no Brasil, de acordo com a norma ABNT NBR 6405-1985. Existem diversos parâmetros usados para a medição da rugosidade, sendo os mais usados Ra, Rz e Rt. (AGOSTINHO, 2004).

Rugosidade Média (Ra) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição Lm. Ra pode ser calculada pela Equação 1:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx = \frac{A}{L} \quad (1)$$

Onde A é a área total coberta e L é a distância total varrida.

Rugosidade Média (Rz) é a média aritmética dos cinco valores da rugosidade parcial Zi. A rugosidade parcial Zi é definida como a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maiores afastamentos (acima e abaixo da linha média) existentes dentro de um comprimento de amostragem Le. Graficamente, este valor representa a altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, dentro do comprimento de amostragem l. (AGOSTINHO, 2004).

Rugosidade máxima (Rt), é o maior valor das rugosidades parciais Zi, que se apresenta no percurso de medição de Lm.

### 2.5.3 Líquido penetrante

O ensaio por Líquido Penetrante (LP) é utilizado unicamente para detectar discontinuidades que estejam abertas para a superfície, como trincas, dobras, poros, etc. Este ensaio consiste, basicamente, na aplicação do penetrante na superfície para a penetração em uma pequena discontinuidade superficial e desobstruída, em seguida deve-se remover o excesso do penetrante cuidadosamente para que o líquido dentro da discontinuidade não seja removido juntamente com o excesso. Pode-se remover o excesso com água corrente ou solvente removedor. Deve-se esperar a total evaporação do removedor. O próximo passo é a aplicação do revelador para que o líquido saia e evidencie a discontinuidade. O tempo mínimo de penetração é de 5 minutos, podendo ser aumentado se existirem suspeitas de falhas

finas. Por fim, deve-se esperar por cerca de cinco min, até que as descontinuidades aparecerão em forma de marcas vermelhas.

#### **2.5.4 *Microscopia óptica***

Segundo PINTO (2005), no exame metalográfico, microscópios ópticos são utilizados para analisar a microestrutura de superfícies opacas por reflexão. O contraste nas imagens resulta da diferença de refletividade das microestruturas. A superfície da amostra é lixada e polida até atingir um acabamento espelhado seguido de um ataque químico. Esta sequência permite revelar regiões de contorno de grão e da microestrutura das fases presentes.

#### **2.5.5 *Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva***

A microscopia eletrônica é similar à microscopia ótica, porém a luz visível é substituída por um feixe de elétrons colimados ao passar por lentes eletromagnéticas. Como o comprimento de onda do feixe de elétrons é muito menor que o comprimento de onda visível, é possível obter aumentos com resolução de até 300 nm em focos de até 0,1 mm com imagens bidimensionais com detalhes topográficos da região observada. A técnica é utilizada na observação de amostras espessas, cujas superfícies devem apresentar-se metalizadas, ou condutoras, para que haja interação feixe-amostra. Os elétrons secundários gerados serão captados, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada após a amplificação do sinal, modulando o brilho de um tubo de raios catódicos. A profundidade de foco diferencia esta técnica das demais técnicas microscópicas, além de permitir o acoplamento de um sensor EDS (espectrômetro por energia dispersiva) que possibilita a qualificação dos elementos químicos presentes na amostra. (RATNER et al, 1996).

A técnica de EDS consiste em energizar através de um feixe de elétrons a amostra de modo a provocar a emissão de fótons de raios-X. Os valores energéticos associados a eles são comparados aos dados tabelados armazenados no software do equipamento. Após a comparação, o software retorna de maneira qualitativa os elementos químicos presentes no material analisado.

### **2.5.6 Difração de raios-X**

Na técnica de DRX, um feixe de raios-X é incidido sobre amostra em um ângulo tal que permite a sua reflexão. Essa reflexão tende a ocorrer nos planos atômicos da amostra. Como existe sempre um leve atraso entre um raio que incidiu sobre um plano e outro que incidiu em um outro logo abaixo, pode-se determinar a distância entre os planos através da lei de Bragg ( $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ ). Logo, podem ser obtidos por esta técnica, a quantidade de fases presentes, a constituição dessas fases, grau de cristalinidade dessas fases, quantidade de fase cristalina em relação à amorfa e o tamanho dos cristais, de acordo com os parâmetros de rede do material. (PINTO, 2005).

### **2.5.7 Microdureza**

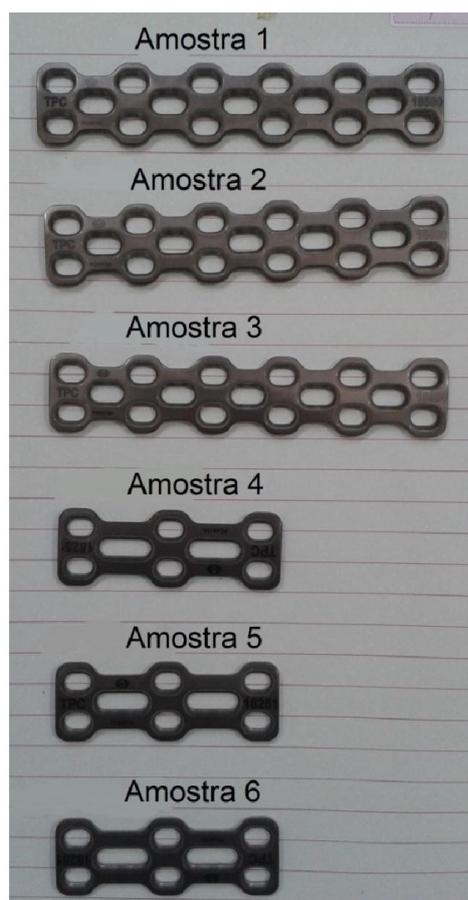
O ensaio de dureza Vickers (HV), para medir a microdureza de um metal, permite mensurar a sua resistência a uma deformação plástica localizada. É utilizado um penetrador de diamante muito pequeno com a ponta piramidal, no qual é forçado com carga de um a mil gramas-força contra a superfície polida de um corpo de prova. A impressão é medida no microscópio para converter os dados obtidos em índice de dureza. (RATNER et al, 1996).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Obtenção e identificação das amostras

Foram utilizadas amostras de diferentes tipos de implantes de coluna feitos à partir da liga Ti-6Al-4V (ASTM F136 - grau 5 ou liga alpha-beta) e fornecidos pela empresa brasileira OPT Biomédica, localizada em Belo Horizonte. A companhia disponibilizou seis placas de coluna finalizadas e prontas para serem comercializadas, sendo 3 grandes (dimensões: 90x18mm) e 3 pequenas (dimensões: 51x18mm), nas quais foram feitos ensaios não destrutivos de inspeção visual, rugosidade e líquido penetrante. Estas amostras foram devolvidas à empresa ao final dos ensaios. Elas foram identificadas de forma numérica de acordo com a figura 22.

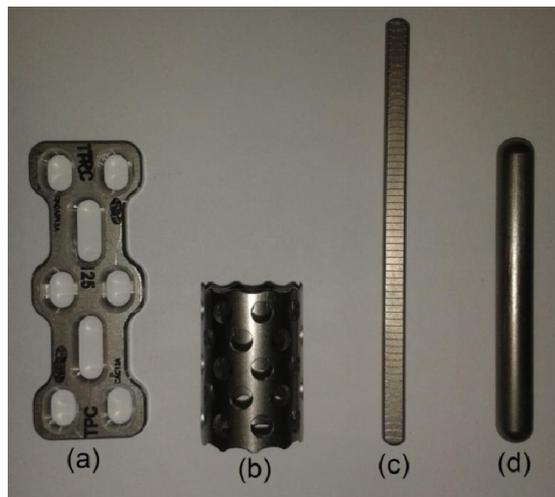
**Figura 22- Imagem de placas de coluna estudadas.**



Fonte: Própria autora.

Para a realização dos ensaios destrutivos: difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e dureza, foram doadas peças de refugo, sendo elas: 1 espaçador fixo (figura 23b), 1 placa pequena (figura 23a), 1 haste cilíndrica (figura 23d), 1 haste chanfrada (figura 23c).

**Figura 23- Identificação das amostras utilizadas nos ensaios destrutivos.**



Fonte: Própria autora.

A fabricação de todas as amostras analisadas, incluindo às de refugo, foram idênticas. O material de insumo chega à empresa na forma de tarugo, o qual passa por análise da composição química e microestrutura antes de ser usado. Na produção das peças pela OPT são feitas três fases diferentes de usinagem em torno CNC. A primeira faz o perfil externo, a segunda faz os furos e oblongos, e, por fim, a peça é cortada na altura certa. O próximo passo é a conformação das peças para obtenção do raio de curvatura no sentido transversal. Em seguida, as peças passam pelo disco abrasivo e massa de polir para a remoção de rebarbas. Após estes procedimentos elas passam por um tamboramento magnético com agulhas magnéticas misturadas em água e detergente, visando o polimento. Depois elas são inspecionadas visualmente e o lote é gravado para rastreamento. As últimas etapas são limpeza e passivação. As peças são colocadas em cuba de ultrassom com água e detergente para retirar todos os resíduos das cavidades da superfície. Logo em seguida elas são passivadas em solução de ácido nítrico. Por fim, uma peça é refugada se não apresentar os requisitos listados no procedimento padrão de operação do produto, como medidas incorretas ou superfície fora do padrão. Estas falhas são detectadas por inspeção visual após cada etapa de fabricação.

### **3.2 Preparação das amostras e instrumentos utilizados**

#### ***3.2.1 Ensaios não-destrutivos***

As placas foram utilizadas como recebidas pelo fabricante. A inspeção visual foi feita à olho nu, em ambiente iluminado.

A medição da rugosidade da superfície foi realizada por um rugosímetro Mitutoyo, norma JIS2001, e Cut off de 0,8mm. Os parâmetros obtidos foram Ra, Ry e Rt. Mediu-se a rugosidade três vezes em cada amostra, obtendo-se a rugosidade média e o desvio padrão para cada parâmetro.

O ensaio com líquido penetrante foi realizado no laboratório de ensaios não-destrutivos do CEFET-MG, com penetrador e revelador da marca Metal-Chek.

#### ***3.2.2 Ensaio de microscopia óptica***

Para analisar a microestrutura, foi utilizado o microscópio óptico da marca Nikon eclipse LV150. Utilizaram-se apenas as amostras de refugo. Primeiramente elas foram cortadas e embutidas em baquelite preta, depois foram lixadas e polidas até atingir um acabamento espelhado. Em seguida, realizou-se o ataque químico utilizando solução aquosa de Kroll (5% HNO<sub>3</sub>, 10% HF, 85% H<sub>2</sub>O). A técnica utilizada foi mergulhar o embutimento na solução por cerca de 3 segundos e acompanhar a revelação da microestrutura. Foram tiradas fotos da microestrutura com ampliações de 500X e 1000X.

#### ***3.2.3 Ensaio de microscopia eletrônica de varredura com acoplamento de espectroscopia de energia dispersiva***

As mesmas amostras descritas no item 3.2.2 já polidas e atacadas foram encaminhadas para a microscopia eletrônica de varredura. Neste ensaio, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu<sup>®</sup>, modelo SSX 550, Superscan.

A preparação das amostras consistiu em depositar uma fina camada de ouro na superfície, cobrindo as amostras de Ti e a baquelite. O embutimento, por não ser condutor elétrico, necessitou ser revestido com uma fina camada de ouro.

Foi utilizado um tempo de deposição de 5 minutos dentro da metalizadora para que pudesse receber o recobrimento necessário, sob vácuo, o qual é possível ser feito pela

presença de nitrogênio líquido. Por fim, uma fita carbono de dupla face foi colocada entre o porta amostras e a amostra com a finalidade de dissipar os elétrons gerados pela corrente da bobina e absorvidos pela amostra, equilibrando-a novamente em termos de quantidade de elétrons.

Na quantificação dos elementos químicos das amostras por EDS, foram obtidos dados que representam quais e a quantidade dos elementos presentes. Os parâmetros foram: tensão de 15.00 kV, corrente de 1.00 nA, ângulo de partida 35.0°, distância de trabalho de 18.7000 mm e ângulo de fase de 0°.

#### ***3.2.4 Ensaio de difração de raios-X***

A amostra foi lixada em lixa 600# e visualizada sem ataque. Na preparação do ensaio, a amostra foi colocadas no porta amostra anelar, com auxílio de massa de modelar para atingir o nível exigido pelo equipamento e para evitar seu desnivelamento. Os parâmetros do procedimento foram: variação de  $2\theta$  entre 10° e 80°, passo de 0,02°/min (graus por minuto), velocidade de 2°/min. Os valores de  $\theta$  e  $\lambda$  eram conhecidos, pois representavam parâmetro de ajuste do equipamento. Para a análise foi utilizado o aparelho Difratômetro de Raios X Shimadzu XRD 7000.

#### ***3.2.5 Ensaio de microdureza Vickers***

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado em cada uma das amostras identificadas no item 3.2.2, que estavam embutidas, lixadas, polidas e atacadas quimicamente. A carga de ensaio foi de 0,5 kgf e o tempo de indentação de 15 segundos. O equipamento utilizado foi um microscópio HMV – micro hardness test da marca SHIMADZ, com faixa de medição de 10 a 1000HV e ampliação de 400x. O penetrador empregado para esse tipo de ensaio foi piramidal de diamante com base quadrada e ângulo de 136°. Após cada impressão foram medidas duas diagonais da indentação, as quais puderam ser vistas através do visor do microscópio. O equipamento registra os resultados da microdureza mediante um software contido no microscópio. Foram realizadas três medições em cada prótese e os resultados foram expressos pelo valor médio de microdureza e o desvio padrão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de defeitos superficiais

#### 4.1.1 Inspeção Visual

As seis placas não apresentavam defeitos na superfície que fossem visíveis a olho nu. Não foram identificados corrosão, nem problemas no acabamento ou trincas. Não havia resquícios de limalha ou presença de quina-viva.

#### 4.1.2 Rugosidade

Os dados da tabela 8 são as medidas de rugosidade para as três placas de prótese de coluna grandes (AmG) de 1 a 3, respectivamente. Na tabela 9 são apresentados os dados para as placas pequenas (AmP), de 4 a 6, respectivamente.

**Tabela 8 - Medidas de rugosidades AmG.**

<b>Medida</b>	<b>Ra</b>	<b>Rz</b>	<b>Rt</b>
<b>1°</b>	0,24 µm	2,65 µm	4,46 µm
<b>2°</b>	0,24 µm	2,29 µm	4,63 µm
<b>3°</b>	0,18 µm	1,84 µm	3,05 µm
<b>Média aritmética</b>	0,22 µm	2,26 µm	4,05 µm
<b>Desvio Padrão</b>	0,03 µm	0,41 µm	0,87 µm
<b>1°</b>	0,22 µm	1,86 µm	2,59 µm
<b>2°</b>	0,20 µm	2,46 µm	3,24 µm
<b>3°</b>	0,20 µm	2,10 µm	4,09 µm
<b>Média aritmética</b>	0,21 µm	2,14 µm	3,31 µm
<b>Desvio Padrão</b>	0,01 µm	0,30 µm	0,40 µm
<b>1°</b>	0,20 µm	1,82 µm	4,00 µm
<b>2°</b>	0,24 µm	1,77 µm	2,63 µm

<b>3°</b>	0,19 $\mu\text{m}$	2,53 $\mu\text{m}$	2,91 $\mu\text{m}$
<b>Média aritmética</b>	0,21 $\mu\text{m}$	2,04 $\mu\text{m}$	3,18 $\mu\text{m}$
<b>Desvio Padrão</b>	0,03 $\mu\text{m}$	0,43 $\mu\text{m}$	0,72 $\mu\text{m}$

Fonte: Própria autora.

**Tabela 9 - Medidas de rugosidade para AmP.**

<b>Medida</b>	<b>Ra</b>	<b>Rz</b>	<b>Rt</b>
<b>1°</b>	0,09 $\mu\text{m}$	0,87 $\mu\text{m}$	1,36 $\mu\text{m}$
<b>2°</b>	0,20 $\mu\text{m}$	1,71 $\mu\text{m}$	2,96 $\mu\text{m}$
<b>3°</b>	0,14 $\mu\text{m}$	1,01 $\mu\text{m}$	1,67 $\mu\text{m}$
<b>Média aritmética</b>	0,14 $\mu\text{m}$	1,20 $\mu\text{m}$	2,00 $\mu\text{m}$
<b>Desvio Padrão</b>	0,06 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,85 $\mu\text{m}$
<b>1°</b>	0,10 $\mu\text{m}$	1,27 $\mu\text{m}$	2,53 $\mu\text{m}$
<b>2°</b>	0,14 $\mu\text{m}$	1,59 $\mu\text{m}$	3,38 $\mu\text{m}$
<b>3°</b>	0,12 $\mu\text{m}$	1,00 $\mu\text{m}$	1,39 $\mu\text{m}$
<b>Média aritmética</b>	0,12 $\mu\text{m}$	1,29 $\mu\text{m}$	2,43 $\mu\text{m}$
<b>Desvio Padrão</b>	0,02 $\mu\text{m}$	0,29 $\mu\text{m}$	0,99 $\mu\text{m}$
<b>1°</b>	0,12 $\mu\text{m}$	0,82 $\mu\text{m}$	1,42 $\mu\text{m}$
<b>2°</b>	0,19 $\mu\text{m}$	1,57 $\mu\text{m}$	2,31 $\mu\text{m}$
<b>3°</b>	0,16 $\mu\text{m}$	1,21 $\mu\text{m}$	2,30 $\mu\text{m}$
<b>Média aritmética</b>	0,16 $\mu\text{m}$	1,20 $\mu\text{m}$	2,01 $\mu\text{m}$
<b>Desvio Padrão</b>	0,02 $\mu\text{m}$	0,21 $\mu\text{m}$	0,17 $\mu\text{m}$

Fonte: Própria autora.

Ao se analisar, primeiramente, os valores de Ra de cada amostra, vê-se que, as amostras 2 e 3 tiveram a mesma média (0,21 $\mu\text{m}$ ), que foi próxima da média da amostra 1 (0,22 $\mu\text{m}$ ). No entanto, os valores de Ra para as três primeiras amostras, foram maiores que as

médias para as três últimas (0,14 $\mu$ m; 0,12 $\mu$ m; 0,16 $\mu$ m) indicando que o polimento com agulhas magnéticas é mais eficiente para as placas menores. Apesar disto, no geral, todas as placas apresentarem baixa rugosidade. Devido ao baixo desvio padrão apresentado em todas as amostras, pode-se afirmar que as medições de Ra são representativas para todas regiões das peças e por todo o lote.

Como o valor de Rz mede a ordenada absoluta das cinco maiores extremidades e faz uma média, espera-se que este valor represente qual a distância média entre picos e vales da amostra. Os valores de Rz para as placas grandes foram quase o dobro dos valores para as placas pequenas. Assim, este parâmetro mostra novamente que as placas de maior tamanho são mais rugosas que as menores. O desvio padrão neste caso é alto, porque há grande variação entre os tamanhos das extremidades das ordenadas (picos e vales de tamanhos diferentes). Esta hipótese é confirmada pelos valores de Rt que mostram as maiores distâncias obtidas entre duas extremidades presentes na amostra por onde o cut off passou, ou seja, entre um pico e um vale. Em todas as amostras, observa-se que os valores de Rt variam significativamente. O maior valor de Rt obtido foi na amostra 1 (4,46 $\mu$ m) e o menor na amostra 4 (1,36 $\mu$ m). Este parâmetro ainda ratifica o fato das placas grandes possuírem maior rugosidade que as pequenas porque nas três primeiras amostras há maiores picos e vales.

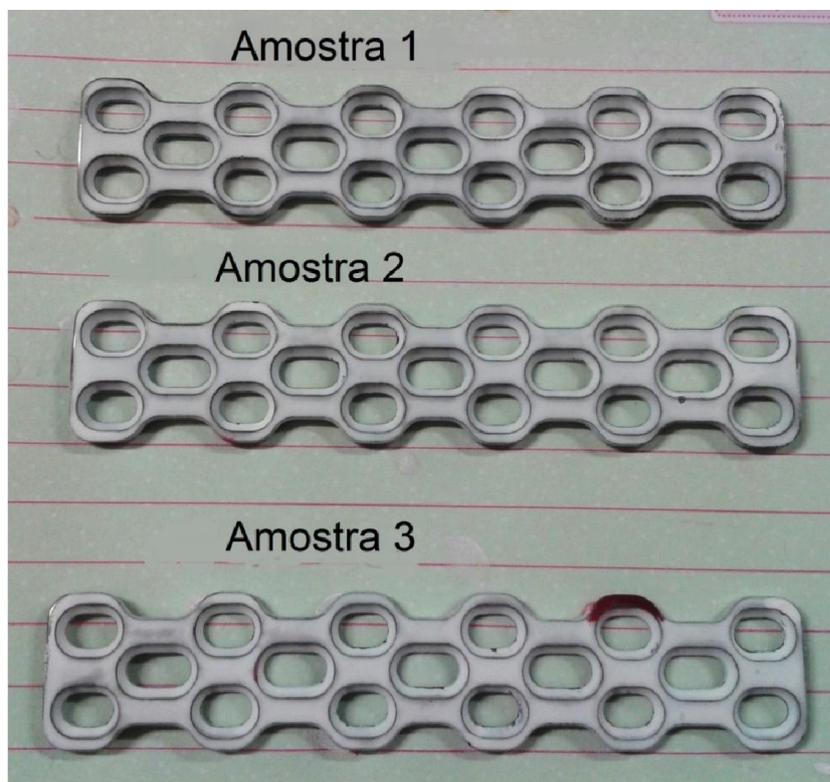
A rugosidade é um item muito importante a ser controlado no processo de fabricação de próteses de titânio para implantação no corpo humano, pois, ela é um dos fatores que irá determinar a adesão de proteínas e células, levando ao sucesso ou fracasso do implante. A boa adsorção inicial das células osteogênicas nas cavidades e reentrâncias da superfície de uma prótese revestida com óxido de titânio, por exemplo, pode levar à formação óssea naquela interface promovendo a osseointegração. Já uma adsorção ruim pode levar à formação de tecido fibroso em volta da prótese, o que não é desejável. No entanto, apesar de várias pesquisas na área, ainda não se pode falar qual o valor exato de rugosidade para se criar a melhor interface tecido-prótese de cada caso.

#### ***4.1.3 Líquido penetrante***

A figura 24 mostra o resultado do ensaio de líquido penetrante para as placas maiores. Observa-se que, há uma descontinuidade apenas em uma das bordas superiores da terceira amostra, pois ela se apresenta marcado pela solução, indicando que naquele local o líquido entrou na descontinuidade e saiu com o revelador. O restante da amostra não mostra partes

com descontinuidades, assim como as amostras 1 e 2, pois, com a aplicação do revelador elas não foram marcadas.

**Figura 24- Imagem do ensaio de líquido penetrante para as placas grandes 1, 2 e 3.**

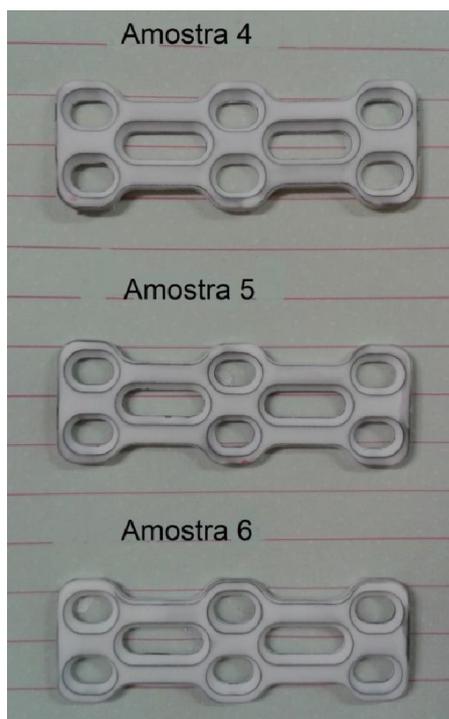


Fonte: Própria autora.

Não é desejável que uma placa para prótese na coluna apresente descontinuidade, pois, como este é um material para ser aplicado em área delicada, neurológica, pretende-se que ocorra travamento das vértebras de modo definitivo, e ainda, crescimento ósseo. A ocorrência de qualquer tipo de erro deve ser levada a zero. A eventual quebra ou trincamento da prótese, devido à esta descontinuidade, levaria à falha do implante, e com isso, o paciente poderia ter outros problemas de coluna, ou, ainda, voltar à mesa de cirurgia para retirada da prótese defeituosa e substituição por uma nova.

A figura 25 a seguir mostra os resultados do ensaio de líquido penetrante para as amostras 4, 5 e 6, respectivamente. Vê-se que nenhuma apresentou área marcada correspondente à presença de descontinuidades superficiais na estrutura.

**Figura 25- Resultados do ensaio de líquido penetrante para as placas pequenas 4, 5 e 6.**



Fonte: Própria autora.

## **4.2 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V**

### ***4.2.1 Análise por microscopia óptica***

As figuras de 26 a 33 mostram a superfície da liga Ti-6Al-4V vista por microscópio óptico nas ampliações de 500X e 1000X após lixamento, polimento e ataque químico com solução de Kroll.

#### ***Espaçador fixo***

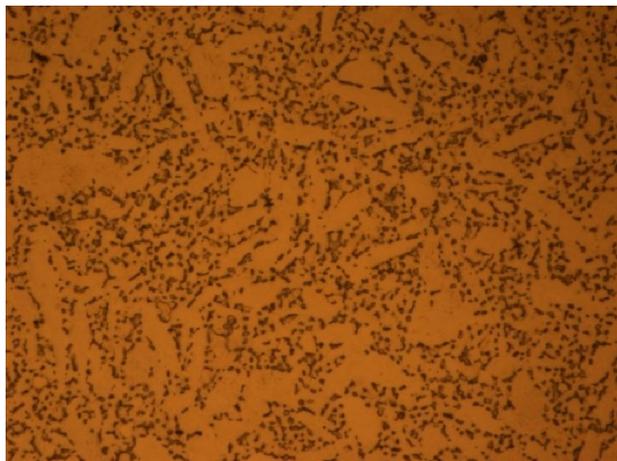
Pelas figuras 26 e 27 observa-se uma estrutura que é a combinação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , característica das ligas Ti-6Al-4V F136, quando resfriadas rapidamente à partir de temperatura abaixo da  $\beta$ -transus. A fase  $\alpha$  apresenta-se como um emaranhado de grandes grãos levemente agulhados e orientados (em claro) na matriz de finos grãos  $\beta$  (em escuro), conforme descrito na literatura. (RATNER, 1996).

**Figura 26- Estrutura metalográfica do espaçador rígido - ampliação de 500X.**



Fonte: Própria autora.

**Figura 27- Estrutura metalográfica do espaçador rígido - ampliação de 1000X.**



Fonte: Própria autora.

### Placa pequena

A estrutura mostrada nas figuras 28 e 29 é a combinação das duas fases: pequenos grãos  $\alpha$  equiaxial que se ligam, nas partes mais claras, e finas partículas de  $\beta$  nas partes mais escuras, como descrito em 2.3.1. Para se obter esta estrutura, Ratner (1996) diz que a temperatura de recozimento é de cerca de 700°C.

**Figura 28- Estrutura metalográfica da placa pequena - ampliação 500X.**



Fonte: Própria autora.

**Figura 29- Estrutura metalográfica da placa pequena - ampliação 1000X.**



Fonte: Própria autora.

### Haste cilíndrica

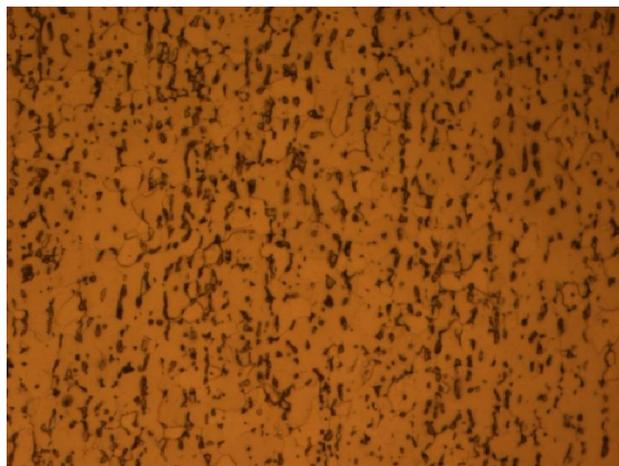
Observa-se nesta peça, pelas figuras 30 e 31, que a microestrutura presente é composta de grande quantidade de fase  $\beta$  (partes em pontilhado escuro), com os grãos de  $\alpha$  interligados por toda a estrutura. Notam-se poucos contornos de grãos  $\alpha$ .

**Figura 30- Estrutura metalográfica da haste cilíndrica - ampliação de 500X.**



Fonte: Própria autora.

**Figura 31- Estrutura metalográfica da haste cilíndrica - ampliação de 1000X.**



Fonte: Própria autora.

#### Haste chanfrada

A microestrutura da haste chanfrada é apresentada nas figuras 32 e 33 para as ampliações de 500X e 1000X, respectivamente. Quando se comparam as microestruturas com ampliação de 1000X da haste cilíndrica e da haste chanfrada, elas mostram uma estrutura semelhante à da peça haste cilíndrica ( $\alpha$ - $\beta$ ), exceto pela maior quantidade de contornos de grãos  $\alpha$  e partículas  $\beta$  mais finas.

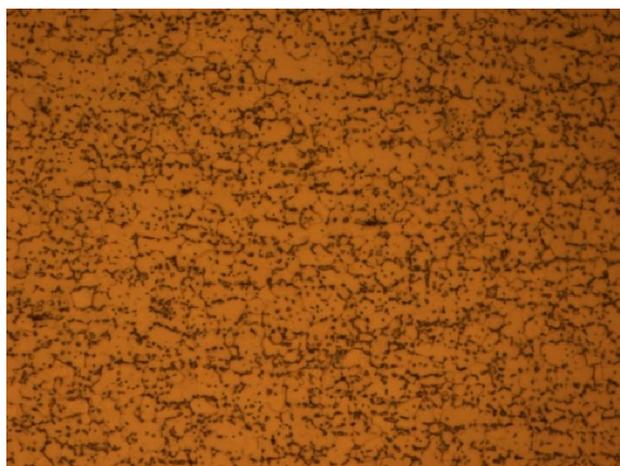
Esta peça apresenta precipitados mais finos e mais dispersos na matriz. Segundo Ratner (1996), essa variação se deve, possivelmente, ao efeito da temperatura utilizada no recozimento e da taxa de resfriamento.

**Figura 32- Estrutura metalográfica da haste chanfrada - ampliação de 500X.**



Fonte: Própria autora.

**Figura 33- Estrutura metalográfica da haste chanfrada - ampliação de 1000X.**



Fonte: Própria autora.

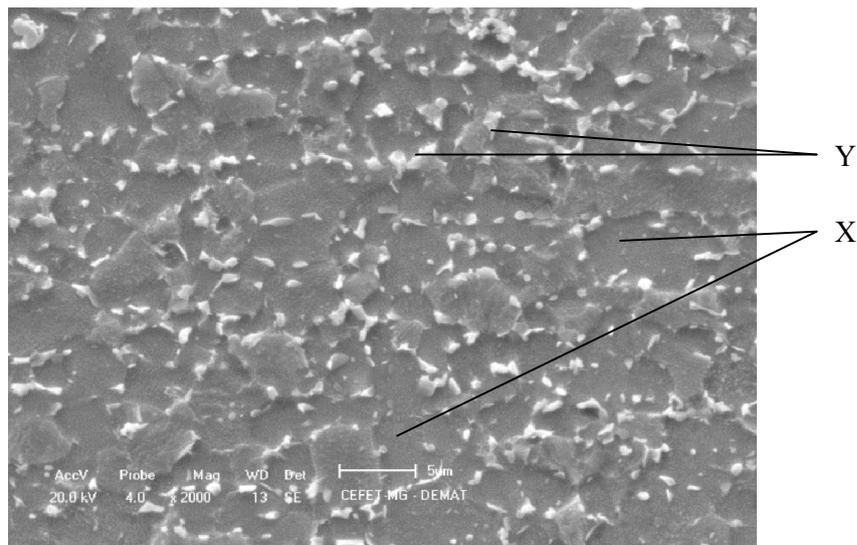
#### ***4.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva***

Como foi visto pela microscopia óptica, existem algumas diferenças na quantidade das fases (as hastes e o espaçador apresentam maior quantidade de fase  $\beta$  que a placa, e, além disso, as hastes possuem as fases  $\beta$  orientadas no sentido no esforço). Entretanto, as microestruturas das peças é basicamente a mesma, uma vez que todas são a mesma liga  $\alpha$ - $\beta$ , por isso, não foram tiradas fotos da estrutura de cada peça, mas de apenas uma, que

representasse a liga Ti-6Al-4V. Além disso, foi investigada a existência e a espessura da camada passivada nas peças de refugo.

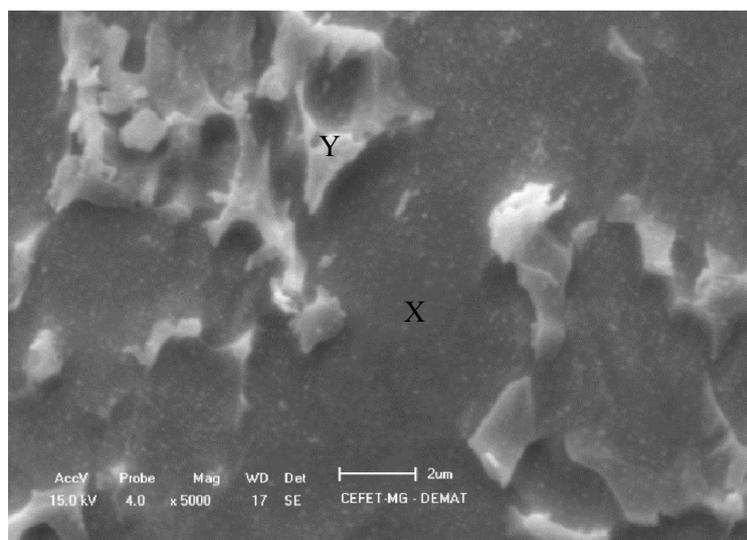
A análise realizada na liga Ti-6Al-4V, apresentada nas figuras 34 e 35, com microscópio eletrônico de varredura nas ampliações de 2000X e 5000X, teve por objetivo a caracterização morfológica da liga  $\alpha$ - $\beta$ .

**Figura 34- Estrutura cristalina da liga Ti-6Al-4V - ampliação de 2000X.**



Fonte: Própria autora.

**Figura 35- Estrutura cristalina da liga Ti-6Al-4V - ampliação de 5000X.**



Fonte: Própria autora.

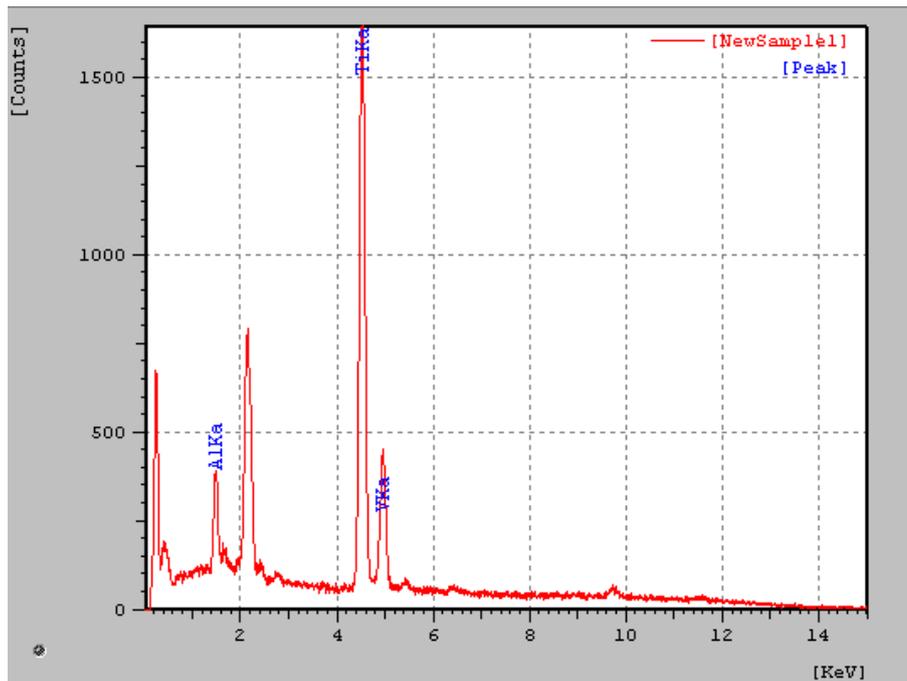
Nestas fotos observa-se uma estrutura bifásica, onde em X são os grãos  $\alpha$  interligados e em Y são as fases  $\beta$ . Com ampliação de 2000X nota-se que as fases  $\alpha$  se ligam por toda a estrutura. Esta é a estrutura típica da liga Ti-6Al-4V.

Para confirmar as fases presentes em cada morfologia, foi feita análise semi-quantitativa de EDS na matriz  $\beta$ , ponto Y da figura 36, e em um ponto da fase  $\alpha$ , apresentado pelo ponto X figura 37. Na identificação de um elemento, por esta técnica, observa-se em todas as séries (raias) onde a energia crítica de ionização dos referidos elementos foi excedida pelo contato com os raios-X. A ordenada representa a intensidade do espectro e abscissa representa a faixa de energia em KeV.

Na figura 36 foi identificado o pico do titânio em 4.530 KeV, do alumínio em 1.465 KeV e do vanádio em 4.940 KeV. A figura 37 mostrou dois picos para o titânio, sendo o maior deles em 4.520 KeV e o menor em 0.410 KeV, o alumínio apareceu em 1.490 KeV e o vanádio em 4.960 KeV. Os picos de energia para cada elemento foram próximos nas duas análises, exceto pela presença do pico de titânio na segunda contagem. Os outros picos mostrados nestas duas figuras, porém não identificados, se referem aos elementos carbono e ouro.

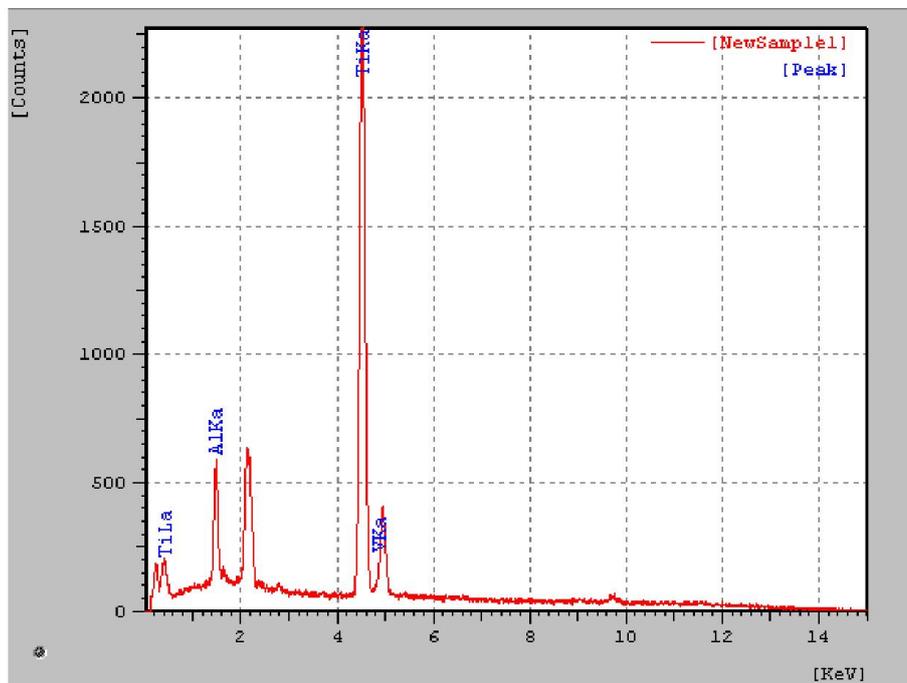
Como esperando, em ambas as figuras o pico do titânio é o maior, indicando maior presença deste elemento. Na figura 36, vê-se que o pico do alumínio é menor e o do vanádio é maior do que na figura 37, indicando a majoritariedade da fase beta na matriz e da fase alpha na parte escura.

Figura 36- Análise dos elementos da matriz da liga Ti-6Al-4V por EDS.



Fonte: Própria autora.

Figura 37- Análise pontual dos elementos na liga Ti-6Al-4V por EDS.



Fonte: Própria autora.

A tabela 10 mostra o teor dos elementos identificados na figura 36, e a tabela 13 o teor dos elementos presentes no ponto de análise da figura 37.

**Tabela 10- Teor dos elementos químicos da matriz da liga Ti-6Al-4V.**

<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
Ti	80,150
Al	8,847
V	11,003

Fonte: Própria autora.

**Tabela 11- Teor dos elementos químicos pontual da liga Ti-6Al-4V.**

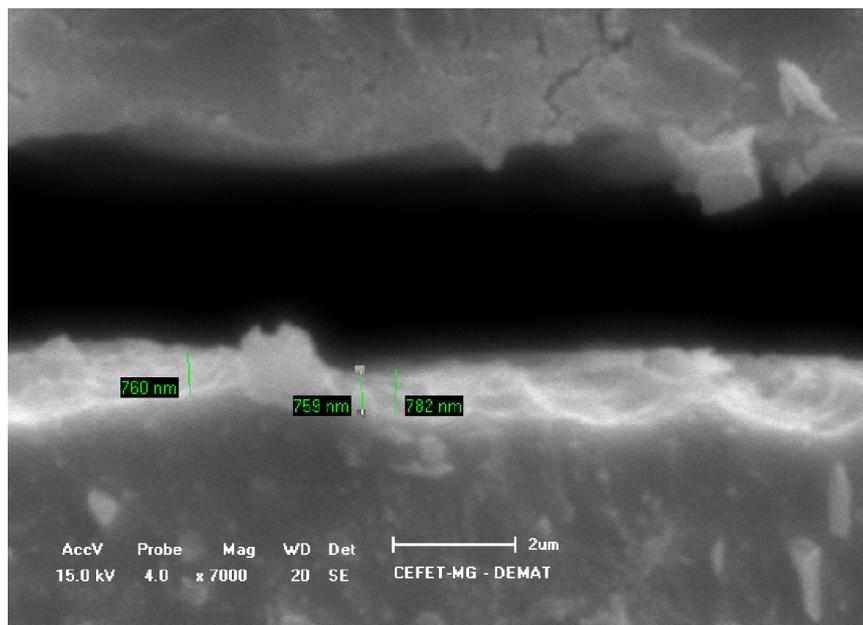
<b>Elemento</b>	<b>Teor (%)</b>
Ti	82,319
Al	11,667
V	6,014

Fonte: Própria autora.

Pelos dados das duas tabelas, confirma-se que a matriz é predominante de fase  $\beta$ , pois há maior quantidade de vanádio (cerca de 11%) que de alumínio (quase 9%), e o vanádio é elemento promotor da fase  $\beta$ . O alumínio, por ser promotor da fase  $\alpha$ , aparece em maior quantidade na análise pontual (quase 12%) que o vanádio (pouco mais de 6%), indicando ser aquela uma estrutura de fase  $\alpha$ .

Todas as amostras apresentaram camada passivada, todavia, foi tirada foto representativa, mostrada na figura 38. Mediram-se três segmentos da camada, obtendo-se os valores de espessura de 760nm, 759nm e 782nm. Porém, como este instrumento não apresenta precisão de medida, acredita-se que a espessura da camada passivada esteja entre 700 e 800nm, o que está de acordo com a literatura. (OSHIDA, 2007).

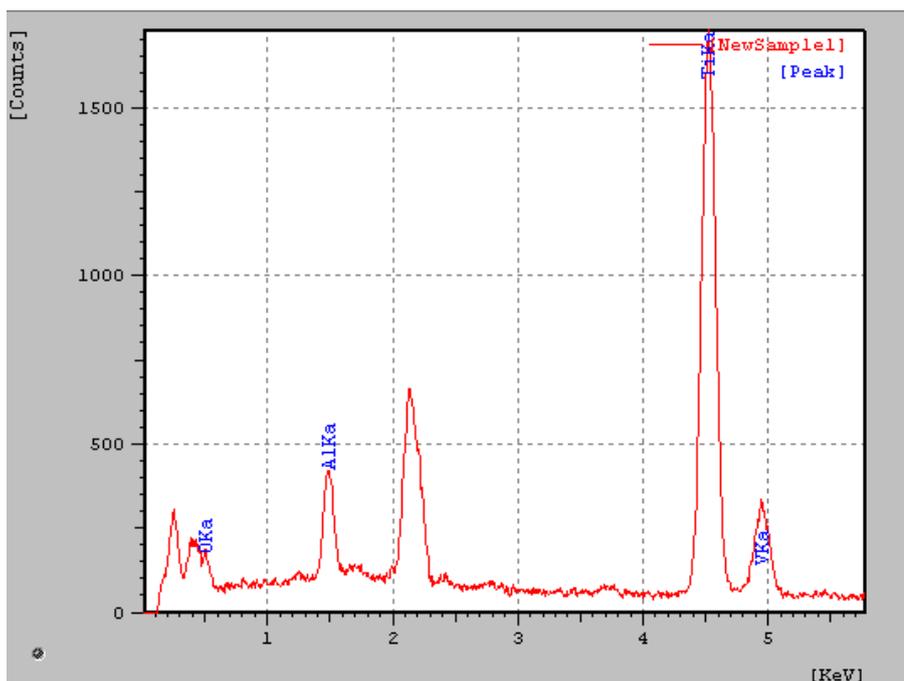
**Figura 38- Estrutura da camada passivada da liga Ti-6Al-4V.**



Fonte: Própria autora.

Foi realizada ainda análise de EDS em um ponto da camada passivada observada na figura 38, para confirmar ser uma camada de óxido de titânio. O resultado é mostrado na figura 39 onde há um pequeno pico de oxigênio em 0,430 KeV, o alumínio aparece em 1,480 KeV, o titânio em 4,515 KeV e o vanádio em 4,950 KeV.

**Figura 39- Análise da camada passivada da liga Ti-6Al-4V por EDS.**



Fonte: Própria autora.

O teor dos elementos químicos obtidos nesta análise é apresentado na tabela 16. A elevada concentração de oxigênio confirma a presença da formação de óxido de titânio nesta camada. Além disso, há baixa concentração dos elementos alumínio e vanádio nessa região, ou seja, indicando baixa concentração das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

**Tabela 12- Teor dos elementos da camada passivada da liga Ti-6Al-4V.**

Elemento	Teor (%)
Ti	59,435
Al	7,090
V	3,118
O	30,357

Fonte: Própria autora.

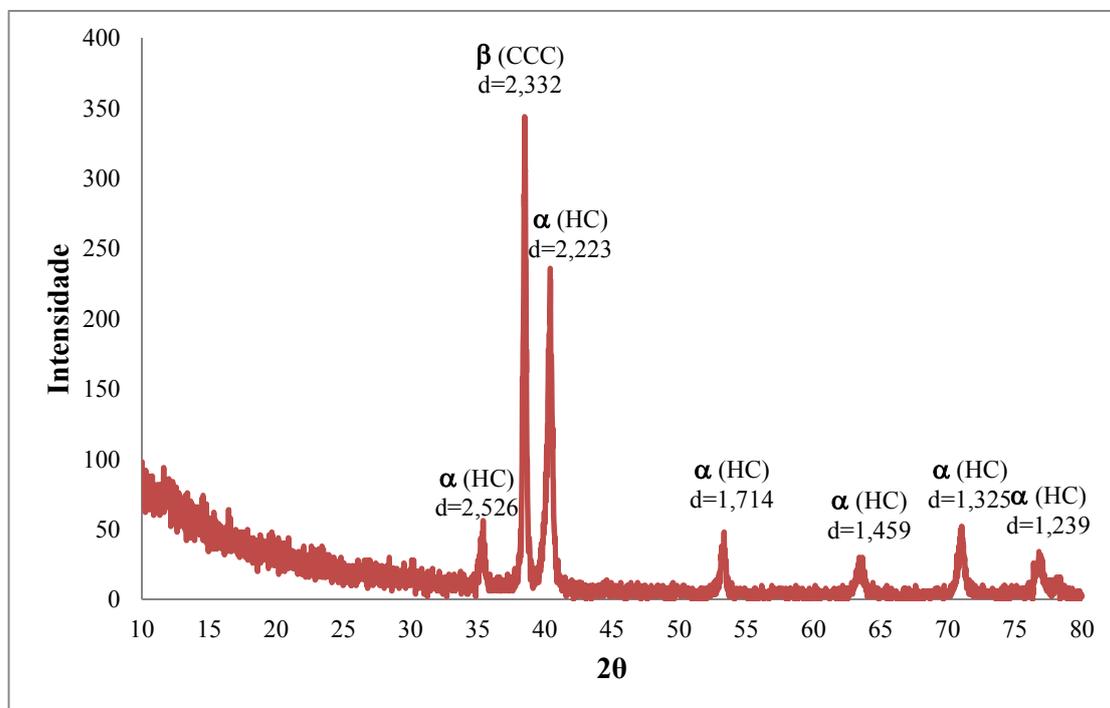
#### 4.2.3 Caracterização das fases por difração de raios-X

Com o objetivo de estudar a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  existentes na liga Ti-6Al-4V, como obtida, realizou-se análise de difração de raios-X na haste chanfrada. Antes da análise a

peça foi lixada e polida para adquirir planicidade necessária ao ensaio. O resultado da análise é mostrado no difratograma da figura 40.

Como o ângulo de varredura abrangeu de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , o difratograma apresenta apenas sete picos, sendo apenas um deles de fase beta. As fases  $\alpha$  (hc) estão presentes nos picos de abscissa  $35,4^\circ$ ,  $40,4^\circ$ ,  $53,2^\circ$ ,  $63,42^\circ$ ,  $71,06^\circ$  e  $76,92^\circ$ , e a fase  $\beta$  (ccc) em  $38,5^\circ$ , em  $82,54^\circ$  haveria ainda um outro pico da fase  $\beta$  (não representado na figura 40). Os picos obtidos coincidem com aqueles alcançados por Pinto (2005) e por Morcelli (2009). De acordo com Morcelli (2009) os picos de alpha possuem célula cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) e a fase beta possui estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (ccc).

**Figura 40- Difratograma para a liga Ti-6Al-4V.**



Fonte: Própria autora.

Pela análise do difratograma observa-se maior fração volumétrica da fase  $\alpha$ , que da  $\beta$ . Isto pode ser estimado pela soma das áreas abaixo dos picos de cada fase. Este resultado é esperado, uma vez que, nominalmente esta liga contém maior porcentagem de alumínio (6%), do que de vanádio (4%), sendo este  $\beta$ -estabilizador e aquele  $\alpha$ -estabilizador, como já observado nas micrografias.

### 4.3 Microdureza Vickers

A tabela 17 abaixo relaciona os valores obtidos para a microdureza Vickers de cada peça de refugo analisada. Para realizar esta análise usaram-se as peças embutidas, lixadas, polidas e atacadas, uma vez que, o ensaio de microdureza requer que a superfície esteja com acabamento metalográfico.

**Tabela 13- Microdureza Vickers.**

<b>Medida</b>	<b>Espaçador fixo</b>	<b>Placa pequena</b>	<b>Haste cilíndrica</b>	<b>Haste chanfrada</b>
<b>1°</b>	352 HMV	348 HMV	354 HMV	359 HMV
<b>2°</b>	360 HMV	334 HMV	353 HMV	333 HMV
<b>3°</b>	334 HMV	344 HMV	364 HMV	329 HMV
<b>Média aritmética</b>	349 HMV	342 HMV	357 HMV	340 HMV
<b>Desvio Padrão</b>	18	7,2	6,1	16

Fonte: Própria autora.

As médias da microdureza de todas as amostras foram próximas, podendo-se afirmar que a microdureza Vickers para liga Ti-6Al-4V está entre  $347 \pm 8$  HMV. O desvio padrão para todas as amostras não foi superior que 5%.

Os valores de dureza alcançados foram bem superiores ao valor de  $164 \pm 5$  HMV para o TiCp grau 2 obtido por Pinto (2005). Isso é esperado, uma vez que, esta liga possui estrutura bifásica  $\alpha$ - $\beta$ , ao passo que o titânio puro possui apenas estrutura alpha. O alumínio e o vanádio são elementos de liga substitucionais, que podem aumentar a densidade das discordâncias pelo endurecimento por solução sólida, provocando aumento da dureza. A dureza maior pode ser explicada também pela presença de fase  $\beta$  na estrutura, que é duro e frágil, ao contrário da fase alpha.

O espaçador fixo foi a segunda peça mais dura. Pela análise de sua micrografia, nota-se que este valor é devido à fase alpha em formato levemente agulhado e a presença de significativa fase beta nos constornos de grãos, aumentando a dureza. A placa pequena apresentou a terceira maior dureza pois, seus grãos alpha possuem formato equiaxial. A peça mais dura, haste cilíndrica, mostra uma microestrutura com grãos beta bastante orientados no

sentido da peça. A prótese com menor dureza é a haste chanfrada. Ela apresenta microestrutura de  $\alpha$  equiaxial com grãos  $\beta$  muito pequenos e finos.

A liga  $\alpha$ - $\beta$  pode ter sua dureza aumentada, ainda, pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação, que leva à precipitação de outras fases  $\beta$  mais duras na estrutura.

## 5 CONCLUSÃO

Foram analisadas ao total 10 próteses de coluna feitas da liga Ti-6Al-4V seguindo a ASTM F136. Seis placas para fixação de fraturas nas vértebras, finalizadas e prontas para a utilização, foram emprestadas pela empresa OPT para realizar os ensaios não-destrutivos de inspeção visual, rugosidade e líquido penetrante. Não foram observados defeitos visuais nas placas, exceto por uma que apresentou uma pequena área rosada no ensaio de líquido penetrante, indicando a presença de descontinuidade nesta região. Este defeito pode levar à trinca ou quebra da prótese após a fixação no corpo humano, caso seja exercido grande esforço nessa região. A falha na prótese pode exigir sua retirada e a colocação de outra, devendo o paciente passar por novo procedimento cirúrgico, além de poder levar a problemas neurológicos. Em outros casos, pode causar problemas em outras regiões da coluna. Após a fabricação destas peças a empresa poderia incluir a etapa de controle de qualidade para detecção de defeitos superficiais na estrutura.

Os resultados de rugosidade para estas amostras mostram com clareza que não há controle sobre como a usinagem afeta a superfície das peças. As placas menores mostraram ser menos rugosas que as placas maiores. Este fato pode ser devido às placas menores possuírem maior área superficial, e, portanto, o polimento magnético ser mais efetivo. A textura implica na biofixação e a interação do tecido ósseo com o implante, por isso, sua importância em ser caracterizada. Assim, é recomendada à empresa a criação de um padrão de rugosidade qualificado e reprodutivo.

Quanto às outras amostras, obtidas de refugos, foram analisadas sua microestrutura, teor médio dos elementos químicos, e microdureza. A caracterização por microscopia óptica, MEV e DRX destas peças, compostas pela liga Ti-6Al-4V, revelou a existência de estruturas bifásicas, como previsto. As fases  $\alpha$ - $\beta$  são produto dos elementos de liga, sendo que as microestruturas observadas são formadas pela fase  $\alpha$  em grãos grandes e pequenos dispersos na matriz de pequenos grãos  $\beta$ , como confirmada pelas análises pontuais de EDS.

Constatou-se também que, não houve traço de contaminação por resíduos da usinagem e nem da passivação nas amostras, conforme o ensaio de DRX, onde se obteve somente a composição da liga. Foi visto que a passivação realizada pela empresa é eficaz, uma vez que se detectou, por EDS e MEV, a camada de óxido de titânio na superfície das amostras. Por fim, as amostras mostraram-se com dureza maior que do titânio puro, sendo este mais um efeito da adição dos elementos de liga.

A caracterização da liga de titânio Ti-6Al-4V, além do estudo completo realizado sobre o titânio e suas ligas, mostrou quais são as características deste material, que o fazem largamente usado em biomateriais, especialmente em substituição de tecidos duros.

## 6 REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, O. L.; RODRIGUES, A. C. S.; LIRANI, J. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análise de dimensões**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F67-00**: Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications. 2000.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F67-06**: Historical Standard: ASTM F67-06 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. 2006.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F67 – 13**: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. 2013.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F136 – 13**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications. 2013.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F620 – 11**: Standard Specification for Titanium Alloy Forgings for Surgical Implants in the Alpha Plus Beta Condition. 2011.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F1108 - 04**: Standard Specification for Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy Castings for Surgical Implants (UNS R56406). 2009.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F1295 – 11**: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications. 2011.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F1580 – 12**: Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F1713 – 08**: Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Application. 2013.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F1813 – 13**: Standard Specification for Wrought Titanium–12 Molybdenum–6 Zirconium–2 Iron Alloy for Surgical Implant. 2013.

ANDRADE, W. M. DTM – Disfunções da ATM. **Dor DTM**. Disponível em: <<http://portal.dordtm.com.br/dtm-disfuncoes-da-atm.html>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

ASK, M.; LAUSMAA, J.; KASEMO, B. Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V. **Appl. Surf. Sci.**, n. 35, 1988/1989. p. 283–301.

BOYER R., WELSH G., COLLINGS E.W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. ASM International, OH, 1994.

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, n. 25, 2004. 5705–5713 p.

FOGAÇA, J. Higiene bucal e química do creme dental. **Brasil Escola**. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/saude-na-escola/conteudo/higiene-bucal-quimica-creme-dental.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

HANAWA, T. Titanium and its oxide film: a substrate for formation of apatite. In: DAVIES, J. E. **The bone-biomaterial interface**. Toronto: University of Toronto Press, 1991. p. 49–61.

HEALY, K. E.; DUCHEYNE, P. Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro. **Biomaterials**, n. 5, 1992. p. 553–561.

KASEMO, B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. **J. Pros. Dent.**, n.49, 1983. p. 832–837.

LAUSMAA, J.; KASEMO, B.; HANSSON, S. Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. **Biomaterials**, n.6, 1985. 23–27 p.

LIEDBERG, B.; IVARSSON, B.; LUNDSTROM, I. Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy (FTIR-RAS) of fibrinogen adsorbed on metal and metal oxide surfaces. **J. Biochem. Biophys. Method.**, n.9, 1984. p. 233–243.

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

LOPES, Wellington. **Notas de aula: Ensaaios não-destrutivos**. 1º semestre de 2012.

MAURER, A. M.; MERITT, K.; BROWN, S.A. Cellular uptake of titanium and vanadium from addition of salts or fretting corrosion in vitro. **Journal Biomedics Materials**, n.28, 1994. p. 241–246.

MORCELLI, A. E. **Estudo dos micromecanismos de deformação e fratura da liga de titânio Ti-6Al-4V utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica e difração de raios-x**. (IPPEN, Dr., Ciência de Materiais, 2009) Tese – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009. 126 p.

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. 552 p.

OSHIDA, Y. Current trends in research on superplasticity. **J. Jpn. Soc. Plasticity**, n. 27, 1986. p. 357–363.

PARK, Joon; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3rd ed. New York: Springer, 2010. 561 p.

PINTO, GILBERTO RIBEIRO RIGUETTI. **Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para Finalidades Biomédicas**. (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia

Metalúrgica e de Materiais, 2005) Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. 72 p. 29,7 cm.

PRUITT, L. A.; CHAKRAVARTULA, A. M. **Mechanics of Biomaterials**. 1<sup>st</sup> ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 681 p.

RATNER, Buddy D et al. **Biomaterials Science**. 1<sup>st</sup> ed. California: Academic Press, 1996. 484p.

RHODES, C. G. Microscopy and titanium alloy development. **Applied Metallography**, Rockwell International Center, 1986. p. 237-249.

SCHEID, R. C. **Woelfel's Dental Anatomy: Its Relevance to Dentistry**. Philadelphia, PA: 2007.

SILVA, L. M. **Influência da dopagem com oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb**. (UNESP, M. Sc., Ciência dos Materiais, 2010) Dissertação – Universidade Estadual Paulista, UNESP. Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2010. 121 p.

SITTIG, C.; TEXTOR, M.; SPENCER, N. D.; WIELAND, M.; VALLOTTON, P.H. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. **J. Mater. Sci: Mater. Med.**, n. 10, 1999. p. 35–46.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LEVY, F. Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films. **J. Appl. Phys.**, n. 75, 1994. p. 2042–2047.

YANG, R. S.; TSAI, K. S.; LIU, S. H. Titanium implants enhance pulmonary nitric oxide production and lung injury in rats exposed to endotoxin. **Journal Biomedics Materials**, n. 69, 2004. p. 561–566.

ZAFFE, D.; BERTOLDI, C., CONSOLO, U. Accumulation of aluminium in lamellar one after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. **Biomaterials**, n.25, 2004. p. 3837–3844.

ZLATIN, N.; FIELD, M. Procedures and precautions in machining titanium alloys. **Titanium Sci. Technol.**, n.1, 1973. p. 489–504.

WEBER, H.; FRANK, G. Spark erosion procedure: A method for extensive combined fixed and removable prosthodontic care. **J. Prosth. Dent.**, n. 69, 1993. p. 222–227.