

Ministério da Educação

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

Escola de Engenharia

PRODUÇÃO DE IMPLANTES DE TITÂNIO,

VIA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓS DE HIDRETO DE TITÂNIO

ALEXANDRE FERREIRA GALIO, MSc.

Engenheiro Metalúrgico

Tese para obtenção do Título de Doutor em Engenharia

PORTO ALEGRE

2004

Ministério da Educação

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

PRODUÇÃO DE IMPLANTES DE TITÂNIO,

VIA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓS DE HIDRETO DE TITÂNIO

ALEXANDRE FERREIRA GALIO, MSc.

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica, Centro de Tecnologia e Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM

PORTO ALEGRE

2004

Esta TESE foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Metalurgia da Transformação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lirio Schaeffer

PPGEM - UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Daniel Rodrigues

Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT

Prof. Dr. José Antônio Poli de Figueiredo

ODONTOLOGIA - UFRGS

Prof. Dr. Carlos A. Ferreira

COORDENADOR DO PPGEM

Aos meus Familiares

e à Ana Helena.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Lírio Schaeffer, Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LdTM - UFRGS), pela orientação e estímulo prestados para a realização deste trabalho. Bem como aos colegas Marcelo Rei, Fidel Romel Espinoza, Eduardo Cristiano Milke, Júlio César Menegotto e Cristine Machado Schwanke do LdTM pelo companheirismo.

Ao Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, Coordenador do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF - UFRGS) pela cedência do equipamento de difração de raios-X e da máquina universal de ensaios MTS.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, Coordenador do Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS (LAPOL - UFRGS) pela realização das análises termogravimétricas.

Ao Prof. Dr. Daniel Rodrigues do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e ao Prof. Dr. Antônio Carlos Farias Vilela do Laboratório de Siderurgia (LASID - UFRGS) pela realização das análises químicas.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS pela realização das eletromicrografias.

À Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller, Coordenadora do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC - UFRGS), pela cedência dos equipamentos de corrosão, e aos colegas Prof. Dr. Roberto Moreira Schröder pela cedência da célula eletroquímica e da máquina universal de ensaios (EMIC), bem como ao Acadêmico de Engenharia Metalúrgica Vinicius Milani pelo apoio na realização das análises de resistência à corrosão.

Ao Prof. Dr. José Rafael Rosito Coiro, Consultor Técnico-Científico do Laboratório

de Microscopia Eletrônica da Universidade Luterana do Brasil (LME - ULBRA), bem como aos técnicos em microscopia Leandro Gianluppi, Carlos Barboza, Maína Bonetti e Ana Helena Carlos Brittes pelo suporte técnico dado neste trabalho.

À Profª Heloisa Scherer, Diretora do Hospital de Clínicas Veterinárias desta Universidade (HCV - UFRGS) pela cedência do Bloco Cirúrgico do HCV - UFRGS.

À médica veterinária do HCV - UFRGS Marianne Lamberts e ao biólogo Henrique Záchia Leão, professor da Faculdade de Medicina da ULBRA pelo auxílio nos procedimentos cirúrgicos.

À TiBrasil, Clariant e Braskem pela doação da matéria-prima.

À Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS, pelo atendimento recebido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão de bolsas de estudos e verbas para compra de equipamentos.

Aos professores Dr. Telmo Roberto Strohaecker, Dr. Jair Koppe e Dr. Carlos Arthur Ferreira, Coordenadores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) no período de realização desta Tese, colegas e funcionários do PPGEM e Escola de Engenharia da UFRGS.

Aos professores Dr. Carlos Nelson Elias da Universidade Federal Fluminense e Dr. D.F. Williams da University of Liverpool pela cedência de cópias de artigos de autoria dos mesmos.

Aos professores Dr. Gerhard Jacob e Dr. Carlos Eugenio Daudt, Pró-Reitores de Pesquisa e de Ensino da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), pelo apoio acadêmico da Instituição.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	12
ÍNDICE DE TABELAS.....	17
LISTA DE SÍMBOLOS.....	18
LISTA DE ABREVIATURAS.....	20
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1) INTRODUÇÃO.....	24
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1) CIÊNCIA DOS BIOMATERIAIS.....	28
2.2) CLASSIFICAÇÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS PARA IMPLANTES.....	30
2.3) MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PÓ POR HIDRETAÇÃO-DEHIDRETAÇÃO (HDH).....	32
2.4) UTILIZAÇÃO DE HIDRETO DE TITÂNIO EM MPI.....	33
2.5) PREPARAÇÃO DA CARGA DE MOLDAGEM	36
2.6) MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO.....	41
2.6.1) <i>Parâmetros de Injeção</i>	42
2.6.2) <i>Extração química</i>	44
2.7) PROCESSO DE EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO.....	46
2.7.1) <i>Extração térmica</i>	46
2.7.2) <i>Processo de sinterização</i>	48

2.7.3) <i>A Influência dos Contaminantes</i>	51
2.8) CARACTERÍSTICAS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	56
2.9) RESISTÊNCIA MECÂNICA ATRAVÉS DA MICRODUREZA.....	57
2.10) CARACTERÍSTICAS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	59
2.10.1) <i>Conceitos Básicos</i>	59
2.10.2) <i>Resistência à Corrosão do Titânio</i>	61
2.11) IMPLANTES OSSEOINTEGRÁVEIS.....	63
2.11.1) <i>Implantes Odontológicos com Superfície Texturizada</i>	64
2.11.2) <i>Rugosidade da Superfície Texturizada</i>	67
3) OBTENÇÃO DE MATÉRIA - PRIMA.....	69
3.1) EQUIPAMENTOS.....	69
3.2) PRODUÇÃO DE PÓ DE TITÂNIO PELO PROCESSO DE HIDRETAÇÃO- DEHIDRETAÇÃO	70
3.3) PRODUÇÃO DE Pó DEHIDRETADO	73
4) PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE HIDRETO DE TITÂNIO.....	75
4.1) PRODUÇÃO DA CARGA PARA MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	76
4.2) MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO.....	78
4.2.1) <i>Ferramental</i>	78
4.2.2) <i>Confecção dos Parafusos Corticais</i>	79
4.2.3) <i>Simulação Computacional do procedimento de injeção</i>	80
5) PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DOS AGLUTINANTES.....	84
5.1) EXTRAÇÃO QUÍMICA.....	84

5.1.1) <i>Procedimento Experimental</i>	84
5.1.2) <i>Resultados e Discussões</i>	85
5.2) EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO.....	87
5.2.1) <i>Procedimento Experimental</i>	87
5.2.2) <i>Resultados e Discussões</i>	89
6) ANÁLISE QUÍMICA, MORFOLÓGICA E CRISTALOGRÁFICA.....	91
6.1) ANÁLISE QUÍMICA	91
6.1.1) <i>Procedimento Experimental</i>	91
6.1.2) <i>Resultados e Discussões</i>	92
6.2) ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	94
6.2.1) <i>Procedimento Experimental</i>	94
6.2.2) <i>Resultados e Discussões</i>	95
6.3) ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS).....	97
6.3.1) <i>Procedimento Experimental</i>	97
6.3.2) <i>Resultados e Discussões</i>	97
6.4) ESPECTROSCOPIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.....	98
6.4.1) <i>Procedimento Experimental</i>	98
6.4.2) <i>Resultados e Discussões</i>	99
7) ENSAIOS DE MICRODUREZA.....	101
7.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	101
7.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	101

8) ENSAIOS DE COMPRESSÃO.....	104
8.1) PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	104
8.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	104
9) ENSAIOS IN VITRO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	107
9.1) PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	107
9.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	108
9.2.1) <i>Ensaio Cronopotenciométrico</i>	110
9.2.2) <i>Ensaio de Polarização Potenciodinâmico</i>	112
10) ANÁLISE COMPARATIVA DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE TEXTURIZADA.....	117
10.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	117
10.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	117
11) ENSAIOS IN VIVO DE BIOCOMPATIBILIDADE.....	119
11.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	119
11.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	123
12) DISCUSSÃO GERAL.....	128
13) CONCLUSÕES:.....	130
14) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS:.....	132
BIBLIOGRAFIA.....	133
ANEXO I CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS COMPONENTES DO SISTEMA AGLUTINANTE	142
ANEXO II PADRÕES DE DIFRAÇÃO JCPDS.....	144
ANEXO III - PROTOCOLO DE PROCEDIMENTO DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DOS TECIDOS ÓSSEOS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (LME - ULBRA).....	145

ANEXO IV - DECLARAÇÕES DO HCV- UFRGS E ULBRA.....	147
ANEXO V - ANÁLISE HISTOFOTOMÉTRICA.....	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fases binárias Ti-H. [52].....	34
Figura 2: Arranjos cristalinos das diversas fases do titânio alteradas pela adição intersticial de hidrogênio, da esquerda para a direita α , β e δ . [53].....	34
Figura 3: Efeito do conteúdo de hidrogênio na densidade do sistema Ti-H [47].....	35
Figura 4: Curvas de análise térmica diferencial de amostras de titânio puro de Ti6Al4V, em fluxo de argônio [23].....	36
Figura 5: Ângulo de contato (α) entre as partículas de pó e o sistema aglutinante. (a) baixo ângulo (b) alto ângulo.....	36
Figura 6: Curva termogravimétrica do Hostamont TP EK 583®, fornecida pelo fabricante.....	38
Figura 7: Curva de carregamento típica de densidade da mistura versus a fração volumétrica de pó em um sistema aglutinante de ceras e polímeros [55, 61].....	40
Figura 8: Diagrama esquemático dos passos de processamento em moldagem de pós por injeção [57]	41
Figura 9: Representação de 2 formas de confecção de cavidades no molde. [63] “A” sem postigos e “B” com postigos.....	44
Figura 10 Principais problemas decorrentes da remoção de aglutinantes de peças moldadas por injeção. [55].....	45
Figura 11 Modelo teórico da extração dos aglutinantes	47
Figura 12 Curvas de extração térmica utilizadas por Barrière et al. [68].....	47
Figura 13 Modelo teórico das etapas que ocorrem durante a sinterização [55].....	49
Figura 14: Efeito do conteúdo de elementos intersticiais na resistência à tensão de escoamento e a ductilidade em uma junta soldada de titânio alfa [25].....	51
Figura 15 Diagrama de fases binárias do sistema Ti-O [52].....	54

Figura 16 Influência da concentração de oxigênio sobre as propriedades mecânicas do titânio [28].....	55
Figura 17 Coeficientes de difusão de oxigênio em titânio de estrutura alfa e beta [28].....	55
Figura 18: Curva real de tensão-deformação de amostras sinterizadas e/ou normalizadas termicamente à 1300 °C durante 1 h sob vácuo.[17].....	57
Figura 19: Evolução da dureza em função da profundidade realizada em amostras de titânio metálico e hidreto de titânio, obtidos por M / P e sinterizadas à 1300°C sob vácuo.[28]	58
Figura 20: Curva de polarização potenciodinâmica representativa para titânio em solução desaerada de Hank com pH neutro à 37 °C[82].....	62
Figura 21: Implantes dentários texturizados de titânio da marca FRIALIT®.....	64
Figura 22: Equipamento do processo Hidratação-Dehidratação (HDH).....	69
Figura 23: Forno tubular de atmosfera controlada.....	70
Figura 24: Máquina injetora ARBURG® utilizada nos experimentos de injeção.....	70
Figura 25: Ciclo de hidratação teórico.....	71
Figura 26: Distribuição granulométrica do pó de hidreto de titânio[18].....	72
Figura 27: Eletromicrografia de pó de hidreto de titânio obtido pelo processo HDH	72
Figura 28: Curva de dehidratação realizada com o pó de hidreto de titânio.....	73
Figura 29: Composição química das amostras de pó dehidretado.....	74
Figura 30: Fluxograma do processo de produção por moldagem de pós por injeção, à partir da produção do pó por hidratação.....	76
Figura 31: Inserto para injeção dos parafusos desenhados para os ensaios de biocompatibilidade.	79
Figura 32: Desenho do parafuso cortical (dimensões em mm).....	80

Figura 33: Simulação da frente de solidificação do fluido durante a injeção.....	81
Figura 34: Simulação da pressão no fluido durante a injeção.....	82
Figura 35: Postiço produzido para injeção dos parafusos corticais (cm).....	83
Figura 36 Amostras dos parafusos produzidos por MPI; da esquerda para a direita, peça “verde”, peça “marrom”, sinterizada e usinados.....	83
Figura 37 Eletromicrografias dos parafusos produzido pelo processo de MPI, sinterizados à 1300°C, (a) e (b) representam a mesma amostra.....	83
Figura 38: Curva de remoção de aglutinantes de amostras cilíndricas com H = 4,0 mm de titânio moldadas por injeção.....	85
Figura 39: Curva de extração química realizada em parafusos corticais.....	86
Figura 40: Ciclo aplicado de extração térmica, desidratação, pré-sinterização e sinterização..	88
Figura 41: Densidades dos parafusos corticais produzidos por MPI	90
Figura 42: Composição química dos contaminantes na amostra sinterizada à 1300°C comparada com a composição química de uma amostra de pó (com partículas < 45 µm) de titânio desidretado e da composição química do material fornecido pelo fabricante.....	93
Figura 43: Eletromicrografia típica da superfície da ponta e da cabeça das amostras de titânio sinterizado em em argônio à 1250°C (a) e 1300°C (b), respectivamente, sem tratamento superficial	95
Figura 44: Eletromicrografia típica da superfície de amostras sinterizadas a (a) 1270 e (b) 1300°C (lixadas).....	96
Figura 45: Eletromicrografia mostrando em detalhe agulhas de hidreto de titânio residual e carbonetos de titânio formados na sinterização (com ataque).....	96
Figura 46: Eletromicrografia mostrando em detalhe uma união entre 2 partículas de pó (“pescoço”) formado na sinterização.....	97
Figura 47: EDS típico das amostras sinterizadas em argônio, conforme o ciclo da Figura 40..	98

Figura 48: Espectros de difração de raios-X: (a) pó de hidreto de titânio, (b) pó de titânio desidretado, (c) amostra sinterizada carga de moldagem tradicional e (d) amostra sinterizada carga de moldagem hostamont.....	100
Figura 49: Ensaio típico de microdureza realizados em parafusos corticais, à partir da ponta do parafuso, como mostra o desenho esquemático (incluso no gráfico).....	102
Figura 50: Ensaio típico de microdureza realizados na direção perpendicular à superfície em amostras laminadas e normalizadas nas mesmas temperaturas em que os parafusos foram sinterizados.....	103
Figura 51: Curvas de tensão (em compressão) versus deformação (deslocamento) típicas de amostras usinadas e sinterizadas.....	105
Figura 52: Curva relacionando a resistência à compressão máxima obtida e a temperatura de sinterização.	106
Figura 53: Diagrama de Pourbaix para Ti em solução aquosa - E(V) versus pH[85], à 37°C. A linha vertical indica o pH utilizado no experimentos in vitro.....	109
Figura 54: Curvas cronopotenciométricas de amostras típicas de Ti sinterizado e do normalizado nas temperaturas de 1250, 1270 e 1300 °C, em solução de NaCl 1M, pH 1,00, 70°C.....	111
Figura 55: Curva de polarização potenciodinâmica típica com 2 ciclos de Ti sinterizado à 1250, 1270 e 1300°C, em solução de NaCl 1M, pH 1, com taxa 2 mV/s, à 70°C. (os índices 1 e 2 indicam o 1° e o 2° ciclos e sinal indica a direção).....	113
Figura 56: Curva de polarização potenciodinâmica típica com 2 ciclos de titânio laminado e normalizado à 1250, 1270 e 1300°C, em solução de NaCl 1M, pH 1, com taxa 2 mV/s, à 70° C.	113
Figura 57: Amostras sinterizadas à (a) 1250 °C, (b) 1270°C e (c) 1300°C, após os ensaios potenciodinâmicos.....	115
Figura 58: Sequência utilizada para o ato cirúrgico de implantação dos parafusos	122
Figura 59: Radiografia após 55 dias de implantação (espécime UB-113), cores invertidas. .	123

Figura 60: Eletromicrografias típicas para análise de histomorfometria.....125

Figura 61: Gráfico do tempo versus % recoberto e os Lotes de fabricação (temperatura de sinterização).....127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química (%peso), limite de resistência à tração (Rt), módulo de elasticidade (E), dureza (HB), densidade (ρ ; em g.cm-3) e tensão de escoamento (σ_Y) do titânio puro, da liga Ti6Al4V e do osso [25; 38 - 41].....	31
Tabela 2: Composição Química (% peso) do material inicial de acordo com o fornecedor (TiBrasil Ltda.).....	71
Tabela 3: Densidade e composição da carga de moldagem utilizada.....	77
Tabela 4: Comparação entre as análises químicas realizadas.....	94
Tabela 5: Rugosidade (Ra), torque para remover os implantes colocados em coelhos (N.cm) e percentual da superfície recoberta[40].....	118
Tabela 6: Medicamentos utilizados nos espécimes para o ato cirúrgico.....	120
Tabela 7: Relação do nº espécime, peso, nº de dias com implante.....	122

LISTA DE SÍMBOLOS

a - sistema aglutinante (sub-índice);

c - cera de carnaúba (sub-índice);

C_b - média da concentração do aglutinante remanescente na peça verde (% em peso);

C_i - concentração inicial do aglutinante (%em peso);

D_{bs} - coeficiente de interdifusão do aglutinante no solvente;

D_0 - coeficiente de difusão (m^2/s);

D_T - coeficiente de difusão dependente da temperatura (m^2/s);

E_0 - módulo de elasticidade (GPa);

E_S - módulo de elasticidade do sinterizado (GPa);

E_{ECS} - potencial eletroquímico em relação ao eletrodo de calomelano saturado (mV);

E_{ENH} - potencial eletroquímico em relação ao potencial normal de hidrogênio (mV);

f_N - fração volumétrica do componente genérico N (adimensional);

h - mistura de ceras hostamont (sub-índice);

H - dimensão da seção da peça (mm);

HB - dureza (Brinell);

Hv - dureza (Vickers);

i - densidade de corrente ($\mu A/mm^2$);

Ki - constante empírica;

$MHV_{0,5}$ - microdureza Vickers com carga de 500 g;

n - constante empírica;

$[O_2]$ - concentração de oxigênio (ppm);

Q_a - energia de ativação para a difusão (J/mol, cal/mol ou eV/átomo);

P - porosidade (%)

R - constante dos gases (8,31 J/mol.K, 1,987 cal/mol.K, ou $8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/atom.K);

T - temperatura (K ou °C);

t - tempo (minutos ou horas);

Ra - rugosidade média (μm);

Rt - resistência à tração (MPa);

Rz - rugosidade máxima (μm);

W_N - peso do componente N (gramas);

α - fase alfa;

β - fase beta;

δ - fase delta;

ϵ - fase épsilon;

ϕ - carga sólida;

π - constante empírica;

σ_y - tensão de escoamento;

ρ_N - densidade teórica do componente N (g/cm^3).

LISTA DE ABREVIATURAS

ADS - adsorvido (sub-índice);

ASTM - American Society for Testing and Materials;

ANOVA - Analysis of Variance, análise de variância;

c.c.c - cúbico de corpo centrado;

c.f.c. - cúbico de face centrada;

CFMV - Conselho Federal de Medicina Veterinária;

DTA - Análise Térmica Diferencial;

ECAP - Equal Channel Angular Pressing;

ECS - Eletrodo de calomelano saturado;

EDS - Espectroscopia por Dispersão em Energia;

EVA - poli(etileno-co-acetato de vinila);

FDA - Federal Drug and Administration of USA;

HDH - Hidratação-Dehidratação;

h.cp. - hexagonal compacto;

HCv - Hospital de Clínicas Veterinárias;

ISO - International Standards Organization;

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas;

LdTM - Laboratório de Transformação Mecânica;

LaSid - Laboratório de Siderurgia;

M / P - Metalurgia do Pó Convencional;

MIM - Metal Injection Moulding;

MPI - Moldagem de Pós por Injeção;

PEAD - poli(etileno) de alta densidade;

PMMA - poli(metacrilato-metil);

PVD - Physical Vapour Deposition - Deposição Física de Vapor;

t.f.c. - tetragonal de face centrada;

TGA - Análise Termogravimétrica.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a produção e caracterização de componentes sinterizados de titânio para aplicação biomédica, obtidos através do processo de fabricação chamado de Moldagem de Pós por Injeção (MPI), ou “*Metal Injection Molding*” (MIM) na língua inglesa. Para a produção dos componentes de titânio, utilizou-se de pós de hidreto de titânio produzidos pelo processo de Hidretação-Dehidretação (HDH), no Laboratório de Transformação Mecânica - UFRGS. Foram realizados ensaios para a caracterização dos componentes sinterizados quanto às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, características morfológicas e de biocompatibilidade.

Este trabalho concentra-se no desenvolvimento e produção de componentes para área odontológica (implantodontia) e médica, visando a implementar a técnica de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) de hidreto de titânio para aplicação na produção de implantes, tendo em vista que, atualmente, este processo não é utilizado para tal fim.

Para as análises de biocompatibilidade foram produzidos parafusos corticais para utilização como implantes. Após a caracterização morfológica e química dos implantes produzidos foram realizados ensaios *in vitro* de corrosão e *in vivo* de biocompatibilidade onde foi possível observar algumas características da superfície do implante como, por exemplo, a susceptibilidade à corrosão por frestas e elevado recobrimento ósseo do implante.

ABSTRACT

Metal Injection Moulding (MIM) is a recent process and its principal economic application aims to produce small components with high complex parts. Production of parts by this process produces an intrinsic texturization (roughness and porosity) in the end produced parts. This intrinsic factors can facilitate a good fixation between bone and implant in biomedical applications. Thus, Metal Injection Moulding (MIM) of titanium powders can be used in production of medical and odontological implants with small dimensions.

This work aims to a production and characterization of sintered titanium parts for biomedical application, by the Metal Injection Molding process. To produce this titanium parts was used a titanium hydride powder produced by an Hydride-Dehydride (HDH) process, in the Metalforming Laboratory - UFRGS. Tests were realized to characterize the sintered parts with respect to their mechanical properties, corrosion resistance, morphological analysis and biocompatibility.

This work is focused on the development and production of medical and odontological parts (implants), with the objective to implement MIM technique using titanium hydride, due to the fact that this process is not being used to produced there parts.

There were produced cortical screws to use with implants. Also mechanical properties of sintered parts, corrosion resistance and biocompatibility were analysed. After mechanical, chemical and morphological analysis of implants were *in vitro* and *in vivo* essays performed, thus it was possible to observe some important characteristics of the implant surface, like , for example, susceptibility to crevice corrosion and elevated connection between an implant and part bone.

1) INTRODUÇÃO

A Moldagem de Pós por Injeção (MPI) é um processo recente e sua principal aplicação econômica concentra-se na produção de componentes de pequenas dimensões e de elevada complexidade geométrica. A produção de componentes por esse processo gera uma texturização (rugosidades e porosidades intrínsecas) no componente final (implantes). Esses fatores intrínsecos podem facilitar uma boa fixação do osso ao implante. Assim, a Moldagem de Pós por Injeção em titânio se enquadra no processo para a produção de implantes odontológicos e implantes médicos de pequenas dimensões.

Implantes cirúrgicos são usualmente submetidos a condições de trabalho agressivas, como corrosão, atrito e cargas mecânicas (estáticas e dinâmicas) e falhas prematuras dos implantes metálicos são influenciados por vários fatores que incluem: a seleção do material; forma de fabricação; procedimento médico de implantação; complicações pós-operatórias e uso indevido pelos pacientes.^[1]

De acordo com Froes^[2], em muitos casos o titânio compete com o aço inoxidável, mas em um nicho onde é necessário baixo peso, resistência à corrosão e biocompatibilidade o titânio é superior ao aço inoxidável como, por exemplo, em próteses. Assim o titânio e suas ligas são excelentes materiais para implantes médicos devido a estas características: alta relação resistência / peso e excelente resistência à corrosão (oxidação, degradação e abrasão) em diversos meios e alta biocompatibilidade.^[3-4]

O titânio comercialmente puro apresenta propriedades mecânicas semelhantes às ligas de ouro tipo III e IV, Ni-Cr e Co-Cr de odontologia. Dessa forma, vem sendo utilizado na confecção de artefatos protéticos como coroas, aparelhos removíveis e mais recentemente em infra-estruturas de próteses sobre implantes.^[5]

O titânio é atualmente o material mais utilizado para a confecção dos implantes osseointegrados devido a sua ótima aceitação biológica pelo osso. O alto grau de biocompatibilidade é atribuído, em parte, à estável camada de óxido de titânio que facilita a deposição e adesão da matriz extracelular na interface osso - implante. A composição e estrutura da camada oxidada, por sua vez, depende da técnica utilizada para o condicionamento da

superfície a implantar.^[6]

A biocompatibilidade leva em consideração a resposta biológica ao implante, a bioadesão (osteocondutividade e osseointegração) e a resposta imunológica, como alergias, toxicidade, mutagênese ou carcinogênese dos tecidos.^[7]

O baixo módulo de elasticidade do titânio alfa (~100 GPa) favorece sua aplicação como implante dentário; isto aproxima as características do material implantado às do osso (10 - 30 GPa), possibilitando melhor distribuição das cargas na região adjacente ao implante e, conseqüentemente, redução da dor no período inicial de recuperação do paciente.^[8-11]

O objetivo deste trabalho foi produzir implantes pelo processo MPI utilizando uma rota alternativa à rota tradicional e analisar os resultados de resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade sobre superfícies dos implantes. A variação da textura da superfície com a temperatura de sinterização foi a característica mais marcante nas análises realizadas.

Os estudos da topografia da superfície do implante em resistência à corrosão e na biocompatibilidade mostraram que o osso se deposita indistintamente em superfícies porosas ou lisas, seja em implantes de cerâmica, titânio, ou em ampla variedade de outras superfícies. A rugosidade portanto, não é condição necessária para que ocorra deposição óssea, entretanto, desempenha um papel preponderante no percentual de deposição óssea sobre a superfície do implante, assim como na velocidade com que essa deposição ocorre.

Atualmente, na texturização das superfícies dos implantes destacam-se as tratadas com plasma de titânio, a superfície denominada SLA, tratada com jatos de areia (partículas pequenas) seguida de ataque ácido. Esses processos são realizados após a produção dos implantes, por usinagem ou forjamento.

A metalurgia do pó tradicional (M/P) tem sido usada com sucesso para produção de componentes odontológicos e médicos.^[3, 12-13] Entretanto, a M/P é limitada a peças com geometria simples, não permitindo a confecção de peças com geometrias mais complexas, as quais são encontradas freqüentemente em implantes médicos e componentes estruturais.

A utilização do processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) caracteriza-se pela aplicação na fabricação de peças pequenas e de elevada complexidade, característica ideal para a produção de implantes endoósseos, além de gerar peças texturizadas com valores de rugosidade superiores à de amostras usinadas. Devido a estes fatores, no presente trabalho, foi adotada a

tecnologia de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) metálicos como alternativa na fabricação de produtos com aplicação na indústria médica / odontológica.

A produção de componentes de titânio através do processo MPI pode ser altamente competitiva com outros processos de fabricação para produção de componentes pequenos, texturizados e com geometria complexa.

A alteração da rugosidade através da mudança dos parâmetros do processo de fabricação MPI pode alterar a característica de osteointegração. Também a implementação de ligas especiais como as ligas de Ti30Ta, podem ser desenvolvidas para utilização em implantes dentários.^[11]

Entretanto, o processo de produção por MPI pode gerar contaminação por nitrogênio, oxigênio e carbono nos implantes produzidos que podem causar alterações nas propriedades mecânicas. Estes últimos constituintes são encontrados principalmente na composição do sistema aglutinante utilizado como meio para a injeção dos implantes no molde, enquanto que o nitrogênio pode advir da atmosfera de sinterização.

Recentemente, o aumento do conhecimento da metalurgia do titânio demonstrou que, quando usado corretamente como elemento de liga temporário o hidrogênio, pode ser uma ferramenta poderosa nos processos envolvendo titânio,^[15-16] como, por exemplo, no caso da Moldagem de Pós por Injeção (MPI). No processo MPI a sinterização das partículas elementares ocorre mais rapidamente quando estas estão hidrogenadas.^[17]

Em um processo convencional de produção de pós para o processo MPI utiliza-se a seqüência a seguir: hidratação, cominuição, separação granulométrica e desidratação,^[18-22] sendo que a desidratação ocorre diretamente sobre o pó de hidreto de titânio. Após a desidratação o processo segue para a produção da carga de moldagem ("*feedstock*"), moldagem por injeção e sinterização.

Rodrigues et al.^[23] em metalurgia do pó convencional (M/P) e Bose^[24] em moldagem de pós por injeção (MPI) citam a possibilidade da utilização de hidreto de titânio como material de partida para a produção de peças por M/P e MPI.

Além do tamanho ideal de partícula, a sua composição química e a composição dos aglutinantes utilizados, os ciclos das etapas de extração e sinterização (tempo e temperatura) foram controlados e otimizados, justificados pelo fato de que, quanto maior o tempo e a temperatura de extração poderá ocorrer um aumento da absorção de oxigênio, carbono e de

nitrogênio, mesmo com o uso de uma atmosfera inerte de argônio 5.0 (99,999 % em peso). ^[10]

A utilização do processo de fabricação por MPI para implantes de titânio possui as seguintes etapas: desenho do molde, seleção da composição química, tamanho médio de partícula e da composição do sistema aglutinante, parâmetros de injeção elaboração dos ciclos de extração térmica e sinterização.

Após a produção dos implantes com controle do processo MPI e das características mencionadas, alterando apenas a temperatura de sinterização, foram avaliadas a resistência mecânica, resistência à corrosão e biocompatibilidade dos implantes produzidos. Pois este processo de produção gera uma texturização (rugosidade) inerente ao processo e pode alterar significativamente a resistência à corrosão e a biocompatibilidade.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) CIÊNCIA DOS BIOMATERIAIS

A ciência dos biomateriais examina as propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais bem como as complexas reações do hospedeiro com o material, da sua superfície e das aplicações dos biomateriais. A ciência dos biomateriais foi definida oficialmente como “o estudo e conhecimento das interações entre seres vivos e materiais sem vida”, o biomaterial sendo “um material que pretende-se conectar (que contenha uma interface) com sistemas biológicos para avaliação, tratamento, acrescentar ou substituir qualquer tecido, orgânico ou função do corpo”.^[32]

O desenvolvimento de biomateriais está relacionado ao desenvolvimento moderno da medicina e dos novos materiais. O aço inoxidável e as ligas de cromo e de cobalto foram os primeiros materiais usados com sucesso dentro do corpo para fixação de ossos fraturados. Em meados de 1960, Charnley fez a primeira tentativa para unir uma prótese de quadril de aço inoxidável junto com poli(etileno) de alta densidade com cimento ósseo de metacrilato. Isto pôde ser considerado o princípio da ortopedia moderna na qual o desenvolvimento de melhores materiais tornou-se um papel principal. Nos anos 60, a excelência de titânio foi descoberta em medicina.^[26] Naquele momento, alguns materiais começaram a ser classificados como biomateriais.

Vários materiais (polímeros, cerâmicas, compósitos e metais com melhores propriedades) e aplicações (ortopedia, vascular e cirurgia de coração, etc.) foram desenvolvidos desde então. Hoje, há um grande número de profissões diferentes que trabalham com problemas associados aos biomateriais. Devido a isto, a aproximação científica entre as ciências é essencial.

Há organizações internacionais que fornecem recomendações e padrões para a fabricação e teste de biomateriais (ISO = Internacionais Standards Organization, ASTM = American Society for Testing and Materials); também há, em diversos países, setores que supervisionam aplicações de biomaterial em uso humano, sendo a organização americana a mais conhecida e de maior exigência das organizações de controle, o chamado FDA (*"Food and Drug*

Administration of USA).^[33] Deve ser apontado que o FDA não regula os materiais utilizados nos dispositivos médicos, mas sim os próprios dispositivos. A biocompatibilidade do material é um fator central em dispositivos pretendidos para uso dentro do corpo. Biocompatibilidade foi oficialmente definida como “a habilidade de um material para realizar, com um hospedeiro apropriado, resposta em uma aplicação específica”.^[32] Existem dois fatores principais que determinam a biocompatibilidade de um material: as reações do hospedeiro induzidas pelo material e a degradação do material no corpo humano.^[34]

Observando-se os fatores mencionados nota-se que, o titânio possui grande destaque em estudos que relacionam as reações entre esse (implante) e o seu hospedeiro dentre os biomateriais. Bem como as demais propriedades o tornaram um material de engenharia de aplicação relativamente recente: o titânio possui uma densidade razoavelmente baixa (4,5 g/cm³), que representa 60 % da densidade do aço, e um elevado ponto de fusão (1660 °C), estrutura cristalina hexagonal compacta e um módulo de elasticidade de 102 GPa na forma policristalina. Suas ligas são bastante resistentes, atingindo valores de limite de resistência à tração entre 230 - 460 MPa, na forma recozida, em temperatura ambiente.^[35, 36] Através da redução do tamanho do grão pode chegar a valores de 89 % superiores ao limite convencional de elasticidade (amostras de grãos grosseiros), redução do grão realizada pelo processo de ECAP ("*Equal Channel Angular Pressing*").^[37] Um osso cortical que possui aproximadamente 180 MPa de resistência à tração^[38] e, segundo Moroi^[39], seu módulo de elasticidade é de 14,7 GPa.

A maior limitação do titânio é a elevada reatividade química com outros elementos, principalmente oxigênio, em elevadas temperaturas. A principal característica do titânio, entretanto, é a sua elevada resistência à corrosão em temperatura ambiente, com excelente resistência ao ar, e à atmosfera marinha e a uma grande variedade de atmosferas industriais.^[35]

Em relação aos outros biomateriais, o titânio puro possui boa resistência à corrosão sob tensão, elevadas propriedades mecânicas e boa resistência à fadiga, mesmo quando imerso em solução salina. Esse metal permite o crescimento do osso na sua interface, com preenchimento dos poros e da rugosidade introduzida durante a fabricação.

Quando imerso em fluidos do corpo humano, o titânio tem resistência à corrosão superior a do aço inoxidável. Em termos de resistência à tração ou à fadiga, o titânio comercialmente puro não é tão resistente quanto o aço ou as ligas de titânio, mas, tem um módulo de elasticidade intermediário que pode ser influenciado pela textura cristalográfica. A resistência ao impacto é comparável à dos aços de baixa liga temperados e revenidos, podendo

exibir um aumento de tenacidade a baixas temperaturas, dependendo do controle de impurezas intersticiais e constituintes fragilizantes. Na engenharia, o critério de seleção mais significativo de uma liga de titânio, para um determinado emprego, depende da temperatura de serviço em questão.^[40]

Para aplicações biomédicas, explora-se o caráter inerte do titânio, ou seja, sua resistência à corrosão pelos fluidos do corpo humano. Suas aplicações nesta área incluem desde bombas e dispositivos de corações artificiais a "stents".^[40] Aplicações estruturais como parafusos, próteses endovasculares, implantes odontológicos e próteses de ossos de braços, pernas e joelhos. Diversos autores^[40-41] têm demonstrado a superioridade do titânio como biomaterial em relação a outros metais.

Esforços tem sido concentrados no sentido do aperfeiçoamento da integração do osso ao implante (osseointegração). Nesse sentido, tem-se usado implantes com superfícies texturizadas que possuem porosidades especialmente preparadas, que promovem um crescimento do osso para o interior dos poros. Obtém-se, assim, ligações mais fortes e duradouras. Aplicações recentes incluem a utilização de fios da liga Ti-15Mo-5Zr-3Al para suturas e fixação de implantes, bem como a exploração do efeito memória de forma em ligas Ni-Ti para criar tensões compressivas com o objetivo de forçar a reconstituição de ossos quebrados ou dilatar vasos sanguíneos.^[42]

2.2) CLASSIFICAÇÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS PARA IMPLANTES

De acordo com a Norma ASTM F-67 o titânio puro para emprego em implantes é dividido em quatro graus baseados na sua composição química. A principal diferença entre os graus de titânio puro está associada ao teor máximo de ferro e oxigênio permissível. Mostra-se na Tabela 1 a composição química e as propriedades mecânicas do titânio e ligas. Como pode-se observar na Tabela 1, o titânio puro possui baixo módulo de elasticidade e limite de resistência à tração inferior ao da liga de titânio Ti6Al4V. O módulo de elasticidade do titânio com pureza comercial é da ordem de 6 vezes maior que o do osso cortical. Apesar da Tabela 1 apresentar o módulo de elasticidade do osso como 15 GPa, alguns autores^[43-44] apresentam o valor do módulo de elasticidade do osso situado entre 14-22 GPa, e 48 GPa no esmalte dos dentes e 13,8 GPa na dentina.

A importância de considerar o módulo de elasticidade do material para emprego como implante deve-se ao fato de que os resultados de estudos de simulação utilizando elementos finitos indicam que materiais com menores módulos de elasticidade apresentam melhor

distribuição de tensão na interface com o osso e facilitam a absorção. Percentuais de ferro superiores a 0,5% aumentam a resistência mecânica do titânio por mecanismos de endurecimento por solução sólida, mas reduzem sua resistência à corrosão.^[40] Embora o teor de oxigênio de maior valor da norma ASTM F67, mostrado na Tabela 1, seja de 0,4 % em peso, Andersen^[9] cita que, após a etapa de sinterização, o teor final de oxigênio poderá atingir 0,6 % em peso.

Tabela 1: Composição química (%peso), limite de resistência à tração (Rt), módulo de elasticidade (E), dureza (HB), densidade (ρ ; em $g.cm^{-3}$) e tensão de escoamento (σ_y) do titânio puro, da liga Ti6Al4V e do osso^[25; 38 - 41]

Liga	ASTM	O	Fe	H	C	N	Rt (MPa)	E (GPa)	HB	ρ	σ_y (MPa)
Ti 35	8265 Grau 1, F67 Grau 1	0,18 máx.	0,20 máx.	0,015 máx.	0,10 máx.	0,03 máx.	235	100	120		170
Ti 50	8265 Grau 2, F67 Grau 2	0,25 máx.	0,30 máx.	0,015 máx.	0,10 máx.	0,03 máx.	338	100	160		280
Ti 65	B265 Grau 3, F67 Grau 3	0,35 máx.	0,30 máx.	0,015 máx.	0,10 máx.	0,03 máx.	441	100	200		380
Ti 75	B265 Grau 4 F67 Grau 4	0,40 máx.	0,50 máx.	0,015 máx.	0,10 máx.	0,05 máx.	540	102	250		480
Ti 100	AMS 4921	0,40	0,50	0,010	0,10	0,05	705	105	295	4,51	
Ti6Al4V		0,13	0,25	0,012	0,08	0,05	880	115		4,43	
Osso cortical							186	15			
Tíbia							140	18,1			

Entre as ligas de titânio com pureza comercial emprega-se a de grau 2 e 3 para a fabricação dos implantes dentários. Como mostra a Tabela 1, a liga de grau 1 possui baixa resistência mecânica e a de grau 4, devido ao maior teor de ferro, apresenta menor resistência à corrosão. O titânio puro de grau 4 é mais usado para os implantes ortopédicos. O Ti grau 4 é indicado para a fabricação de implantes odontológicos de menores dimensões, 3,3 mm por exemplo.^[40]

2.3) MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PÓ POR HIDRETAÇÃO-DEHIDRETAÇÃO (HDH)

Os processos térmicos que usam o hidrogênio como elemento de liga temporário podem facilitar a fabricação e melhorar as características finais das ligas de titânio. Neste processo o hidrogênio é adicionado à liga de titânio através da colocação desta liga em um meio com relativamente alta temperatura em uma atmosfera de hidrogênio.^[45] Usa-se hidrogênio como elemento de liga temporário em metalurgia do pó permitindo uma produção de pós de alta qualidade pelo método de Hidretação-Dehidretação (HDH). Reduz-se a duração do tempo de "Mechanical Alloying" para a produção de ligas nanocristalinas e compósitos, melhor sinterização em baixas temperaturas, redução da temperatura requerida para "Hot Isostatic Pressure" (HIP) para atingir a densidade completa.^[45]

Dentre os processos de produção de pó de titânio o processo de Hidretação-Dehidretação (HDH), embora apresente custo agregado superior, aparece como alternativa interessante na produção de pó de titânio comercialmente puro ou pré-ligado pelo fato de utilizar como material de partida cavacos ou retalhos de operações de usinagem, estampagem e fundição reduzindo o custo final do produto. Este processo pode ser aplicado em titânio puro ou ligado.^[18-22]

O processo HDH consiste na fragilização do material metálico por ação de hidrogênio intersticial, formando hidretos de titânio altamente frágeis, os quais são facilmente cominuídos em moinhos de baixa energia. O titânio puro é composto basicamente da fase alfa (α), enquanto que as ligas de titânio são materiais muito complexos com 2 fases presentes, fase alfa (α) de sistema cristalino hexagonal compacto (*h.cp.*), mais susceptível à fragilização por hidrogênio com baixa solubilidade e difusividade, e fase beta (β) de sistema cristalino cúbico de corpo centrado (*c.c.c.*) com propriedades opostas.^[46] O hidrogênio forma uma solução sólida intersticial no titânio α quando em proporção menor que 0,2 % em peso, acima deste teor ocorre a formação da fase intermetálica delta (δ) de sistema cristalino cúbico de face centrada (*c.f.c.* - estrutura CaF_2) chamada de hidreto de titânio. Essa fase é eletricamente condutora, de elevada dureza, menor densidade e mais frágil que o metal de origem.^[47] Sendo que na fase intermetálica delta (δ) o titânio localiza-se nas arestas do cristal e o hidrogênio nas faces. Existem ainda duas fases, a épsilon (ϵ) e a gama (γ) que possuem o sistema cristalino tetragonal de face centrada (*t.f.c.*).^[48]

Após a cominuição, no processo tradicional, o pó de hidreto de titânio é, então, desidretado sob vácuo (10^{-5} Torr) a uma temperatura da ordem de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[18-22] As temperaturas de desidretação envolvidas podem ser menores que as temperaturas de hidretação. Embora alguns autores sugiram que para decompor totalmente o hidreto a seus constituintes originais (titânio e hidrogênio) a mesma quantidade de calor deve ser adicionada ao sistema, o chamado calor de decomposição,^[49] nas mesmas condições de temperatura e pressão.

O diagrama de equilíbrio do titânio-hidrogênio é mostrado na Figura 1. Este sistema Ti-H determina a concentração $[Y]=[H]/[Ti]$,^[47] que contém várias fases de arranjos cristalinos: α (*h.c.p.*, $[Y]\leq 0,1$), β (*c.c.c.*, $[Y]\leq 1,0$), δ (*c.f.c.*, $[Y]\approx 2$) e a sua modificação em baixa temperatura ϵ (*t.f.c.*, $[Y]\approx 2$).^[50] A Figura 2 contém as representações esquemáticas das fases hexagonal compacta, cúbica de corpo centrado e cúbica de fase centrada. Uma outra formação é observada na fase α em baixas concentrações de hidrogênio que é metaestável e a estrutura cristalina é γ (*t.f.c.*).^[48] A formação do hidreto de titânio ocorre com a combinação direta do hidrogênio com o metal em temperaturas em torno de $400 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O diagrama corresponde basicamente, a um sistema eutetóide simples tendo por constituintes finais uma solução de titânio alfa com hidrogênio dissolvido e uma fase beta aproximando-se da composição estequiométrica TiH_2 . A dissociação do hidreto de titânio é feita sob vácuo, em temperaturas a partir de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[18-22]

O pó de hidreto de titânio é estável em temperatura ambiente, inerte à água e a grande parte dos reagentes químicos, possui cor cinza e brilho metálico, com densidade $3,8\text{ g/cm}^3$. Em elevadas temperaturas pode ser atacado por ácidos e agentes oxidantes e queima rapidamente quando incendiado.^[47]

A densidade da composição Ti - H como função do conteúdo de hidrogênio, foi determinado por Beck^[51] (Figura 3). Estas densidades, determinadas gravimetricamente, estão, em geral, em concordância com dados de outros autores.^[47]

2.4) UTILIZAÇÃO DE HIDRETO DE TITÂNIO EM MPI

Senkov e Froes^[14-15] apresentam a possibilidade de o hidrogênio ser utilizado como um elemento de liga no titânio que pode ser facilmente adicionado e removido sem fusão, pois a reação do hidrogênio com o titânio é reversível devido a entalpia positiva da solução no titânio.

H-Ti

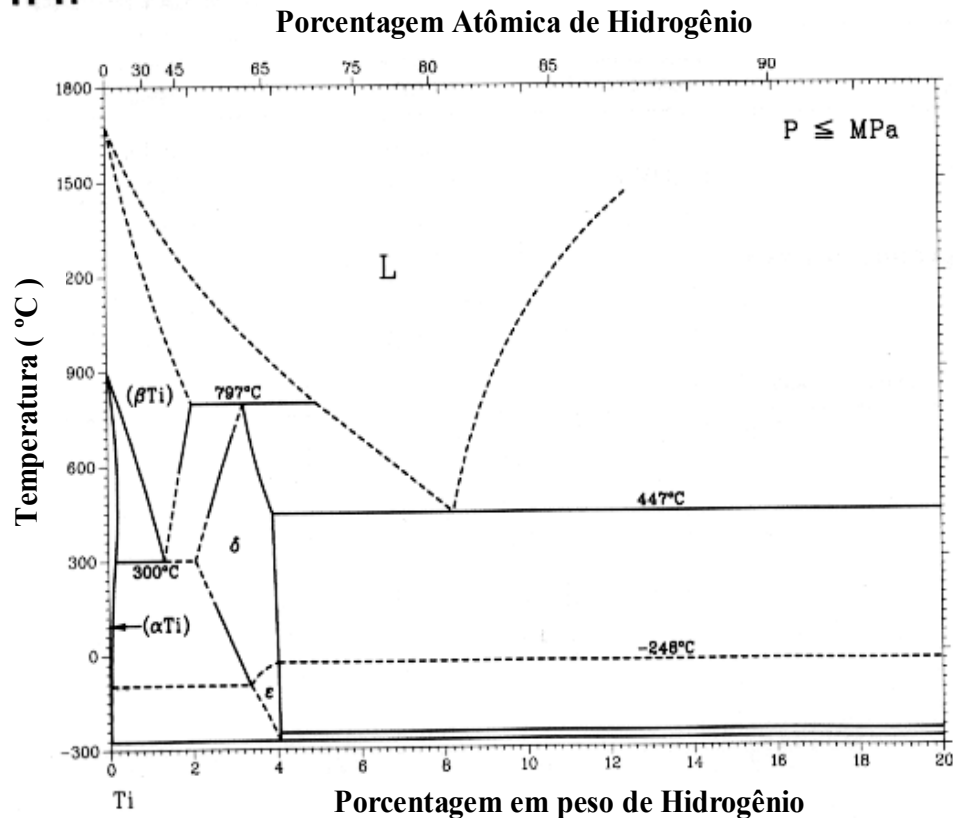
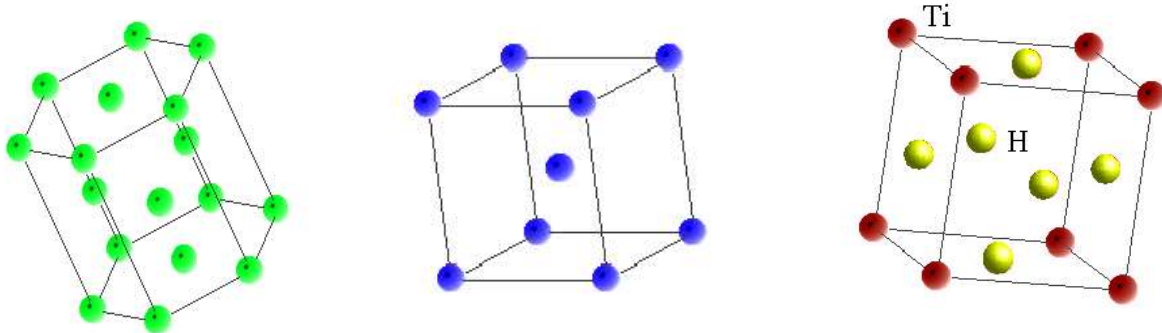


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fases binárias Ti-H. ^[52]



Hexagonal compacto (h.c.p.) Cúbico de corpo centrado (c.c.c.) Cúbico de face centrada (c.f.c.)
Figura 2: Arranjos cristalinos das diversas fases do titânio alteradas pela adição intersticial de hidrogênio, da esquerda para a direita α , β e δ . ^[53]

trabalhos realizados utilizando-se pó de hidreto de titânio como material de partida têm demonstrado que esta técnica pode ser uma grande alternativa para redução do teor final de contaminantes quando se emprega a metalurgia do pó. Resultados experimentais de uma pesquisa realizada por Ameyama et al.^[17], e citado por Bose^[24] na área de moldagem de pós de titânio por injeção, mostraram que os pós de hidreto de titânio após a sinterização apresentaram maiores taxas de densificação (97% da densidade teórica) que os pós de titânio. Este fenômeno é atribuído ao processo de dehidretação do titânio, que ocorre entre 500 a 600 °C.^[20] Além disto a

utilização de partículas de pó de hidreto de titânio que possui densidade menor que a do titânio, conforme pode ser observado na Figura 3, pode ser um fator que esteja diretamente relacionado com a densificação final da peça.

O processo de utilização do pó de hidreto de titânio, é, sem dúvida, uma excelente alternativa para reduzir a reatividade do pó de titânio. A utilização destes hidretos como pó aumenta a energia livre de Gibbs para formação de possíveis contaminantes durante o processo, ou seja, os hidretos promovem a formação de uma camada protetora, a qual reduz a difusividade do oxigênio no titânio. Este conceito pode também ser aplicado ao processo de metalurgia do pó convencional (M/P) com vantagens em relação à formação de contaminantes. Entretanto, a alta fragilidade do pó de hidreto de titânio dificulta o processo de compactação do material, o que pode ser compensado pelo uso de material lubrificante de baixa temperatura de degradação misturado ao pó.^[15]

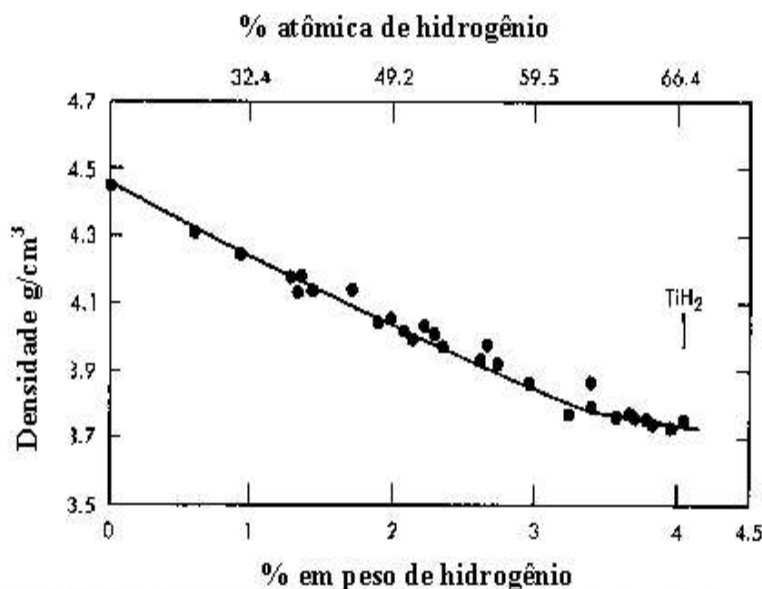


Figura 3: Efeito do conteúdo de hidrogênio na densidade do sistema Ti-H^[47]

Rodrigues et al.^[23] através de resultados de curvas de análise térmica diferencial (DTA) exibida na Figura 4, citam que as temperaturas que a desidratação pode ocorrer são 350 °C e 550 °C.

Os mesmos autores^[23] sugerem a possibilidade do processo de desidratação ocorrer em conjunto com a sinterização das amostras de hidretadas da liga Ti6Al4V obtidas por metalurgia do pó convencional (M/P).

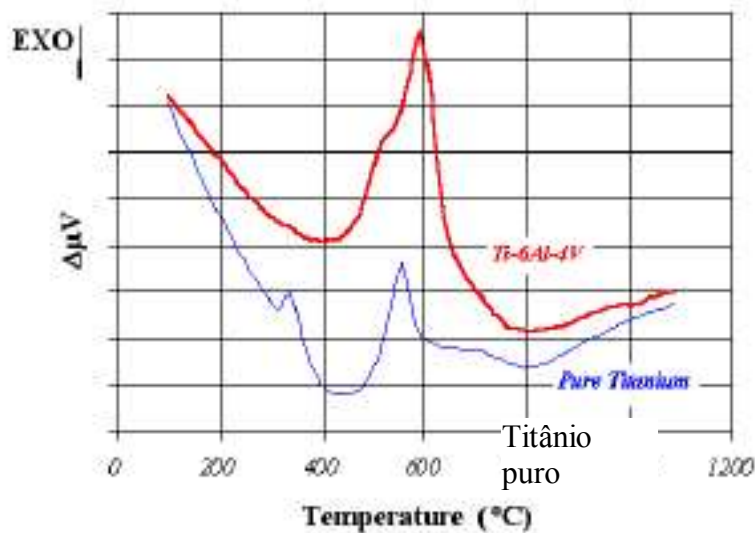


Figura 4: Curvas de análise térmica diferencial de amostras de titânio puro de Ti6Al4V, em fluxo de argônio^[23]

2.5) PREPARAÇÃO DA CARGA DE MOLDAGEM

Segundo German^[55] o sistema aglutinante (“*binder*”) é um veículo temporário para compactar homogeneamente as partículas de pó na forma desejada e então manter as partículas nessa forma até o início da sinterização. As composições dos aglutinantes e as técnicas de extração (“*debinding*”) são as principais diferenças entre os vários processos MPI.

Um requisito para o aglutinante é que ele permita o fluxo e a compactação das partículas dentro da cavidade da matriz. O sistema aglutinante deve ter um baixo ângulo de contato, que propicia um maior teor de sólidos e homogeneidade. Um baixo ângulo de contato entre as partículas de pó e o sistema aglutinante (Figura 5) mantém as partículas sob compressão devido à força interna capilar, diminuindo a distorção e movimento de partículas. Um pequeno ângulo de contato entre as partículas de pó e o sistema aglutinante assegura que as partículas serão mantidas pela força de capilaridade, deste modo, prevenindo distorção e movimento das partículas.^[55]

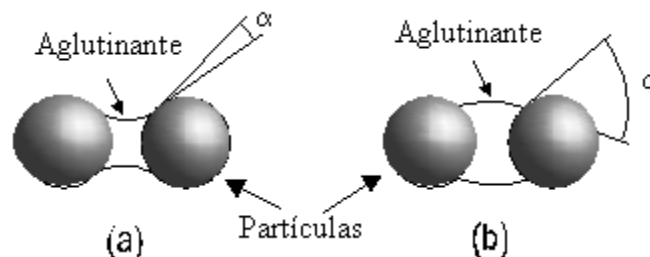


Figura 5: Ângulo de contato (α) entre as partículas de pó e o sistema aglutinante. (a) baixo ângulo (b) alto ângulo

A utilização de múltiplos componentes no sistema aglutinante permite a decomposição progressiva na extração. Enquanto um componente é removido, os componentes restantes do

sistema aglutinante mantém as partículas de pó no lugar e retém a forma do compactado nesse primeiro estágio de extração. Subseqüentemente, o componente do aglutinante restante vaporiza através dos poros abertos, sem gerar uma pressão interna de vapor, que possa causar falha no compactado.^[56]

A carga de moldagem de pós por injeção (“*feedstock*”) é composta da mistura de pós metálicos e do sistema aglutinante. A composição de uma carga de moldagem que produza bons resultados considera diversos fatores. É necessária uma quantidade suficiente de aglutinantes para preencher todos os espaços entre as partículas e lubrificar o deslizamento das partículas durante a moldagem. Em geral, a viscosidade desta carga de moldagem deve ser similar ao de uma pasta de dentes. Normalmente, a viscosidade depende da relação entre o sistema aglutinante e o pó metálico. Por exemplo, para elevada relação entre o aglutinante e pó metálico irá gerar uma elevada viscosidade e uma quantidade insuficiente de aglutinantes para preencher as cavidades existentes entre as partículas de pó. Conseqüentemente, uma dificuldade na moldagem por injeção da carga. Entretanto um elevado teor de sistema aglutinante é também indesejado pois o componente perde sua forma durante o processo de extração.^[56]

Os sistemas aglutinantes (“*binders*”) utilizados são baseados em algum tipo de ceras e de poli(etileno). Mas polímeros biodegradáveis, celulose, gel, água e várias substâncias inorgânicas são utilizadas. Um sistema que possui temperatura de fusão de 150 °C é constituído de 65 % de parafina, 30 % de poli(propileno) e 5 % de ácido esteárico. Um sistema aglutinante típico possui 40 % em volume da mistura e corresponde à 6 % em peso, se o pó metálico for aço.^[56] Para o titânio, que possui a densidade teórica de aproximadamente a metade da densidade teórica do aço, é possível concluir que o sistema aglutinante represente no mínimo 12 % em peso.

Uma carga de injeção não homogênea gera defeitos no processo de injeção. Conseqüentemente, práticas especiais de mistura dos componentes são necessárias na produção da carga de moldagem. O último passo na preparação da carga de moldagem é a formação de “*pellets*” para facilitar o transporte durante o procedimento de injeção.^[56]

Além destas diferenças, a produção de uma carga para MPI parece ser um processo difícil quando utiliza-se de partículas finas. Além disso, a elevada reatividade do titânio é um fator que dever ser considerado, principalmente quando esse é aquecido juntamente com aglutinantes orgânicos.

As ceras são muito utilizadas na MPI por causa de seu pequeno tamanho de molécula,

característica termoplástica, baixa temperatura de fusão e boa molhabilidade. As ceras mais utilizadas são a parafina, cera de abelha e cera de carnaúba, bem como muitas ceras do tipo cadeia curta de polímeros de poli(etileno) e poli(propileno).^[56]

Um componente da carga de moldagem pode ser o Hostamont TP EK 583[®], que segundo o fabricante é uma combinação de ceras de poli(olefinas). Hostamont TP EK 583[®] é um plastificante para o processamento de pós metálicos e cerâmicos em materiais sinterizados. É aproximadamente 50% solúvel em água, acetona e etanol e é solúvel em ceras, parafinas e resinas.^[58]

O produto tem uma coloração amarelada e forma granular ligando bem as partículas, de forma que isto pode ser usado para produzir amostras de composições cerâmicas ou metálicas com densidade final elevada.^[58]

Como resultado de sua composição puramente orgânica, pode ser removido quase que completamente, por aquecimento sem deixar resíduos na peça moldada. A Figura 6 mostra a curva termogravimétrica do Hostamont TP EK 583[®] até temperaturas superiores a 600 °C.

O Hostamont TP EK 583[®] é um plastificante temporário para moldagem de pós metálicos e cerâmicos por injeção, podendo também ser utilizado para composições de extrusão.^[58]

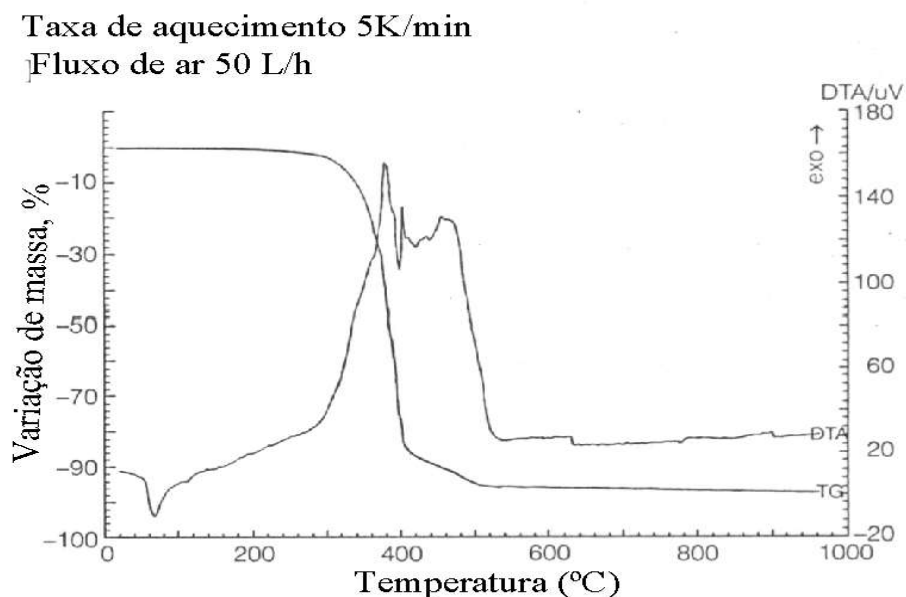


Figura 6: Curva termogravimétrica do Hostamont TP EK 583[®], fornecida pelo fabricante

Composições de pós moldados por injeção utilizando Hostamont TP EK 583[®] possuem um alto conteúdo de sólidos, com percentuais superiores a 75 % em volume, com boas

propriedades durante a preparação e moldagem, tendo boa estabilidade de forma mediante aquecimento.^[58] Esta constatação motivou a utilização deste componente no sistema aglutinante deste trabalho.

Outro componente que pode ser utilizado é o poli(metacrilato-metil) (PMMA). Esse polímero não degradável é bastante utilizado em aplicações médicas e odontológicas, pois possui excelentes propriedades físicas, resistência química e, principalmente, alta biocompatibilidade. Devido a ser utilizado como apoio artificial para união de ossos de quadril, e também como suporte dentário junto ao osso alveolar, é conhecido como cimento ósseo. Leitos de PMMA também são desenvolvidos para transportar antibióticos em tratamentos locais de infecções ósseas.^[59]

Um componente amplamente utilizado na geração de carga de moldagem chama-se poli (etileno) de alta densidade (PEAD). Este componente é altamente cristalino e possui elevada temperatura de transição vítrea. Possui grande utilização como acetábulo artificial para implantes de quadril.^[60]

A mistura das partículas de pó e do sistema aglutinante é uma etapa essencial para o sucesso do processo de MPI. Quantidades muito pequenas de aglutinante resultam em uma alta viscosidade e vazios não ocupados pelo aglutinante, causando dificuldades de moldagem. Estes vazios formados podem causar um trincamento na peça durante o extração, devido aos vapores internos formados.^[55,61]

Uma quantidade elevada de aglutinantes, causa uma viscosidade baixa, o que acarreta uma baixa coesão entre as partículas de pó (“desmoronamento” da peça durante o extração) e elevado tempo de extração no processo de MPI, devido ao volume de aglutinante a ser retirado ser maior que o ideal, causando ainda uma contração muito grande na sinterização. Além disso, durante a moldagem pode haver uma separação pó-aglutinante, causando um compactado não homogênea. Assim, existe uma composição ótima de aglutinante, onde as partículas têm pontos de contato, sem que haja vazios.^[55,61]

A carga sólida (ϕ) é a razão volumétrica das partículas de pó em relação ao volume total (volume de pó e sistema aglutinante), e pode ser expressa pela Equação 1

$$\phi = \frac{\frac{W_{pó}}{\rho_{pó}}}{\frac{W_{pó}}{\rho_{pó}} + \frac{W_a}{\rho_a}}$$

Equação 1

Onde W é o peso (gramas) e ρ a densidade teórica (g/cm^3), os índices “ $pó$ ” e “ a ” correspondem ao pó e o aglutinante, respectivamente. Muitas vezes a carga sólida é expressa basicamente em percentual volumétrico; o típico para MPI fica próximo à 60 %.^[56] Embora o fabricante do componente Hostamont TP EK 583® afirme que uma carga de moldagem formada por este componente possua um alto conteúdo de sólidos, com percentuais superiores a 75 % em volume.^[58]

A Figura 7 representa uma curva típica de carregamento. Em altas concentrações a densidade da mistura real diverge da teórica a partir de um ponto chamado de carregamento crítico, enquanto que em baixos teores de pó a densidade real é similar à teórica. Acima do ponto de carregamento crítico ocorre acentuada divergência entre as duas densidades, devido as partículas pó estarem no seu ponto de empacotamento máximo havendo aglutinante suficiente para preencher os vazios entre as partículas. É importante mencionar que cada tipo de pó tem o seu ponto de carregamento crítico com relação a um determinado sistema aglutinante.^[56]

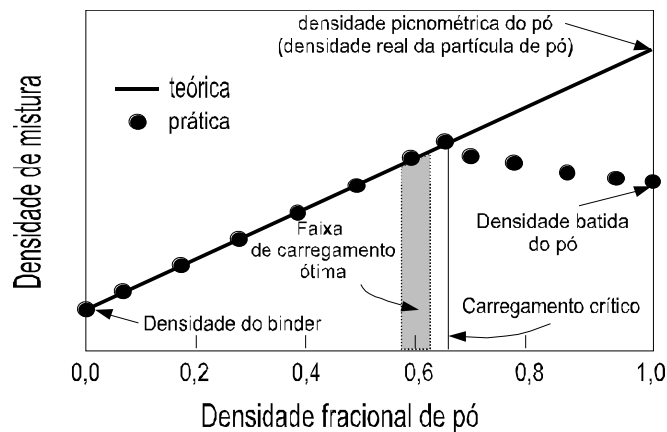


Figura 7: Curva de carregamento típica de densidade da mistura versus a fração volumétrica de pó em um sistema aglutinante de ceras e polímeros^[55, 61]

Hartwig et al.^[66] utilizando titânio metálico em pó produziu uma carga de moldagem com a seguinte composição do sistema aglutinante: 5 % de poli(etileno) de alta densidade, 82,5 % de parafina e 12,5 % de ácido esteárico, com o objetivo de reduzir a contaminação por carbono e oxigênio na peça final. O mesmo autor não cita a quantidade que representa o sistema aglutinante na composição da carga de moldagem.

2.6) MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

O processo de moldagem por injeção de pós metálicos ou moldagem de pós por injeção (MPI) é uma das ferramentas de produção de peças de pequena seção e formas complexas de maior expansão sobretudo em países da Europa. Componentes de titânio como braquetes ortodônticos, ferramentas para medicina e carcaças de relógio são produzidos por este processo.

Esse processo MPI, exemplificado na Figura 8, é constituído dos seguintes passos (os números citados indicam os passos mostrados na Figura 8):^[24,55]

A mistura do pó metálico (#1) com o sistema aglutinante (#2) ("binder") ocorre em um misturador (#3) formando a carga de injeção, também chamada de "feedstock" (#4). O sistema aglutinante é composto por ceras e polímeros.

A injeção da carga em matriz metálica (#5) molda a carga à geometria do componente desejado gerando a chamada peça "verde". Este procedimento pode ser realizado em equipamentos de alta pressão (hidráulica) ou baixa pressão (pneumática).

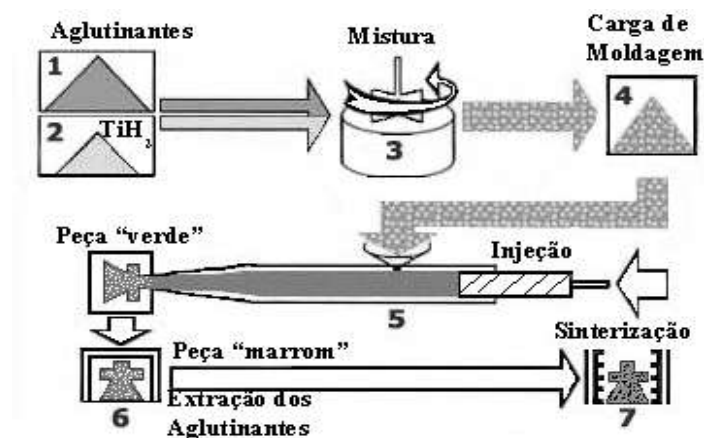


Figura 8: Diagrama esquemático dos passos de processamento em moldagem de pós por injeção^[57]

As principais etapas da injeção da carga em matriz metálica são as seguintes: Fechamento do molde; injeção; transição, ocorre quando a cavidade está completamente preenchida. (etapa em que a pressão passa a ter uma influência decisiva no processo ao invés da velocidade de injeção); manutenção da pressão (a pressão exercida deve ser suficientemente alta para compensar a contração térmica da peça); resfriamento e descompressão (quando a mistura resfria no molde, mas ainda mantém-se a carga de moldagem sob pressão durante o resfriamento para evitar-se regiões de baixa densidade); abertura do molde e, finalmente ejeção da peça.^[55, 61]

Além da temperatura da mistura, a pressão de injeção tem uma grande importância nesta

etapa do processo, tendo um grande efeito na taxa de preenchimento do molde. O uso de temperaturas e pressões muito baixas causa um preenchimento incompleto do molde. Com a aplicação de pressões e temperaturas muito elevadas, o material injetado pode ficar aderido às paredes da matriz ou irá fluir ao longo da linha de partição da matriz. Assim, deve-se fazer uso de pressões e temperaturas adequadas para cada tipo de carga de moldagem e geometria do componente que está sendo injetado; estas podem ser determinadas mediante diversos testes experimentais de injeção.^[55,61]

A extração dos aglutinantes (#6) é a etapa considerada mais crítica e pode ser conduzida por diferentes métodos. Por exemplo, extração puramente térmica, onde todo sistema aglutinante é removido por evaporação; extração por ação química de solventes para remoção das ceras com posterior decomposição térmica dos polímeros; e também métodos alternativos, como extração catalítica ou supercrítica. Após o processo de extração obtém-se a peça chamada “marrom”.

A etapa final chamada de sinterização (#7), onde ocorre a densificação das amostras e é conferida a resistência mecânica ao componente. Em alguns casos, passos adicionais, como pré-sinterização, podem preceder a sinterização, ou continuar o processo, como o tratamento térmico.^[24]

Para processamento de titânio é necessário cuidados especiais em todas as etapas do processo, com o intuito de reduzir a quantidade de nitrogênio, oxigênio e carbono no produto final. A escolha do sistema aglomerante é fundamental neste sentido. É importante que os polímeros escolhidos não utilizem nitrogênio em sua composição química para evitar a formação de componentes intermetálicos como o nitreto de titânio. Além disto que tenham baixa temperatura de degradação, devido ao comportamento exponencial da reatividade no sistema titânio-oxigênio em temperaturas entre 300 e 450 °C.^[28]

2.6.1) Parâmetros de Injeção

Durante a injeção alguns fatores influenciam na qualidade do produto. Estes fatores devem ser estipulados experimentalmente para cada tipo de peça à ser produzida. Os mesmos podem ser definidos como:

Velocidade de injeção: define a velocidade com que a carga de moldagem será injetada. Parâmetros errados de velocidade de injeção podem acarretar o “*jetting*” (formação de uma elevada pressão da carga de moldagem no interior do canal de alimentação do molde) e causar

um mau preenchimento do molde.^[55, 61, 67]

Pressão de injeção no molde: a pressão de injeção da matriz deve ser ajustada de maneira que a peça seja moldada sem defeitos e que esta pressão não exceda a capacidade de fechamento do molde, o que acarreta na abertura do molde e defeitos na peça .^[55, 61]

Temperatura do molde: para o processo de MPI a temperatura do molde deverá ser constante e praticamente em quase todos os casos, acima da temperatura ambiente. O controle de temperatura da matriz é necessário para que seja evitado a contração da peça durante seu resfriamento, para que o material injetado possa ser extraído sem romper.^[55, 61]

Perfil de temperatura das regiões de aquecimento da carga moldável: o controle de temperatura das zonas de aquecimento ao longo do fuso de injeção são importantes para a determinação da fluidez da mistura moldável, principalmente deve ser determinada para que haja um preenchimento correto da cavidade da matriz.^[55, 61]

Tempo de manutenção da pressão: o tempo de manutenção da pressão deve ser estipulado de maneira que as peças apresentem bom aspecto visual, sem rechupes e livres de tensões residuais.^[55, 61]

Tempo de resfriamento: o tempo de resfriamento permite a peça o tempo necessário para solidificar em sua forma de maneira que possa ser extraído sem ser deformado.^[55, 61]

Os parâmetros de injeção, utilizados como referência, para amostras de formato prismático foram os seguintes: temperatura do molde de 100 °C, temperatura de injeção de 175 ° C. Pressão de injeção de 20 MPa e pressão de fechamento do molde de 60 MPa.^[62]

Um fator relevante no desenvolvimento de produtos por moldagem por injeção é a confecção do molde. Principalmente devido ao elevado custo de fabricação.

Cruz^[63] cita cinquenta ítems que devemos observar para confeccionar um molde, tais como: capacidade de produção esperada; número de cavidades; acabamento superficial do molde, calcular as dimensões e a implementação das tolerâncias necessárias para as contrações das peças após a sinterização, dimensionamento dos canais de injeção e das cavidades de saída de ar, entre outras.

Para o desenvolvimento dos moldes podemos utilizar as equações apresentadas por Sors^[64] e Mink^[65] ou utilizarmos de programas de computador que simulam numericamente o processo

de injeção baseados no desenho do molde.

Uma opção bastante utilizada na indústria para reduzir os custos de confecção do molde é a utilização de postiços, como mostra a Figura 9, pois normaliza a confecção dos moldes e cavidades além de reduzir os custos com matéria-prima. Segundo Mink^[65], desde 1970 a normalização dos moldes vem sendo um dos objetivos de todas as indústrias do ramo de injeção.

2.6.2) Extração química

Segundo alguns autores^[55, 56] a extração dos aglutinantes é a etapa crítica do processo de moldagem de pós por injeção e tem seis possibilidades fundamentais de realização, sendo uma delas a remoção através de solventes condensados. Esta se dá através da imersão das peças verdes em um fluido que dissolve alguns dos componentes do sistema aglutinante, que deixam a estrutura através dos poros e, subseqüentemente, a extração por evaporação.

Quanto à questão do tempo de extração, a imersão em solventes condensados exhibe relações similares a outros processos, entre a espessura da peça e o tempo. Por outro lado, esta rota requer um sistema aglutinante composto por, no mínimo, dois componentes insolúveis entre si, um que é extraído e outro que permanece, segurando as partículas até a próxima etapa do processo. O componente que é extraído do sistema aglutinante, por razões de conectividade com superfície, deve ser constituído por, no mínimo, 30 % do sistema aglutinante.

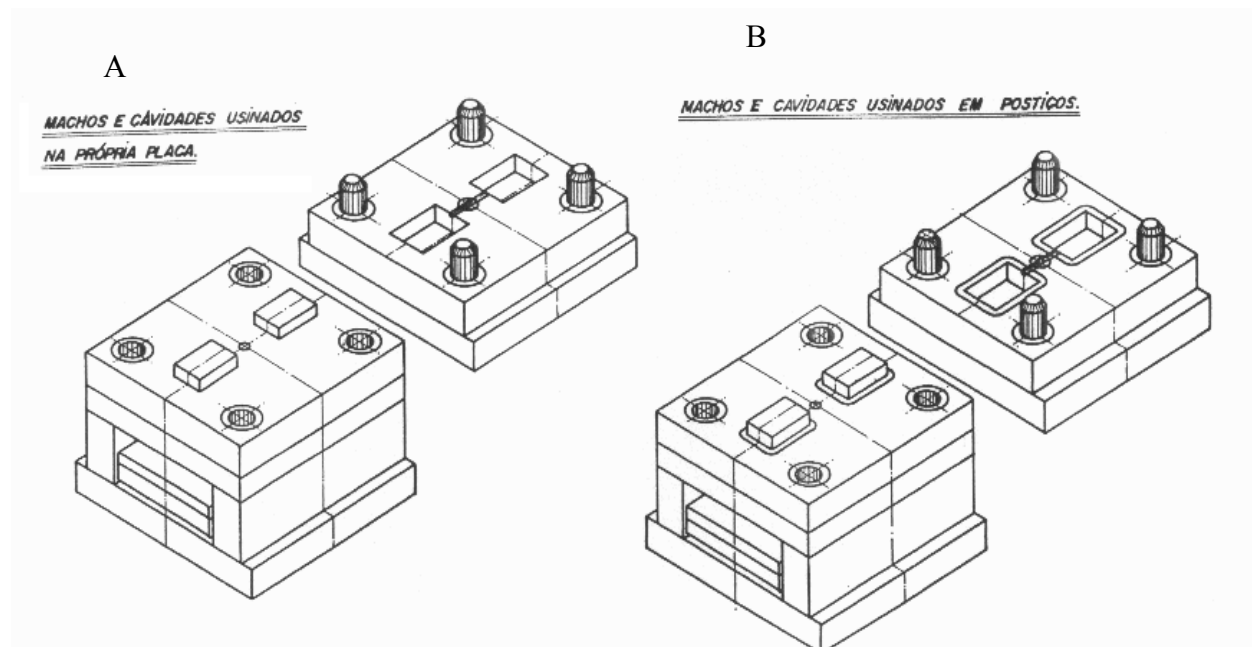


Figura 9: Representação de 2 formas de confecção de cavidades no molde.^[63] “A” sem postiços e “B” com postiços.

Quando um injetado é colocado em um solvente líquido ou exposto ao seu vapor, o componente solúvel do sistema aglutinantes egressa do injetado por difusão através de uma solução aglutinante-solvente. A difusividade do aglutinante depende da mobilidade molecular que, geralmente é maior, em altas temperaturas e para menores moléculas de solvente. O gradiente de concentração do sistema aglutinante entre o interior da peça e seus arredores fornece um modelo aproximado para a extração por imersão em solvente isotérmica, a qual é definida por German^[55] como sendo:

$$C_b = C_i \exp\left(\frac{-D_{bs} \cdot t \cdot \pi}{H^2}\right)$$

Equação 2

onde: C_b é a média da concentração do aglutinante remanescente na peça “verde” (% em peso), C_i é a concentração inicial do aglutinante (% em peso), D_{bs} é o coeficiente de interdifusão do aglutinante no solvente (faixa de valores típicos fica entre 10^{-8} a 10^{-10} m^2/s), t é o tempo de extração (segundos) e H é a dimensão da seção da peça (em metros), π constante.

Através da Equação 2 pode-se afirmar que os tempos de extração variam diretamente com o quadrado da espessura da seção da amostra. O coeficiente de interdifusão possui uma dependência da temperatura e varia com o inverso da viscosidade do solvente e do peso molecular.^[55]

Durante a extração, podem ocorrer uma série de defeitos na peça, tais como distorção, contração localizada, trincas ou empenamento. A Figura 10 mostra uma peça esquemática com os tipos mais comuns de defeitos ocorridos após a extração.^[55]

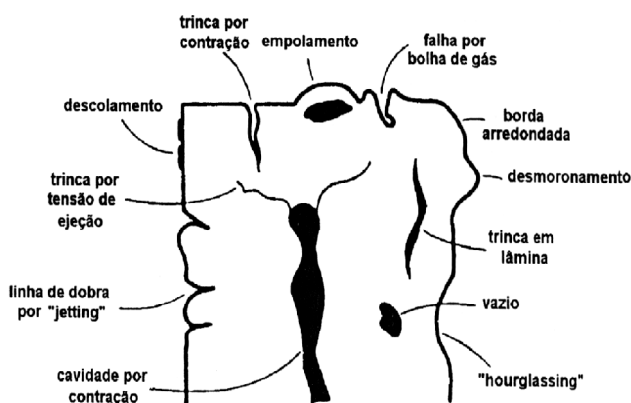


Figura 10 Principais problemas decorrentes da remoção de aglutinantes de peças moldadas por injeção.^[55]

Hartwig et al.^[66] utilizando o sistema aglutinante citado anteriormente, realizaram o

processo de extração química em amostras injetadas de titânio utilizaram ciclos de imersão de 3 horas em n-heptano à 40 °C para remoção da parafina.

2.7) PROCESSO DE EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO

2.7.1) Extração térmica

A união do aglutinante com as partículas de pó é importante para uma abertura progressiva dos poros da peça durante a extração. Baixas concentrações de um tipo de aglutinante pode causar a formação de bolsas isoladas. Estas bolsas isoladas são compostas pelo componente do aglutinante de menor estabilidade, havendo, então, rompimento do compactado durante a extração, devido à pressão interna de vapor formada nestes pontos. O primeiro componente a ser removido deve constituir 30% ou mais do aglutinante, motivo este da composição dos aglutinantes ser majoritariamente à base de ceras ou componentes de baixo ponto de fusão. Geralmente as ceras são extraídas por solventes, enquanto que os polímeros são removidos por degradação térmica. Assim, são os polímeros que mantêm as partículas de pó unidas nos estágios iniciais de extração.^[56, 61]

Na extração térmica, assumindo que no estado inicial os poros estão completamente saturados por aglutinantes, os aglutinantes evaporam primeiramente na superfície (Figura 11). Inicialmente o fluxo dos aglutinantes é rápido, então a extração é controlada pela taxa de degradação do aglutinante. Como a degradação do polímero e o aquecimento estão em andamento os poros abrem-se próximos à superfície, entretanto a degradação é favorecida próxima à superfície externa visto que os aglutinantes fundidos fluem rapidamente. Após certo tempo a profundidade em que os aglutinantes fluem aumenta até um ponto onde o fluxo do aglutinante líquido torna-se lento. Os poros pequenos na região superficial possuem maior atração para o aglutinante líquido que os poros maiores. Então, os poros maiores que compõem a superfície podem facilitar uma fratura. O tamanho médio dos poros extraídos diminui com o tempo devido a extração preferencial nos poros maiores. Se estes poros são muito grandes tornam-se fraturas que crescem durante o processo restante de extração. Este fator é uma razão básica para assegurar uma mistura homogênea e evitar a segregação de partículas de pó e ou aglutinantes.^[56]

A permeabilidade de uma mistura é função da forma da partícula e da rugosidade superficial. Partículas rugosas (ou com forma acicular, no caso das partículas utilizadas neste trabalho) têm uma área superficial maior, contribuindo para uma maior resistência ao fluxo de

saída do aglutinante entre a estrutura porosa das partículas de pó. Com isso, há um aumento no tempo de extração.^[56, 61]

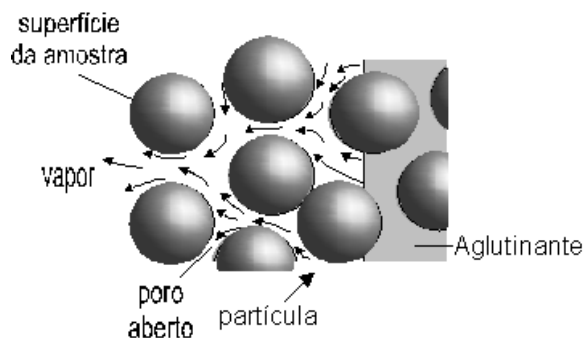


Figura 11 Modelo teórico da extração dos aglutinantes

Barrière et al.^[68] utilizaram algumas curvas de extração térmica (Figura 12) e compararam com os aspectos finais das amostras e constataram que os ciclos longos de extração térmica apresentam amostras com menor índice de defeitos. Sugerindo que a taxa 5 °C/h seja a mais indicada para evitar defeitos devido a extração térmica nas amostras.

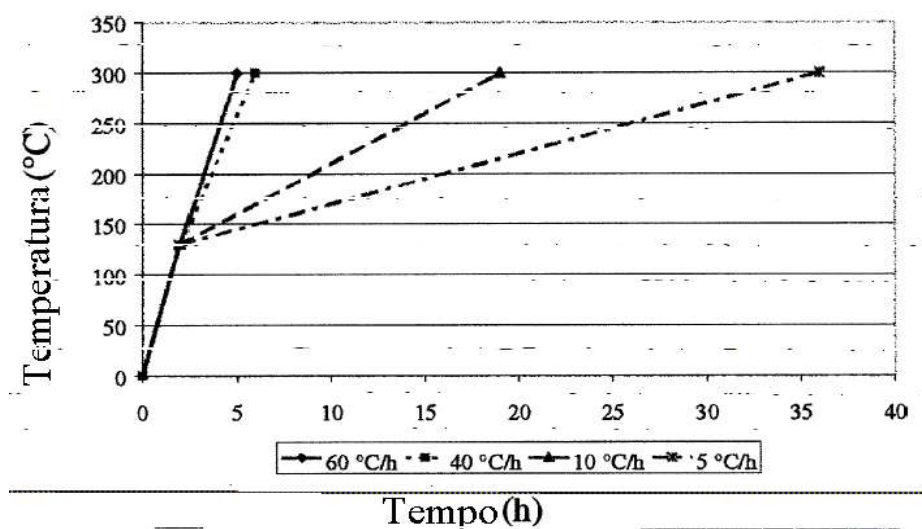


Figura 12 Curvas de extração térmica utilizadas por Barrière et al.^[68]

Para materiais em geral, Barrière et al.^[68] sugerem taxas de aquecimento lentas, embora Hartwig et al.^[66], para cargas de moldagem de titânio, utilizem 5 K/min como taxa de aquecimento em atmosfera com fluxo de argônio até atingir a temperatura de 400 °C. Os autores mantêm esta temperatura durante 30 minutos.

No caso do titânio o uso de atmosfera inerte ou vácuo é requerido em todas as etapas térmicas, principalmente na sinterização, onde ainda pode estar ocorrendo alguma queima de polímero residual.^[28]

2.7.2) Processo de sinterização

A sinterização confere à peça “marrom” integridade estrutural que é um tratamento térmico para a união em uma coerente massa sólida. Este passo é necessário uma vez que o aglutinante foi anteriormente retirado durante a extração química e térmica. Durante a sinterização em alta temperatura as porosidades são eliminadas e as partículas de pó unem-se. Consequentemente o componente contrai-se macroscopicamente.^[56]

As teorias existentes que tentam explicar os fenômenos que ocorrem durante a sinterização podem ser resumidas pela consideração dos seguintes estágios: ligação inicial entre as partículas; crescimento do “pescoço”; fechamento dos canais que interligam os poros; arredondamento dos poros; densificação ou contração dos poros; crescimento das partículas, eventualmente.^[55]

A ligação inicial entre as partículas tem lugar na primeira fase do processo, quando o material é aquecido, em consequência da difusão de átomos resultando no desenvolvimento de contornos de grão. Essa difusão ocorre nas posições em que há um contato íntimo entre partículas adjacentes. Tal ligação inicial não causa qualquer alteração dimensional no compactado, mas já lhe confere alto grau de coesão. Também neste estágio, ocorre a evaporação do sistema aglutinante remanescente, e promove a coesão das partículas da peça “marrom”. Em consequência dessa ligação inicial, formam-se “pescoços”. O crescimento desses corresponde ao segundo estágio da sinterização, resultando no aumento das ligações. Não há redução da quantidade de poros, portanto não ocorre contração. À medida que prossegue a sinterização, novos “pescoços” são formados.

O terceiro estágio correspondente ao fechamento dos canais que interligam os poros que provoca uma mudança da porosidade. Uma das causas desse fechamento de canais é o crescimento dos “pescoços”; bem como a contração dos poros.

Também uma consequência natural do crescimento do “pescoço” é o arredondamento dos poros. Não é necessário que ocorra contração, embora a mesma possa ocorrer simultaneamente. Esse fenômeno é verificado nas temperaturas mais elevadas de sinterização.

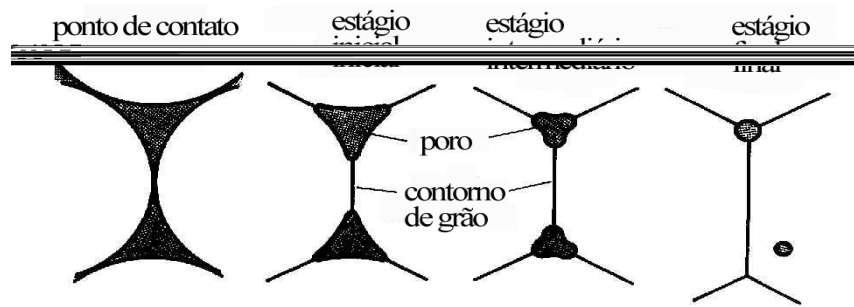


Figura 13 Modelo teórico das etapas que ocorrem durante a sinterização ^[55]

A densificação devido ao processo de sinterização ocorre em uma temperatura próxima à temperatura de fusão do material. O aumento da união entre as partículas ocorre devido ao movimento dos átomos no estado sólido ou na fase líquida. O nível de movimento atômico ocorre mais rapidamente quando a temperatura aumenta, e também muda de acordo com a temperatura de fusão de cada material, quanto mais próximo da temperatura de fusão mais rapidamente ocorre a sinterização. Em conjunto com a densificação ocorre um significativo aumento de dureza resistência mecânica entre outras propriedades mecânicas.^[56]

Para amostras de hidretadas da liga Ti6Al4V obtidas por metalurgia do pó convencional (M / P), Rodrigues et al.^[23] sugerem que o processo de contração das amostras inicia-se na temperatura de 350 °C. Sendo que, durante o aquecimento, após essa temperatura processo de desidretação ocorreu em conjunto com a densificação.

No caso da sinterização de titânio, ocorre basicamente por difusão em estado sólido na superfície das partículas causado pela tensão entre as partículas associada com a curvatura das mesmas. Os átomos movem-se ao longo da superfície do grão entre regiões cristalográficas “quase-perfeitas”, criando um fluxo contínuo de massa entre o poros.^[56] A força motriz do processo de sinterização é obtida pelo decréscimo da energia livre do sistema, ou seja, à medida em que o processo vai evoluindo, ocorre redução da área superficial livre pelo crescimento da área de contato entre as partículas, redução do volume de poros e eliminação de defeitos do reticulado cristalino.^[24]

De acordo com que Bose^[24] mencionou, ocorre uma densificação durante a sinterização a 1300 °C que a densidade atinge um valor de 97 % da densidade teórica em amostras de titânio sinterizadas a partir de hidreto de titânio, enquanto que as amostras que utilizaram como material de partida pós de titânio obtiveram uma densificação de 95%.

O processo de sinterização pode ser grosseiramente classificado em três estágios: no estágio de sinterização inicial ocorre a formação rápida de pequenos pescoços nas regiões de

contato das partículas. Neste estágio inicial a porosidade é elevada pois tem origem na extração do sistema aglutinante e os poros são totalmente interconectados e irregulares.

A partir do crescimento dos pescoços, no estágio intermediário, ocorre a formação de uma rede coerente de poros ao mesmo tempo em que ocorre crescimento do grãos, o que resultará em uma nova microestrutura, normalmente delineada por estes poros.^[24, 56]

Ao chegar ao estágio final que considera uma densificação acima de 90% da densidade teórica do material, a proporção de poros isolados aumenta rapidamente. No caso da existência de gases que não se difundem, estes se depositam nestes poros e evitam maior densificação, em caso contrário, a densificação passa a ocorrer mais lentamente, tendendo a uma esferoidização destes poros.^[24, 56]

A sinterização do titânio pode ser favorecida pela solubilidade do oxigênio que difunde-se para o interior da peça, pois a camada de óxido que se forma na superfície das partículas de pó não pode ser reduzida nas temperaturas de trabalho e tendem a bloquear o movimento de difusão na superfície. Por outro lado, os átomos de oxigênio que se difundem para o reticulado do titânio ocupando posições intersticiais podem reduzir a auto-difusão do titânio diminuindo a cinética do processo de sinterização.^[28]

A atmosfera de sinterização merece especial atenção quando se trabalha com titânio. Normalmente são necessários vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e/ou uma atmosfera inerte de argônio 5.0 (99,999 % em peso) para obter-se produtos de baixo teor residual de oxigênio e nitrogênio, pois o titânio pode formar nitretos estáveis. Busca-se atingir uma atmosfera de sinterização com ponto de orvalho o mais baixo possível, sendo que um teor de vapor de água menor que 1,0 ppm (ponto de orvalho menor que - 60 °C) é avaliado como condição mínima para uma sinterização sem problemas de contaminação. Para a atmosfera de sinterização foi utilizado somente argônio 5.0.^[10]

Em caso de sinterização a vácuo, pode-se utilizar um contrapressão de gás a fim de prevenir problemas gerados pela liberação de gases do interior das peças. Neste caso, o dimensionamento do sistema de vácuo deve prever esta contrapressão. A utilização de um material de sacrificio próximo aos pontos de entrada de gás auxilia a reduzir o teor de óxidos nas peças sinterizadas. Normalmente, é indicado o uso do próprio pó de titânio ou pó de zircônio.

Hartwig et al.^[66] processam a sinterização de titânio utilizando uma taxa de aquecimento de 10 K/min até atingir uma temperatura de 1300 °C, e mantém essa temperatura durante 2 horas em atmosfera de alto vácuo.

A presença de umidade na superfície do pó pode dar origem a formação de hidróxidos, que podem ser decompostos em temperaturas próximas a 600 °C. Este problema torna-se menos intenso quando se parte de um compactado de hidreto de titânio, pois ao efetuar-se o ciclo de desidratação, a superfície das partículas sofre uma limpeza proporcionada pela liberação do hidrogênio.^[15]

O processo de sinterização de titânio e suas ligas tem um custo agregado relativamente alto, devido à complexidade dos fornos de vácuo ou pelo alto valor dos gases de proteção.

2.7.3) A Influência dos Contaminantes

O titânio reage com vários elementos intersticiais incluindo os gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, e estas reações podem ocorrer em temperaturas bem abaixo dos respectivos pontos de fusão. Nas suas reações com outros elementos, o titânio pode formar soluções sólidas e componentes com ligações iônicas, covalentes e metálicas. O oxigênio, nitrogênio e o carbono favorecem a fase α e o hidrogênio a fase β .^[48]

Segundo Donachie^[25] o nitrogênio, oxigênio e carbono são altamente prejudiciais a ductilidade final do produto, como pode-se observar na Figura 14, que mostra o conteúdo intersticial após uma soldagem de titânio α em argônio.

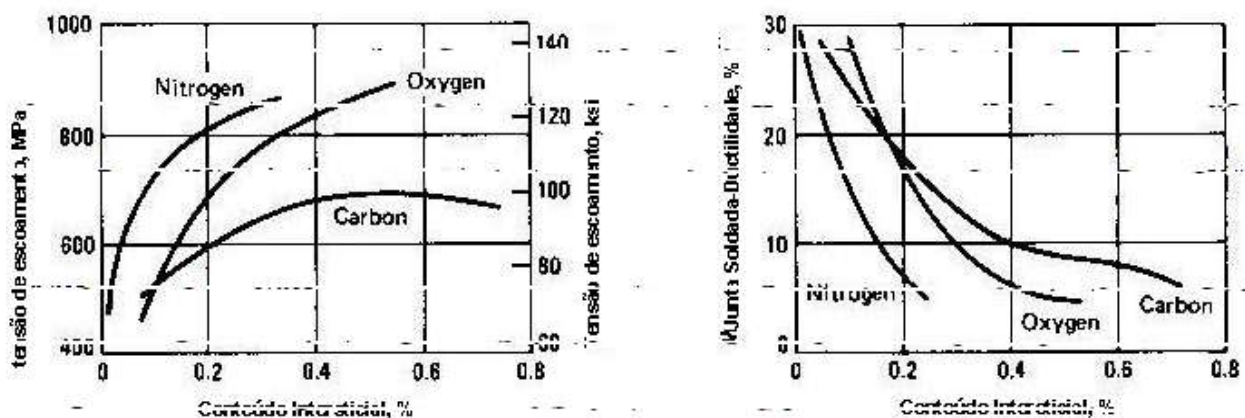


Figura 14: Efeito do conteúdo de elementos intersticiais na resistência à tensão de escoamento e a ductilidade em uma junta soldada de titânio alfa ^[25]

Por exemplo, teores desses elementos ao redor de 1,0 %, em peso, reduzem a

ductilidade de uma liga de titânio de 30 % para valores inferiores a 10 %, impossibilitando ou reduzindo drasticamente seu campo de aplicação. O mesmo ocorrendo com a tensão de escoamento da liga soldada.

Pequenas quantidades de outros elementos estabilizadores da fase α podem estar presentes como alumínio (Al), estanho (Sn) e zircônio (Zr), mas não devem exceder o valor de 9 % em peso de “alumínio equivalente”, pois a ligação poderá gerar uma fragilização devido a reações de ordenamento. Este valor pode ser calculado empiricamente através da Equação 3, embora as reações de ordem ainda estejam incompletas. Onde as variáveis correspondem ao % em peso de cada elemento contaminante.^[48]

$$Al + \frac{1}{3} Sn + \frac{1}{6} Zr + 10(Oxigênio + Carbono + 2 Nitrogênio)$$

Equação 3

Na Equação 3 é possível notar que os teores de hidrogênio não foram considerados.

A Segunda Lei de Fick mostrada na Equação 4 pode ser utilizada, conforme mostra a Equação 5, se o coeficiente de difusão independe da concentração.^[53] Esta equação pode ser aplicada para cálculo do coeficiente de difusão do hidrogênio, do carbono, do oxigênio e do nitrogênio no titânio, considerando que a contaminação ocorre devido a difusão intersticial.^[48]

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}$$

Equação 4

Onde D é o coeficiente de difusão (m^2/s) e C a concentração (kg/m^3 ou g/cm^3). Estimando-se que a concentração do contaminante seja função de uma distância (x , em metros) entre a interface metal - óxido metálico após exposição por um dado tempo (t , em horas) à uma temperatura (T , em Celsius).^[53]

Considerando que o tempo zero o instante anterior ao processo de difusão inicial. As condições de contorno são: Para $t = 0$, $C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$;

para $t > 0$, $C = C_s$ (a concentração constante na superfície) em $x = 0$

$$C = C_0 \text{ em } x = \infty$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Equação 5

Onde C_0 representa a concentração inicial e C_x representa concentração em uma determinada profundidade x após o tempo t . A expressão $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ é a função erro Gaussiano.^[53]

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura (D_T , em m^2/s) pode ser expressa em termos da Equação 6.^[53] No qual o coeficiente de difusão independente da temperatura (D_0 , em m^2/s) pode ser apresentado como uma variável da concentração do contaminante, por exemplo o oxigênio, sendo ainda, variável para cada liga, como mostra a Equação 7. Além disto, o coeficiente de difusão e a energia de ativação sofrem alterações nas faixas de temperatura de mudança de fase do material.^[19]

$$D_T = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

Equação 6

$$D_T = K [O_2]^n \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)$$

Equação 7

Onde Q_d é a energia de ativação para a difusão (J/mol , cal/mol ou eV/átomo) R a constante dos gases ($8,31 \text{ J/mol.K}$, $1,987 \text{ cal/mol.K}$, ou $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/atom.K}$), T é a temperatura absoluta (K), K e n são constantes empíricas, $[O_2]$ a concentração de oxigênio em ppm.

No caso do oxigênio, a concentração inicial deve ser determinada por análise química e a solubilidade máxima de 14,3 % de oxigênio sólido em equilíbrio com o óxido é assumida para a concentração superficial, C_s ^[19]

É possível observar no diagrama de fases binárias Ti - O, apresentado na Figura 15, que à 400 °C ocorre a formação de um óxido estável com 10 % de oxigênio na composição, mas o mesmo não apresenta as composições abaixo desta temperatura. O sistema Ti - O possui grande importância para os estudos de sinterização, porém esse ainda está incompleto. Pois algumas avaliações de dados termodinâmicos são inconsistentes se comparadas aos ensaios experimentais.

[69]

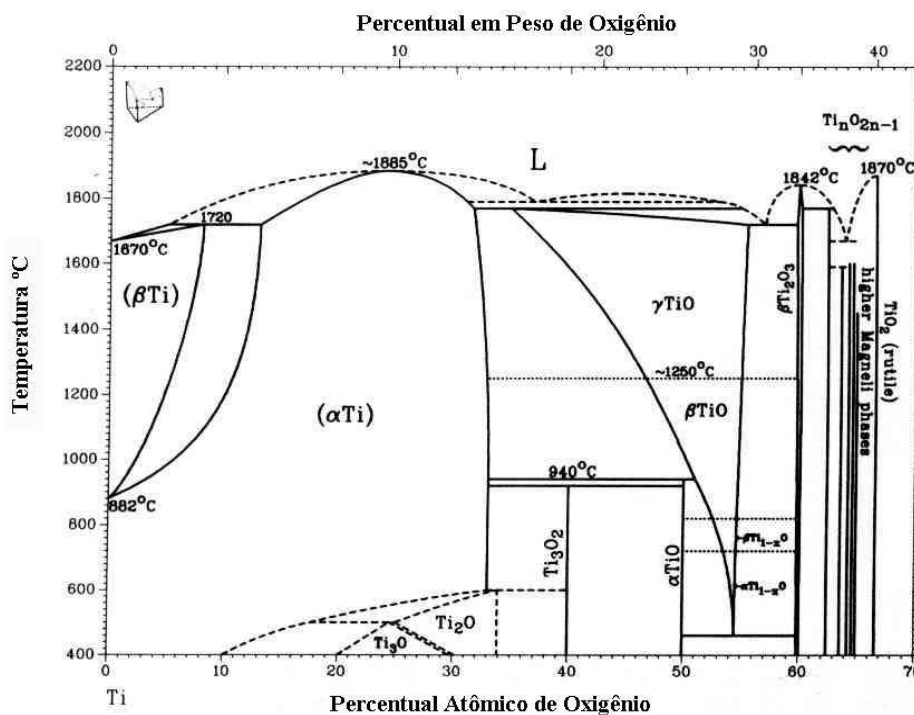


Figura 15 Diagrama de fases binárias do sistema Ti-O^[52].

De acordo com diagrama de equilíbrio metal-óxido, o titânio forma óxidos de alta estabilidade termodinâmica, o qual não pode ser reduzido facilmente por tratamentos termoquímicos posteriores (Figura 15). Além disso, diferente de muitos outros metais e ligas, o óxido presente na superfície do pó, dissolve-se no titânio-alfa durante o processamento (etapas de extração térmica e sinterização), devido a alta solubilidade do oxigênio no titânio alfa, (max. ~33 % atômico). Por um lado, isto pode ser um fator positivo porque o óxido não constitui uma barreira à difusão dos átomos e portanto, não impede a densificação da peça durante a sinterização. Porém, o aumento do teor final de oxigênio leva a perda de ductilidade da peça.

Através do diagrama de Richardson é possível observar que a energia livre de Gibbs é negativamente elevada para o sistema titânio-oxigênio, indicando a possibilidade de formação de óxidos. Isto favorece a formação de óxidos na superfície do pó durante o processamento ou mesmo armazenagem, prejudicando a qualidade final do produto. Os óxidos, são termodinamicamente muito estáveis, e não podem ser reduzidos durante o processamento. Pode-se observar no diagrama Ti - O (Figura 15) que o oxigênio estabiliza a fase alfa (α) em temperaturas elevadas até concentrações próximas a 33 % em peso.

Entretanto, diferente de outras ligas que também formam óxidos altamente estáveis, o titânio dissolve, no estado sólido, um alto teor de oxigênio (14 % atômico). Isto por um lado constitui uma vantagem já que não impede a formação dos chamados “pescoços”, ou “necks”,

entre as partículas durante o estágio inicial da densificação. A alta solubilidade do oxigênio no titânio, exige o uso de atmosferas de sinterização de baixíssimo ponto de orvalho, o que encarece o processo. O oxigênio funciona como agente fragilizante em matriz de titânio. À medida que o teor de oxigênio é aumentado, aumentam os valores de dureza, e a ductilidade do material cai rapidamente, como ilustra a Figura 16.^[28]

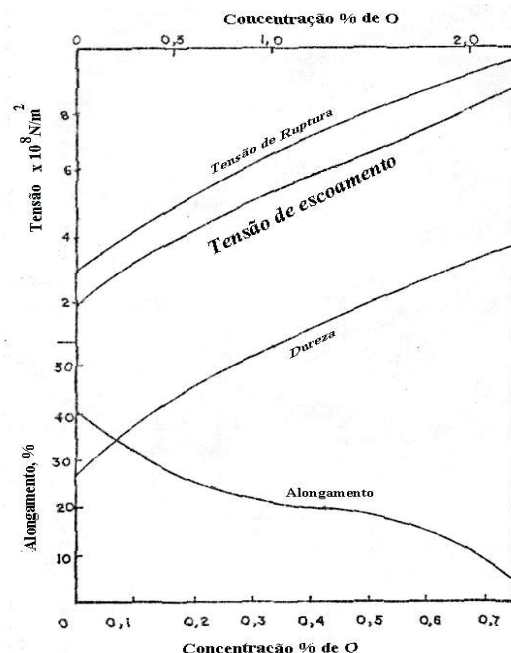


Figura 16 Influência da concentração de oxigênio sobre as propriedades mecânicas do titânio^[28]

Na Figura 17 pode-se observar que o coeficiente de difusão de oxigênio em titânio alfa (α) é cerca de três vezes maior que em titânio beta (β). Este comportamento é devido a facilidade que um átomo intersticial difunde-se em uma estrutura hexagonal compacta, em relação à estrutura cúbica corpo centrada.

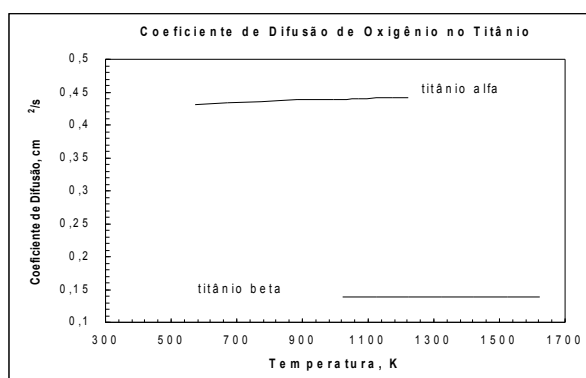


Figura 17 Coeficientes de difusão de oxigênio em titânio de estrutura alfa e beta^[28]

Outra característica importante no experimento é que, segundo Yamanaka^[70] o oxigênio adicionado à solução sólida reduz a solubilidade do hidrogênio no titânio. Este fator pode reduzir

o desprendimento do hidrogênio durante o processo de desidratação que ocorre juntamente com a extração térmica.

Hartwig et al.^[66], após análise de amostras de titânio produzidas por MPI com diferentes tipos de sistemas aglutinantes e comparando-os, cita que cargas de moldagem utilizando aglutinantes com 5 % ou 10 % de componentes extraídos termicamente possuem menor contaminação que sistemas que utilizam 30 % ou 47 % desses componentes, mas a contaminação por carbono parece ser inevitável.

2.8) CARACTERÍSTICAS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

O titânio tem sido utilizado como implante pois, além das características biocompatíveis, suas características mecânicas também são adequadas à esse tipo de utilização principalmente devido à sua relação resistência mecânica / peso.

O'Brien^[72] cita que a utilização mais frequente de titânio β que de titânio α e $\alpha+\beta$ em aplicações biomédicas é devido ao seu módulo de elasticidade possuir valor próximo ao de tecidos ósseo (84,1 GPa).

A Figura 18 mostra uma curva de tensão-deformação, realizada por Ameyama et al.^[17] de amostras sinterizadas de titânio, de hidreto de titânio sinterizadas, e usinadas tratadas termicamente, à 1300 °C em vácuo durante 1 hora (recozimento). A resistência à compressão foi de 1800 MPa para a amostra de hidreto de titânio, 1300 MPa para amostra de Ti e 800 MPa para a amostra maciça. A ductilidade destas amostras foi de 4%, 16% e 35%, respectivamente. Estas amostras de MPI mostraram uma propriedade mecânica superior à do maciço com relação à resistência à compressão mas não à ductilidade.

Como pode-se observar as amostras sinterizadas de hidreto de titânio apresentaram uma resistência mecânica superior à das amostras de titânio sinterizadas e à das amostras usinadas, principalmente no que refere-se à ductilidade. Entretanto o autor^[17] não apresenta uma curva de tensão-deformação de uma amostra obtida pela sinterização de amostras de titânio originadas de pós de hidreto de titânio desidretadas antes da sinterização. Ainda foi possível apreender da Figura 17 que a tensão de escoamento inicial (antes da deformação plástica) do titânio sinterizado é de aproximadamente o dobro que o titânio maciço.

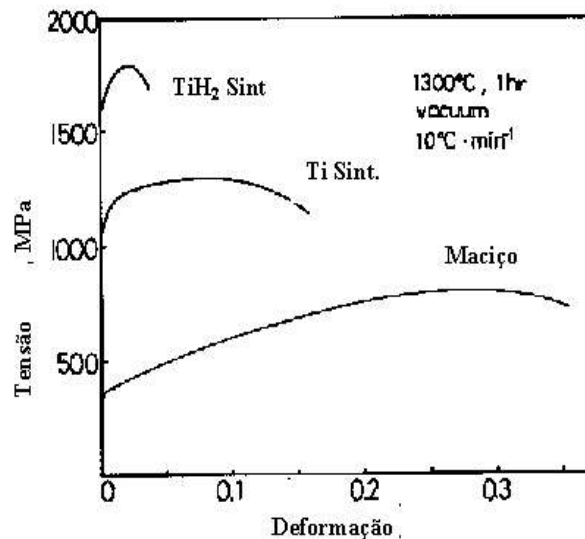


Figura 18: Curva real de tensão-deformação de amostras sinterizadas e/ou normalizadas termicamente à 1300 °C durante 1 h sob vácuo.^[17]

2.9) RESISTÊNCIA MECÂNICA ATRAVÉS DA MICRODUREZA

Kumar et al.^[73] citam que, devido ao modelo atômico de difusão do hidrogênio, esse elemento ocupa os interstícios dos materiais e sugerem a determinação da difusividade desse através de perfis de microdureza.

Roy et al.^[74], comparando os ensaios de resistência mecânica em amostras de ligas de aluminetos de titânio aquecidas à temperaturas de 1300 K em atmosferas contendo oxigênio e nitrogênio citaram que o decaimento de dureza varia de 50 a 80 μm de distância da superfície para amostras maciças indicando a contaminação por esses elementos.

Esses autores^[73,74] através da Segunda Lei de Fick (Equação 4) consideram que ocorreu uma difusão do hidrogênio, oxigênio, bem como do nitrogênio devido a diferença de concentração entre a atmosfera do forno e o interior da peça.

Menegotto^[28] após análise de amostras de peças cilíndricas de titânio e hidreto de titânio obtidas por M / P sinterizadas à 1300 °C considera que embora o hidreto metálico possua dureza muito elevada e estrutura lamelar, a possibilidade de efetuar a etapa de desidretação do material após a compactação da peça na forma desejada mostra-se viável, com ganho de densidade no produto final. O aumento da pressão de compactação provoca aumento da densidade a verde, mas não incide em ganho da densidade final do componente. O aumento da densidade final pela utilização de compactados de hidreto metálico não foi verificado.^[28]

Os valores de microdureza obtidos pelo autor^[28] são apresentados na Figura 19, que

ilustra o comportamento da microdureza em função da distância da superfície das amostras. O mesmo estima o valor da concentração de oxigênio na superfície. Para o valor de microdureza obtida através da sinterização de amostras compactadas de pó metálico de titânio (831,7 MHV) a concentração estimada de oxigênio foi de 1,4 % em peso. Através do valor de microdureza de amostras de pó de hidreto de titânio (791 MHV) compactadas e sinterizadas nas mesmas condições a concentração estimada de oxigênio foi de 1,3 % em peso. O mesmo autor reavaliando os resultados de microdureza em amostras de hidreto de titânio de menor volume obteve como resultados: 651 MHV que sugere a concentração de oxigênio foi de 0,8 % em peso.

A mostra um aumento dos valores medidos de dureza ao aproximar-se da superfície externa das amostras para ambos os casos. O aumento da microdureza na superfície revela uma contaminação oriunda do processo de sinterização.^[28]

A menor concentração de oxigênio em amostras sinterizadas de hidreto de titânio sugere que o hidrogênio desfavoreceu a contaminação pelo oxigênio, comprovando a sugestão de Yamanaka.^[70]

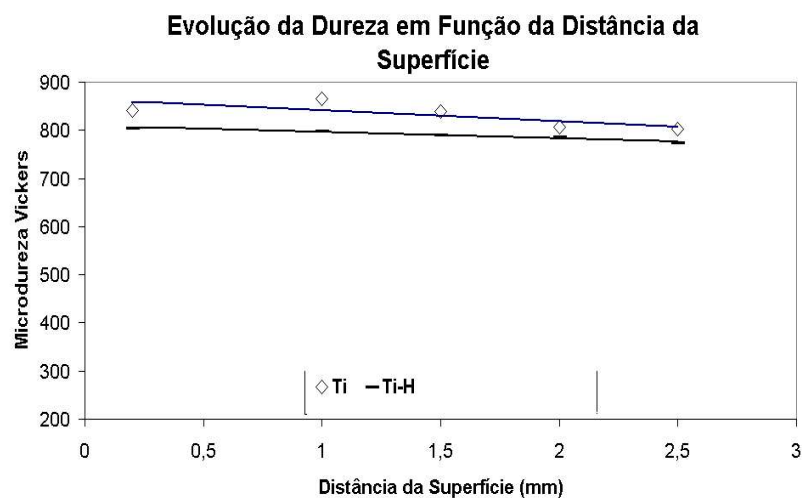


Figura 19: Evolução da dureza em função da profundidade realizada em amostras de titânio metálico e hidreto de titânio, obtidos por M / P e sinterizadas à 1300°C sob vácuo.^[28]

Okabe et al.^[72] em estudos de amostras fundidas de titânio utilizadas em odontologia obtiveram valores de 650 MHV na superfície e 150 MHV à 300 μm da superfície. O mesmo autor cita que o valor de microdureza encontrado para amostras de titânio forjado foi de 137 MHV.

Willems^[75] cita que o valor de dureza obtido para amostras de titânio alfa foi de 210 Vickers, enquanto que o valor de dureza para a dentina foi de 60 Vickers e do esmalte foi de 408

Vickers. Forss^[76] cita que o valor de dureza que obteve para a dentina foi de 57 Vickers e do esmalte foi de 294 Vickers.

2.10) CARACTERÍSTICAS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

De acordo com o Glossário de Corrosão da “*National Association of Corrosion Engineers*” (NACE)^[77] corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente um metal, que é resultado de uma reação com o meio em que se acha exposto.

Sendo a corrosão um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo esse fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, principalmente dos metais e suas ligas.

2.10.1) Conceitos Básicos

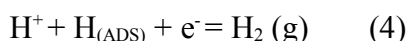
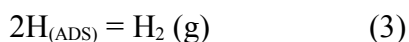
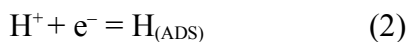
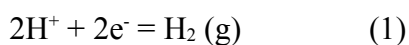
A corrosão espontânea de metais requer a presença de dois processos: as reações anódica e catódica.^[78]

O processo anódico pode ser a dissolução do metal, isto é, $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ ou alguma reação de oxidação. Os elétrons produzidos na reação anódica são consumidos pelo processo catódico. A taxa de geração de elétrons deve se igualar à de consumo de elétrons, isto é, o que é produzido é consumido.^[78]

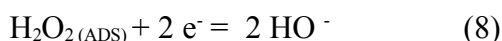
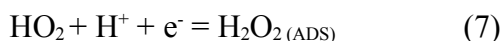
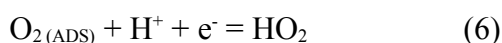
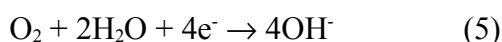
A corrosão do metal é conhecida através de um potencial de corrosão (E_{corr}), que está localizado em algum lugar entre o potencial de equilíbrio do processo anódico e do catódico. E, este posicionamento fica mais complexo quando há mais de um processo anódico e/ou catódico possíveis de alterar. A taxa de corrosão depende não somente da magnitude da força motriz (a diferença entre os dois potenciais de equilíbrio), mas também e principalmente da cinética dos processos anódico e o catódico.^[78]

Em meios aquosos geralmente a liberação de hidrogênio e a redução de oxigênio dissolvido são os mais comuns dos processos catódicos. Embora outros processos possam ocorrer. A densidade de corrente de uma reação catódica depende da natureza e composição do substrato metálico.^[78]

A liberação de hidrogênio é predominante em soluções ácidas segundo a reação química (1) ou as reações (2) a (4). O potencial de equilíbrio da evolução de hidrogênio é dependente do pH da solução ($- 0,059 \cdot \text{pH} (V_{\text{ENH}})$).



A redução do oxigênio predomina em soluções neutras e alcalinas segundo a reação (5) e bem como das reações via peróxido (6) a (8). A força motriz depende do pH, mas é maior que a da reação de evolução de hidrogênio (o potencial de equilíbrio é igual a $1,228 - 0,059 \cdot \text{pH} (V_{\text{ENH}})$). Entretanto a cinética de reação é muito lenta devido a uma baixa variação da densidade de corrente com o potencial e a limitação da transferência de massa.



As zonas onde ocorrem as reações anódica e catódica sobre a superfície metálica podem estar separadas à pouca distância e às vezes trocam aleatoriamente de lugar de modo a ter-se um processo corrosivo uniforme. Porém sempre um caminho eletricamente condutor tem que existir, isto é, um caminho condutor eletronicamente pelo metal e um caminho condutivo ionicamente pelo eletrólito.^[78]

A relação entre as áreas anódicas e catódicas influencia a densidade de corrente (número de elétrons gerados por unidade de área por unidade de tempo) que controla a taxa de dissolução.^[79] Deve-se levar em consideração ainda variáveis como a composição do eletrólito da condutividade do meio, pH e gases dissolvidos.

Assim, a importância da condutividade reside no seu efeito de facilitar o transporte de corrente do ânodo para o cátodo. Quando mais condutor for o meio eletrolítico, menor será a

energia necessária para iniciar a reação de corrosão, mantendo-se constante todas as demais condições.^[80]

A velocidade de corrosão dos materiais metálicos em geral muito dependente do pH que usualmente aumenta a medida que o pH do eletrólito diminui, embora as soluções de pH extremamente alto também possam ser corrosivas.^[78]

A composição do eletrólito e o pH estão diretamente ligado aos gases dissolvidos Os gases mais comumente encontrados dissolvidos nas soluções eletrolíticas são o oxigênio (O₂) e o dióxido de carbono (CO₂).^[78]

2.10.2) Resistência à Corrosão do Titânio

A capacidade de proteção do titânio e suas ligas é atribuída ao poder desses metais formarem uma película superficial de óxido que possui uma espessura de 20 a 40 nm, a qual possui grande aderência, baixa porosidade e impede o contato do oxigênio. Entretanto, uma heterogeneidade química da superfície do implante pode mudar a resistência à corrosão no meio fisiológico.^[81]

As séries eletroquímicas de potencial de eletrodo padrão são usadas com frequência como base para a discussão e explicação das reações de corrosão. O potencial de eletrodo padrão é definido como o potencial no qual a velocidade de oxidação - átomos de metal são oxidados originando elétrons livres e íons do metal - é igual a velocidade de redução - o íon do metal ganha os elétrons - em uma solução 1 M de íons no eletrólito. Observa-se que entre os cuidados necessários na seleção dos materiais para emprego em implantes destaca-se a resistência à corrosão e a biocompatibilidade. Isso porque os fluidos do corpo humano possuem teores elevados de cloretos, associados às tensões de carregamento e temperatura que podem levar a degradação rápida do implante.^[40]

A Figura 20 ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica típica de titânio. O potencial de circuito aberto (potencial de corrosão) é claramente nobre e o material passa diretamente para uma região passiva sem exibir uma região tradicional de transição ativa-passiva, isto é, a impossibilidade para determinar-se uma densidade de corrente crítica típica ou potencial primário de passivação. O titânio comercialmente puro não exibe um potencial de quebra de passividade ou de pite na faixa de de potenciais testados (potenciais acima dos potenciais de redução/evolução de oxigênio) indicando que a camada de óxido passiva é integral e protetiva.^[82]

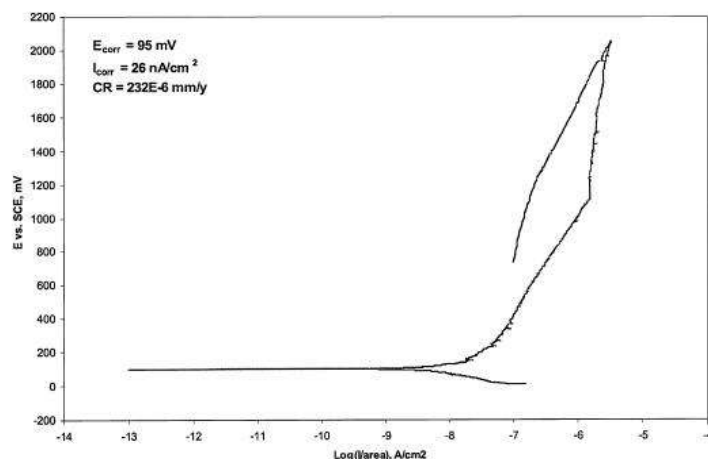


Figura 20: Curva de polarização potenciodinâmica representativa para titânio em solução des aerada de Hank com pH neutro à 37 °C^[82]

Quando um implante apresenta corrosão, os produtos que são liberados podem estimular a formação de barreiras de contato com os tecidos, reduzindo o fluxo sanguíneo e induzindo a proliferação de bactérias. Além disso, a corrosão pode estar acompanhada da produção de íons de hidrogênio e consumo de oxigênio. Com a redução local do pH ou da concentração de oxigênio, pode haver a diminuição da resistência do hospedeiro e aumentar a produção de bactérias.^[40]

Blackwood et al.^[83] afirmam que o problema de corrosão no corpo-humano é muito complexo, pois deve assegurar que os níveis de toxicidade dos íons metálicos não sejam cumulativos, embora alguns autores^[84,85] concluam que o titânio maciço pode ficar exposto a fluidos por um período de tempo indefinido, pois forma um filme de óxido protetor em soluções quase neutras. Entretanto as inflamações ao redor do implante podem resultar na produção de peróxido de hidrogênio, que pode acelerar a taxa de corrosão do titânio, e elevar os níveis de toxicidade do implante.^[83]

O titânio apresenta passividade na maioria dos meios, incluindo os que contém cloretos e sulfatos, como os fluidos do corpo humano, sucos de frutas e água do mar. Por exemplo, em soluções aquecidas de sais de cloreto com baixo pH (30% AlCl₃ e 70% CaCl₂ na temperatura de ebulição) atacam o titânio. Apesar de não ocorrerem no corpo humano, soluções concentradas e levemente aquecidas de HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e ácido oxálico corroem o titânio. Essas soluções também são usadas na reparação da superfície dos implantes.^[40]

Com respeito a utilização em implantes, os materiais cirúrgicos possuem várias vantagens mecânicas e fisiológicas com relação aos implantes maciços. Entretanto, a taxa de corrosão do titânio poroso tem sido relatada como sendo significativamente alta em relação ao titânio sólido.^[86]

Roessler et al.,^[87] citando Alberktsson et al.,^[88] afirmaram que a camada passiva formada ao ar de titânio é quase estequiométrica (TiO_2) sempre presente no titânio é responsável pela sua biocompatibilidade. A literatura^[89] mostrou que esta camada de óxido possui defeitos naturais, que possuem propriedades de semicondutores tipo-n e uma estrutura amorfa. Bem como muitas propriedades desta camada passiva são deduzidas das fases cristalinas (anatásio, rutilo ou brookita), mas não necessariamente correspondem a essas devido às camadas formadas de óxidos amorfos. Devido à pequena ordem da estrutura amorfa é esperada uma elevada capacidade de incorporar eletrólitos (íons), que podem ter conseqüências para a formação e composição de uma dupla camada na interface eletrólito óxido. Contudo, a distribuição de potencial sobre a dupla camada eletroquímica foi considerada de especial relevância para materiais usados em fluidos biológicos.^[87]

A norma ASTM F746^[30] fornece uma diretriz quanto à análise da resistência à corrosão dos materiais metálicos para implantes. Nos ensaios acelerados de corrosão se obtém valores comparativos, que servem como referência para se avaliar e melhorar o desempenho dos materiais. Para os ensaios de biocompatibilidade pode-se empregar a norma ASTM F981^[31], a qual descreve a preparação e os testes a serem realizados com o objetivo de minimizar os efeitos deletérios que podem advir com o uso do implantes.

2.11) IMPLANTES OSSEOINTEGRÁVEIS

Os implantes osseointegráveis podem apresentar retenção mecânica e/ou bioativa com o organismo. A retenção mecânica não depende do material do implante, mas sim da geometria, existência ou não de furos e ranhuras, tipo de rosca e número de filetes da mesma. Na retenção bioativa, há a ligação química entre o implante e o organismo, a qual depende do material e das suas propriedades superficiais. Devido a este fato, diversos autores^[90-92] enfatizam o estudo e caracterização superficial dos implantes osseointegráveis e a relação superfície/células.

Muito embora o percentual de contato entre osso e implante ideal para a ocorrência de uma duradoura estabilidade esteja ainda sendo estudada, a noção de senso comum de que “quanto mais contato melhor” tem motivado os pesquisadores a uma intensa busca da melhoria da ancoragem dos implantes através do incremento de sua área de contato, às custas de macro e microrretenções.^[27]

O tratamento para colocação de implantes endoósseos consta de duas etapas. A primeira é a colocação do implante na cavidade cirúrgica preparada no osso e espera para ocorrer a

reorganização deste tecido, o que varia de 3 meses a 6 meses, dependendo da qualidade óssea e da região em que foi realizada a instalação do implante osseointegrável no paciente. O tempo de remodelação depende das condições do paciente. Em experimentos tem-se observado diferenças no tempo com a espécie estudada. A segunda é a instalação da prótese. Através desta técnica é possível repor desde um até todos os dentes naturais perdidos, devolvendo a função e a estética ao paciente.^[40]

Além disso, segundo Eisenbarth et al.^[93] a ocorrência de micromovimentos na interface inicia o dano celular e provavelmente causa a produção de uma fina cápsula de tecido que induz uma inflamação local.

2.11.1) Implantes Odontológicos com Superfície Texturizada

Os implantes odontológicos de maior utilização atualmente são do tipo Bränemark, que são produzidos à partir de titânio maciço, e recobertos com camadas de elevada porosidade, como hidroxiapatita e titânio, principalmente pelo processo de Deposição Física de Vapor (“*Physical Vapour Deposition*” - PVD) (Figura 21).^[94]

Os implantes dentários de titânio são comumente construídos na forma de parafusos, obedecendo aos modelos de Bränemark^[26], como mostra a Figura 21, originalmente de titânio comercialmente puro ou ainda com superfície modificada (texturizada), por revestimento de hidroxiapatita, tratamento de oxidação anódica, deposição por vapor ou plasma, ou pulverização térmica.^[8]



Figura 21: Implantes dentários texturizados de titânio da marca FRIALIT®

Implantes dentários osseointegráveis de titânio com superfícies lisas, assim como os recobertos com plasma de titânio ou de hidroxiapatita (com superfícies texturizadas) têm sido os mais empregados nas últimas três décadas. Além da marca FRIALIT existem ainda a BICON, a STRAUMANN, a PARAGON, a NOBEL BIO CARE e a SULZER Médica, entre outras, que

baseiam seus implantes nos modelos de Bränemark.

Apesar do sucesso obtido com as superfícies texturizadas com plasma de titânio, desde seu lançamento comercial em 1974, outras superfícies alternativas, no entanto, nunca deixaram de ser investigadas, principalmente aquelas rugosas com grande potencial de ancoragem óssea.^[27]

Um método de incremento da osseointegração, disposição de uma estrutura superficial rugosa no implante, pode ser obtida por metalurgia do pó convencional (M/P)^[28] e moldagem de pós por injeção (MPI) que possui interesse proeminente neste trabalho.

Thomas e Cook^[29] investigaram inúmeras variáveis e demonstraram que dentre 12 parâmetros estudados em fêmures de cães, somente as características das superfícies desempenhavam um papel relevante na osseointegração dos implantes. As características analisadas envolveram módulo elástico dos materiais, textura das superfícies, assim como suas composições. À medida que algumas publicações passaram a acusar fracassos significativos dos implantes com superfícies lisas, quando instalados em maxilares com pouca altura de rebordo alveolar e com baixa densidade óssea, incrementou-se a pesquisa e o desenvolvimento das superfícies texturizadas.

Baseados nestes resultados, optou-se por obter implantes por MPI, pois o processo gera as características superficiais necessárias para uma fixação do implante ao osso e manter os níveis de contaminantes próximos aos do material de partida (hidreto de titânio), além de reduzir-se o teor de hidrogênio das peças até teores similares às partículas previamente desidretados.

Além disso, através da utilização do hidrogênio como elemento de liga transitório, tentou-se evitar a contaminação por oxigênio, nitrogênio e carbono provenientes da atmosfera de sinterização e dos constituintes orgânicos do sistema aglutinante.

Sabe-se que a texturização, disposição de uma estrutura superficial rugosa e/ou porosa no implante, além da biocompatibilidade dos materiais, é um dos fatores ao qual está relacionada a adesão óssea ao material (bioadesão - osseointegração). Assim sendo um método de incremento da texturização pode ser obtida através da metalurgia do pó.^[28] A texturização através de características intrínsecas dos processos de produção por metalurgia do pó, como por exemplo, a moldagem de pós por injeção, pode incrementar a osseointegração. A metalurgia do pó pode ser utilizada ainda para a produção de ligas especiais, como a Ti30Ta.^[11]

A biocompatibilidade pode ser definida como a compatibilidade de qualquer material

(estranho) com um organismo vivo (hospedeiro). Pode ser que a biocompatibilidade absoluta seja uma utopia. Mas, está claro que existem vários graus de biocompatibilidade. Definindo o termo mais exatamente, os materiais biocompatíveis são aqueles cuja interação com o tecido vital é tão pequena que eles não são afetados pelo tecido e nem o tecido por ele.^[40]

O implante endoósseo apresenta retenção fibro-óssea e/ou osseointegração. Segundo a AAID (“*American Academy of Implant Dentistry*”), o termo retenção óssea ou fibro integração, é definido como sendo o contato tecido-implante ou a existência de tecido colágeno denso entre o implante e o osso. Já o termo osseointegração refere-se ao contato físico existente entre o osso refeito e o implante, sem interposição de tecido conjuntivo ou não ósseo.^[40]

O estudo das características de biocompatibilidade do titânio vem tendo grande ênfase, principalmente, devido à propriedade de osseointegração, que permite uma perfeita interação entre o osso humano e um implante metálico, o que propicia redução do tempo de recuperação do paciente. Também o baixo módulo de elasticidade do titânio alfa favorece sua aplicação como implante dentário, pois isso aproxima as características do material implantado às do osso, possibilitando melhor distribuição das cargas na região adjacente ao implante e, conseqüentemente, redução da dor no período inicial de recuperação do paciente.^[9-11]

Entre os fatores que influenciam a biocompatibilidade destacam-se as propriedades químicas, mecânicas, elétricas e específicas da superfície dos materiais. A biocompatibilidade dos materiais usados em implantes endoósseos é avaliada principalmente pela reação com o osso, embora a reação com a mucosa na conexão da prótese seja fundamental para a permanência do implante, pois esta área é responsável pelo ligamento do meio externo com o meio interno ou seja é a área do chamado “selado biológico”, região de isolamento entre o meio interno e a cavidade oral.

Segundo Amarante^[27], Bränemark et al.^[95] definiram em 1985 que osseointegração caracteriza-se por uma conexão direta, funcional e estruturada entre o osso organizado e vital e a superfície de implantes sujeitos a cargas funcionais. De acordo com os estudos pioneiros de Bränemark et al.^[96-97] e Schroeder^[98-99], o contato osso-implante em tecido ósseo vital é considerado totalmente previsível, seguro e duradouro, o que transformou os implantes osseointegrados no tipo de implante utilizados. Atualmente, sabe-se que entre o material biocompatível e o osso existe uma fina camada de proteoclicanos e glicoproteínas (osseoadaptação) que pode ser observada em microscopia eletrônica, de forma que a definição mais recente de osseointegração é relacionada as características de fixação e funcionalidade.^[40]

Campbell^[100] cita que embora o titânio possua muitas características necessárias para a confecção de implantes a união entre a superfície metálica é pequena ou não existe. Assim, análises de fratura em implantes ortopédicos produziram evidências convincentes que algumas falhas originam-se da interface osso-implante.

Amarante^[27], após comparar três tipos de recobrimentos utilizados para texturização das superfícies de titânio maciço (aspergidas por plasma de titânio, jateadas com areia seguidas por ataque ácido e recobertas com hidroxiapatita) com superfícies lisas de titânio conclui que as superfícies texturizadas contribuem para um maior contato implante-tecido ósseo. Bem como as superfícies aspergidas com plasma de titânio, jateadas com areia seguidas por ataque ácido e recobertas com hidroxiapatita apresentam contatos com o osso neoformado em tempo mais curto do que as superfícies lisas. Essas características das superfícies texturizadas (promovem o maior contato osso-implante e favorecem o contato mais rapidamente) permitem que os implantes osseointegrados com essas superfícies recebam cargas funcionais mais precocemente. e favorecem seu prognóstico quando aplicados em tecido ósseo pouco compacto, ou em osso regenerado.

Cortez^[101] cita que a texturização da superfície do implante com ácidos tem obtido bons resultados, citando Cordioli et al.^[102] que observaram a superfície com ataque ácido duplo (ácido hidrofúorídrico e sulfúrico) e obtiveram bons resultados biomecânicos e morfométricos. O mesmo ocorrendo no estudo de Abrahamsson et al.^[103], que observaram uma maior superfície de contato ósseo nos implantes com tratamento ácido.

Kajaula et al.^[104] cita que a hidroxiapatita (CaP) é bastante utilizada em implantodontia devido sua alta biocompatibilidade, mas é extremamente frágil. Este fato deve ser considerado quando se faz um recobrimento com este material.

O tratamento de superficial de texturização com titânio deve levar em consideração a resistência à corrosão, pois autores como Mändl et al.^[105] citam que a camada de óxido superficial do titânio pode ser rapidamente destruída durante o movimento entre o implante e o tecido sob uma carga aplicada.

2.11.2) Rugosidade da Superfície Texturizada

Uma conexão estável entre a superfície do biomaterial e o tecido ao seu redor é um dos mais importantes pré-requisitos para o sucesso à longo prazo para implantes.^[93] Segundo O'Brien^[106], citado por Takeuchi et al.^[107] existem três aspectos de um sistema tecido/implante que são importantes, citados a seguir: (1) material do implante, (2) a zona de interface entre o implante

e o tecido, e (3) o efeito do implante e seus produtos desprendidos no local do sistema de tecidos. A integridade da interface é dependente do material e dos meios mecânicos, químicos e biológicos, bem como dos fatores ambientais locais, tudo que pode modificar as funções do implante com o tempo *in vivo*.^[107]

Considerando que a interação das células e tecidos com o implante é afetada pela topografia em níveis macroscópicos e à rugosidade em nível microscópico, *a priori*, espera-se que o aumento da área superficial do implante aumente o número de sítios para as células se ligarem, facilite o crescimento dos tecidos e aumente a estabilidade mecânica. Porém, isto não é uma regra geral. Fibroblastos evitam as superfícies rugosas e se acumulam em regiões mais lisas. Em contrapartida, macrófagos exibem rugofilia, ou seja, preferem superfícies rugosas. As células epiteliais são mais atraídas por superfícies rugosas do que por superfícies lisas, assim como células osteoblásticas aderem com maior facilidade a superfícies rugosas como as encontradas em implantes comerciais tratados com jateamento do que em superfícies polidas. Assim em determinadas regiões do implante não é desejável a elevada rugosidade, pois pode causar um efeito no paciente chamado de perimplantite.

O nível de rugosidade deve ser controlado porque as células necessitam de pontos de ancoragem na superfície do implante para iniciar a proliferação e garantir a biofixação. Se a superfície possui rugosidade muito menor que o tamanho das células, poderá ocorrer ausência dos sítios de fixação. Por outro lado, se o implante possuir grandes número de picos ou vales mas, estes possuem superfícies lisas, as células, igualmente, não poderão fixar-se.

Entretanto, o tipo ideal ou grau de rugosidade para uma ótima performance no osso ainda permanece desconhecida.^[108] Apesar de Wennerberg^[109] concluir que uma superfície com rugosidade ao redor 1,5 μm possui a melhor fixação no osso.

3) OBTENÇÃO DE MATÉRIA - PRIMA

3.1) EQUIPAMENTOS

Para a produção de pó de hidreto de titânio foi utilizado um forno de alto vácuo (10^{-5} Torr) (Figura 22). Um outro forno com atmosfera controlada foi empregado para execução dos procedimentos de extração térmica, pré-sinterização e sinterização das amostras de titânio, mostrado na Figura 23. Na produção da carga de moldagem por injeção foi utilizado um misturador duplo planetário com tanque cônico, com controle de temperatura de uma injetora de baixa temperatura da marca PELTSMAN[®]. Para moldagem de pós por injeção foi utilizada uma máquina injetora ARBURG[®] ALLROUNDER 220-S, mostrada na Figura 24.

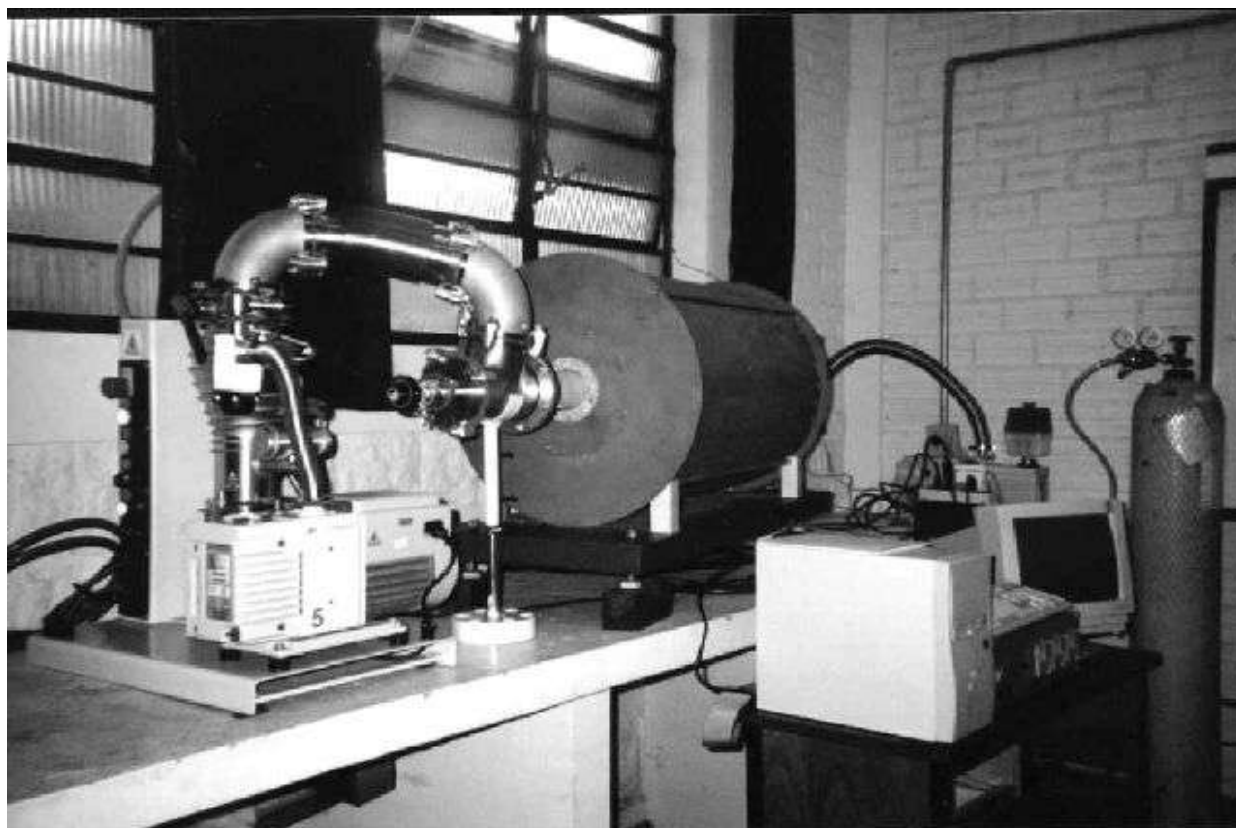


Figura 22: Equipamento do processo Hidretação-Dehidretação (HDH).



Figura 23: Forno tubular de atmosfera controlada



Figura 24: Máquina injetora ARBURG® utilizada nos experimentos de injeção.

3.2) PRODUÇÃO DE PÓ DE TITÂNIO PELO PROCESSO DE HIDRETAÇÃO-DEHIDRETAÇÃO

A produção de pós pelo processo de Hidratação-Dehidratação (HDH) consiste na utilização da fragilização por hidrogênio dos metais em geral através da ocupação do espaço intersticial na estrutura cristalina do metal pelos átomos de hidrogênio (reação $Ti-H$),^[18- 22] aqui utilizado no titânio. Com altas concentrações de hidrogênio o processo HDH proporciona um meio econômico para a produção de pó de titânio (ou hidreto).^[110] Pois utiliza como matéria-prima material reciclado.

Na Tabela 2, observa-se a composição química das amostras de titânio laminado fornecidos pela indústria TiBrasil Ltda para a produção de hidreto de titânio. Estas amostras fornecidas pelo fabricante foram retalhos de estampagem e possuíam diversas geometrias e espessuras. As geometrias em geral eram triangulares ou retangulares e a faixa de espessura das

amostras ficava entre 2 e 4 milímetros.

Tabela 2: Composição Química (% peso) do material inicial de acordo com o fornecedor (TiBrasil Ltda.)

Ti	Fe	N	C	O	H	Outros
Bal.	0,3	0,03	0,1	0,25	0,015	0,2

O processo de aquecimento para hidretação iniciou em uma atmosfera de $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, obtida por uma bomba difusora da marca EDWARDS®, em um forno de alto vácuo (mostrado na Figura 25). Quando o processo de aquecimento atinge uma temperatura de 800 °C, substitui-se a atmosfera por hidrogênio gasoso (99,999 % em peso) injetada no sistema até a pressão de 800 mbar. O processo de aquecimento continuou até atingir a temperatura de 1250 °C com a finalidade de obter a saturação do hidrogênio sobre a rede cristalina do metal, formando o hidreto deste. Para a produção de pós de hidreto de titânio pelo processo de hidretação foi utilizado o ciclo teórico mostrado na Figura 25. A pressão de 800 mbar foi mantida durante o resfriamento com a adição de hidrogênio gasoso.

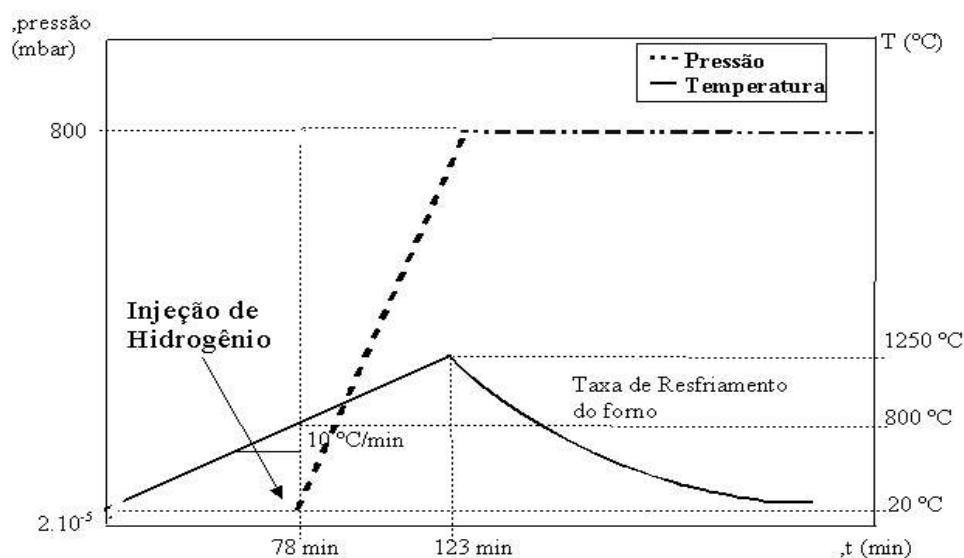


Figura 25: Ciclo de hidretação teórico.

Os hidretos de titânio são extremamente frágeis e portanto de fácil cominuição.^[18-22] As amostras de titânio hidretadas foram levadas para um moinho de bolas, para cominuição com tempo de moagem de 8 h com uma rotação de 35 RPM. Após a cominuição, o pó de hidreto foi separado em um separador granulométrico com um conjunto de peneiras (100 a 325 mesh).

A Figura 26 mostra a distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio (realizada em um equipamento CILAS 1064) cominuidos durante 8 horas em um moinho de bolas do tipo barril, a uma rotação de 35 RPM.

A morfologia do pó de hidreto de titânio é tipicamente acicular e pode-se, inclusive, obter com facilidade granulometrias finas, da ordem de 10 μm , para uso em moldagem por injeção de pós metálicos. Neste trabalho foram separados para utilização apenas pós com tamanho de partícula máximo de 45 μm para a moldagem por injeção e tamanho médio de 25 μm .

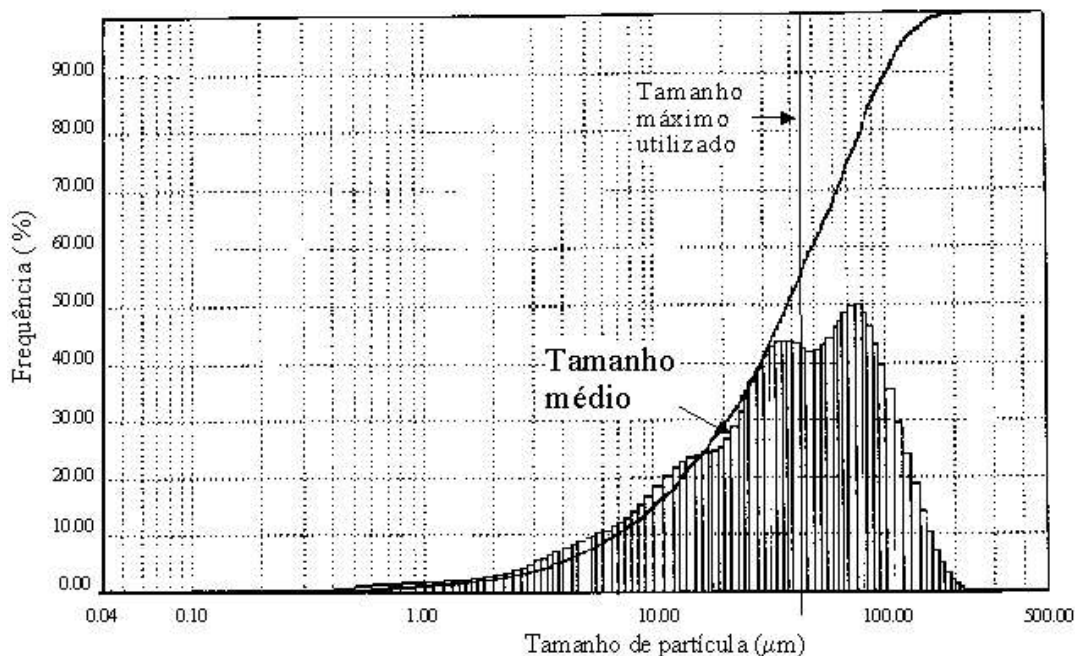


Figura 26: Distribuição granulométrica do pó de hidreto de titânio^[18]

A Figura 27 mostra a morfologia típica de pós obtidos por processo de fragilização por hidrogênio (hidretação-dehidretação) no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da UFRGS.

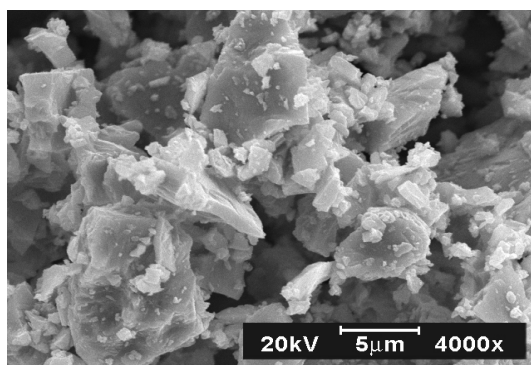


Figura 27: Eletromicrografia de pó de hidreto de titânio obtido pelo processo HDH

Embora pós finos, com tamanho médio em torno de 10 μm , sejam desejados no processo MPI devido a sua alta sinterabilidade, no caso do titânio, estes podem não ser os mais adequados, devido a sua alta área superficial favorecer a oxidação. Devido a isso, optou-se por utilizar pós de hidreto de titânio com tamanho de partícula mais elevado (até 45 μm), visando à redução da

contaminação pelo oxigênio, bem como a utilização de um elemento protetor temporário, o hidrogênio.^[14-15]

3.3) PRODUÇÃO DE PÓ DEHIDRETADO

O processo de desidratação convencional foi realizado com o objetivo de utilizar-se para comparação os teores dos contaminantes carbono, oxigênio e nitrogênio com as amostras obtidas pelo processo de desidratação proposto nesse trabalho; onde a desidratação ocorre em conjunto com a extração térmica e sinterização.

No processo convencional, após a cominuição em um moinho de bolas, o hidreto sob forma de pó foi desgaseificado (desidretado) em um forno de alto vácuo (10^{-5} Torr), na temperatura de 450 °C, baseados nos dados de Schwanke^[18-21] até a completa remoção do hidrogênio, conforme observa-se na Figura 28.

A Figura 28 mostra o ciclo real de extração do hidrogênio em 2 g de pó de hidreto foi possível observar que após 25 minutos na temperatura de 450 °C a taxa de desidratação começa a reduzir. Também foi possível observar que o tempo mínimo decorrido para desidratação de 2 gramas de pó é de aproximadamente seis horas.

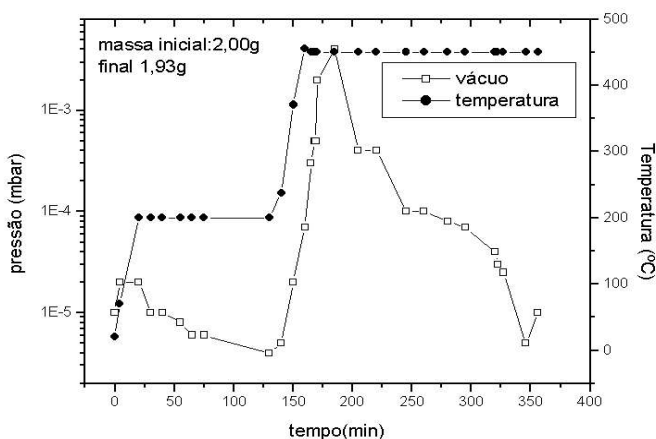


Figura 28: Curva de desidratação realizada com o pó de hidreto de titânio

Após a pesagem notou-se que ocorreu uma remoção de 3,5 % no peso total (peso final = 1,93 g), como o hidrogênio representa 4 % em peso da massa do hidreto de titânio, considerando a composição química TiH_2 , (massa Ti = 48 g e 2 H = 2 g) pode-se considerar que somente o hidrogênio foi retirado, pode-se considerar que foi retirado 87,5% do hidrogênio da amostra.

Após o processo de desidratação referido acima foram realizadas análises de

determinação de carbono por combustão direta em equipamento LECO CS-444[®], nitrogênio e oxigênio foram determinados em um equipamento LECO TC-436[®] por diferença de termocondutividade e absorção de infravermelho, respectivamente. As análises de determinação de hidrogênio, por diferença de termocondutividade em um equipamento RH-402[®] foram realizadas 3 vezes em uma amostra de 10 gramas de pó, e os resultados são mostrados na Figura 29.

Os resultados da composição química apresentados na Figura 29 para amostras de 45 μm foram utilizados para a comparação com a composição química das amostras sinterizadas. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.

Observou-se que o tamanho de partícula tem influência na quantidade dos contaminantes de origem gasosa (oxigênio, hidrogênio e nitrogênio). Nas partículas de menores tamanhos a contaminação por oxigênio elevou-se, devido ao aumento da superfície de cada partícula com relação ao seu peso, isto é, a oxidação superficial foi maior devido a maior área de contato das partículas.

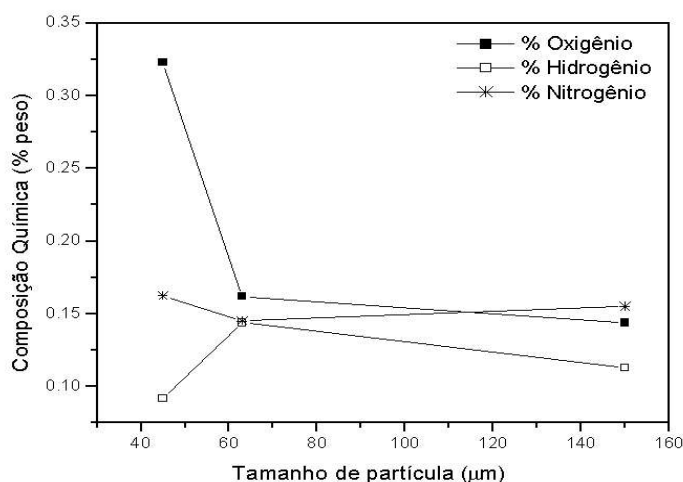


Figura 29: Composição química das amostras de pó desidratado

Os menores teores de hidrogênio foram encontrados nas partículas de menor tamanho, devido ao menor volume unitário de cada partícula favorecer o processo de desidratação. Enquanto que os valores de nitrogênio não se modificaram significativamente.

4) PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE HIDRETO DE TITÂNIO

No caso específico proposto neste trabalho optou-se pela utilização de hidreto de titânio como material de partida para a produção da carga de moldagem devido a hipótese proposta da ocorrência da dehidratação durante os ciclos de extração térmica, pré-sinterização e a posterior sinterização. Os experimentos de extração térmica, dehidratação, pré-sinterização e sinterização citados foram realizados em uma atmosfera de argônio 5.0. Esta atmosfera utilizada foi diferente da atmosfera aplicada no processo tradicional para dehidratação (vácuo 10^{-5} Torr).

Os procedimentos de produção tradicional e o proposto neste trabalho são melhor visualizados no fluxograma da Figura 30. Esse fluxograma demonstra o processo de produção de peças de titânio por Moldagem de Pós por Injeção (MPI). Pode ser realizado utilizando-se de pós de titânio desidratado (dehidratação ocorrendo antes da produção da carga de moldagem) ou utilizando como material de partida pós de hidreto de titânio e o procedimento de dehidratação ocorre juntamente com a extração térmica e/ou dehidratação.

O processo de extração química e térmica foi realizado em amostras injetadas na forma desejada. Através deste método procurou-se obter amostras com baixos teores de impurezas, como oxigênio, nitrogênio e carbono. Bem como a redução do tempo do processo produtivo das amostras desde a produção de pó até a sinterização das amostras.

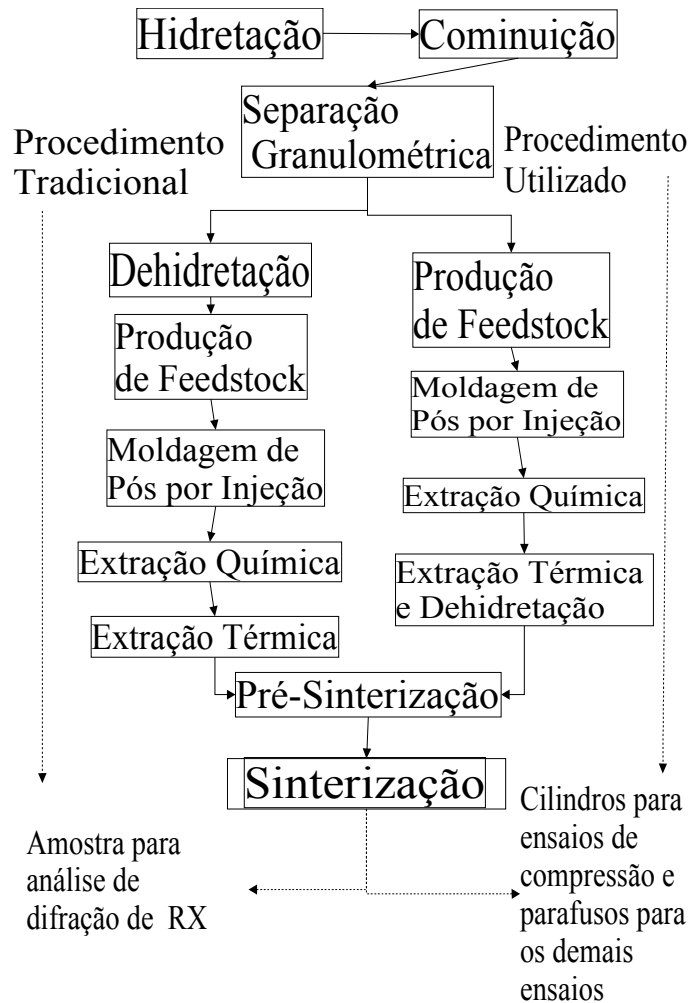


Figura 30: Fluxograma do processo de produção por moldagem de pós por injeção, à partir da produção do pó por hidretação.

4.1) PRODUÇÃO DA CARGA PARA MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Como o sistema aglutinante (“*binder*”) é um veículo temporário para compactação homogênea do pó metálico em uma forma desejada, unindo assim as partículas na forma até o início da sinterização. Para maior eficiência no processo, o sistema aglutinante não deverá influenciar na composição final da amostra sinterizada.

A composição da mistura, do sistema aglutinante e as técnicas de extração são as principais diferenças entre os vários processos de moldagem de pós por injeção (MPI).^[55]

Através das informações citadas no Capítulo 2.8 a composição da carga de moldagem (“*feedstock*”) foi realizada com a mistura do pó metálico de hidreto de titânio, com tamanho máximo de partícula de 45 μm e um sistema aglutinante composto de poli(metacrilato-metil)

(PMMA), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), poli(etileno) de alta densidade (PEAD), de cera de carnaúba, Hostamont EK583®, cera de parafina, com 15,4 % em volume na composição da carga. A fração em massa de pó é de 80 % (Tabela 3). A mistura foi realizada em um misturador duplo-planetário durante 1 hora à uma temperatura de 180 °C.

Tabela 3: Densidade e composição da carga de moldagem utilizada

Material	Densidade ρ (g/cm ³)	% em peso	Volume (cm ³)	% em volume
pó de hidreto de titânio (de batida)	4,57	80	109,41	83,6
parafina	0,91	2,49	2,66	2,1
Hostamont	1,10	5,51	6,07	4,7
PMMA	1,17	1,88	2,20	1,7
EVA	1,10	5,63	6,19	4,6
cera de carnaúba	0,99	1,61	1,60	1,4
PEAD	0,95	2,88	2,74	1,9
Total	-x-	100	130,87	100

$$\rho_a = f_p \cdot \rho_p + f_h \cdot \rho_h + f_{PMMA} \cdot \rho_{PMMA} + f_{EVA} \cdot \rho_{EVA} + f_c \cdot \rho_c + f_{PEAD} \cdot \rho_{PEAD}$$

$$\rho_a = 0,12 \cdot \rho_p + 0,28 \cdot \rho_h + 0,1 \cdot \rho_{PMMA} + 0,28 \cdot \rho_{EVA} + 0,08 \cdot \rho_c + 0,13 \cdot \rho_{PEAD}$$

Equação 8

$$\rho_m = \rho_{pó} \cdot f_{V_{pó}} + \rho_a \cdot f_{V_a}$$

$$\text{onde } \rho_m = \rho_{pó} \cdot 0,87 + \rho_a \cdot 0,13 = 4,57 \cdot 0,87 + 2,05 \cdot 0,13 = 4,242 \text{ g/cm}^3$$

Equação 9

Onde: “ ρ ” é a densidade teórica “ f ” é a fração volumétrica de cada componente, onde o sub-índice “ p ” representa a parafina, o “ h ” representa o Hostamont EK583 e o “ c ” representa a cêra de carnaúba. Os sub-índices da Equação 9 representam: “ $pó$ ” o hidreto de titânio e “ a ” o sistema aglutinante.

O volume total do sistema aglutinante foi considerado como sendo a soma da fração volumétrica de cada componente do sistema aglutinante que totalizou o valor numérico de um (ou 100 %). A densidade teórica da mistura aglutinante foi obtida através da Equação 8 onde foi levado em consideração a fração volumétrica e a densidade teórica de cada componente correspondente. O valor calculado da densidade teórica do sistema aglutinante foi de

$\rho_a = 2,05 \text{ g/cm}^3$. O mesmo método foi considerado quando calculou-se a densidade teórica da carga de moldagem utilizando-se da densidade do sistema aglutinante calculado na Equação 8 e a densidade do pó de hidreto de titânio onde obteve-se que $\rho_m = 4,24 \text{ g/cm}^3$, através da Equação 9.

Além do Hostamont TP EK 583[®], utilizou-se, na carga de moldagem, o poli(metacrilato-metil) (PMMA), poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e o poli(etileno) de alta densidade (PEAD) como plastificante.

Com o objetivo de reduzir a contaminação, utilizou-se como material de partida pós de hidreto de titânio com tamanho máximo de partícula de 45 μm , com geometria acicular, que possui menor afinidade por oxigênio que o titânio metálico e temperatura de decomposição acima dos 350 °C.

Foram utilizados pós de hidreto de titânio com o objetivo de, durante a extração térmica e sinterização, ocorrer também a dissociação do hidreto e a consequente eliminação do hidrogênio, o oxigênio e o carbono (componentes do sistema aglutinante) na forma gasosa.

O teor final de carbono e de oxigênio originado principalmente dos resíduos da degradação térmica dos polímeros foi a principal fonte de contaminação, que deve também ser minimizado. Portanto, polímeros com baixo teor de resíduo após a queima foram preferencialmente usados. A utilização de polímeros sem nitrogênio em sua composição química para que não haja contaminação por este elemento deve ser evitada. Assim, a contaminação por nitrogênio é oriunda principalmente da atmosfera do forno.

4.2) MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

4.2.1) Ferramental

A Moldagem do Pós por Injeção foi realizada utilizando-se 2 posições retangulares (com dimensões 2,5 X 10 X 80 mm, conforme a Figura 31) confeccionado para uma cavidade pré-existente em um molde desenhado para uma máquina injetora a alta pressão ARBURG ALLROUNDER 220S[®]. A partir deste posição foram confeccionadas 3 cavidades em forma de parafusos para moldagem dos corpos-de-prova para os ensaios *In Vivo* e *In Vitro*. Após diversos experimentos variando-se os parâmetros para moldagem de injeção, optou-se pelos parâmetros citados a seguir.

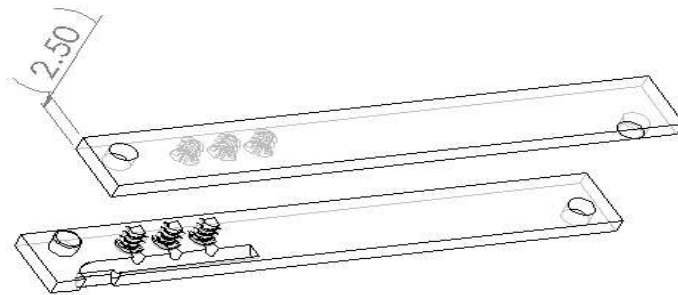


Figura 31: Inserto para injeção dos parafusos desenhados para os ensaios de biocompatibilidade.

Os parâmetros de moldagem para produção dos parafusos corticais necessários para a realização dos ensaios *in vivo* e *in vitro* foram obtidos experimentalmente e são os seguintes: temperatura do molde: 100 °C, temperatura da carga de moldagem: 155 °C, temperatura do fuso: zona 1 - 160 °C, zona 2 - 155 °C, zona 3 - 150 °C e zona 4 - 140 °C. O fuso de injeção possui 4 zonas em que é possível alterar-se a temperatura da carga de moldagem. A zona 1 é a mais próxima ao molde, portanto é a zona da temperatura em que a carga é injetada. A zona 4 é a mais afastada do molde. A pressão de injeção utilizada foi de 100 MPa e pressão de recalque foi 110 MPa.

Os parâmetros acima foram obtidos após diversos ensaios em que todas as variáveis dos parâmetros citados foram alteradas baseadas no resultado dos componentes finais (peça “verde”) obtidos sem defeitos de injeção. Para isto foram visualmente analisadas as peças “verdes” após a alteração de cada parâmetro. A análise visual foi realizada externamente e internamente através do corte das amostras “verdes” em diversas posições. [55-56]

As amostras para os ensaios *in vivo* e *in vitro* produzidas foram parafusos corticais com o objetivo de avaliar a biocompatibilidade para implantação em coelhos (*Oryctolagus cuniculus*) da raça Nova Zelândia brancos e a resistência à corrosão, respectivamente.

4.2.2) Confeção dos Parafusos Corticais

Para os ensaios *in vivo* de biocompatibilidade produziram-se parafusos corticais pelo processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) para implantação.

Inicialmente desenhou-se um parafuso cortical tendo como base o desenho de um parafuso usinado encontrado no mercado nacional. O desenho final do parafuso é visto na Figura 32.

A partir do desenho do parafuso partiu-se para o projeto do molde. Tendo em vista as pequenas dimensões do parafuso optou-se pela produção de um molde para inserção (postiço) em uma cavidade retangular, com as seguintes dimensões: 5 X 10 X 80 mm, já existente em um molde utilizado para injeção de corpos de prova de fadiga.

No desenho do molde também foi levado em consideração a afirmação de German e Bose^[56] que apresentam a ocorrência de contração linear entre 10 e 20 % na maioria dos materiais utilizados no processo de fabricação MPI. Baseado nesta informação optou-se pela consideração de 20% de contração no desenho do molde.

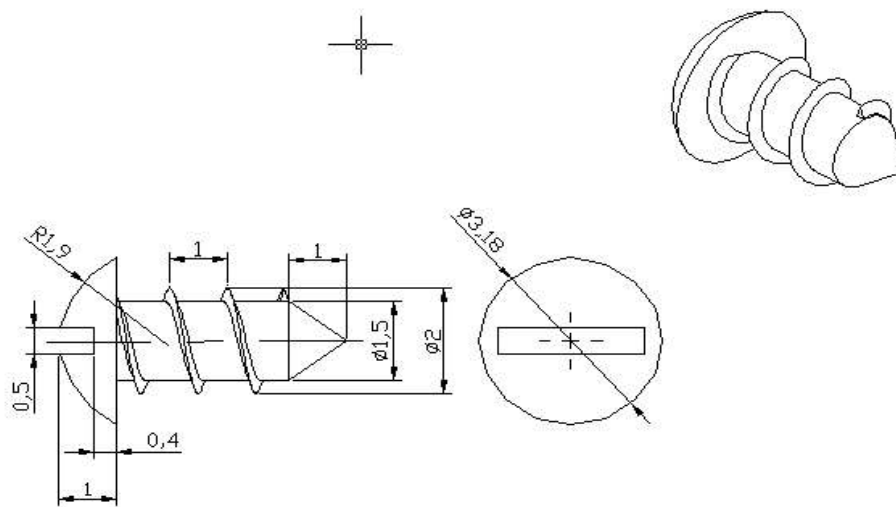


Figura 32: Desenho do parafuso cortical (dimensões em mm)

4.2.3) Simulação Computacional do procedimento de injeção

A etapa de moldagem por injeção é muito importante para o resultado da forma final da amostra. Devido a isto várias aproximações devem ser realizadas através da simulação numérica da pressão de injeção e dos fluidos utilizados.^[68] Assim, o postiço para produção dos parafusos foi desenhado baseando-se nas simulações numéricas de injeção utilizando-se o programa CMOLD 3D[®] Quickfill, nas dimensões dos parafusos a serem injetados e na cavidade em que seria inserido.

O programa CMOLD 3D[®] Quickfill é um aplicativo que foi desenvolvido para uso como ferramenta auxiliar para projetos de moldes para injeção de termoplásticos, em virtude da facilidade de uso, redução do tempo de projeto, otimização do molde e decorrente redução do custo final da peça.^[61]

Através da simulação numérica de injeção de termoplásticos é possível fazer uma analogia

à simulação de cargas moldáveis por injeção; para isso, foi necessária a seleção de um polímero básico com características similares à carga moldagem por injeção. Com este objetivo utilizou-se como fluido poli(etileno) de alta densidade (PEAD) na temperatura de 220 °C e a temperatura do molde de 60 °C, pois o programa de computação não foi configurado para simular a injeção de polímeros com partículas sólidas.

Após inúmeros ensaios de simulação numérica utilizando-se várias geometrias dos canais de injeção e de alimentação e o número de componentes inseridos no molde (parafusos), e baseados nos resultados mostrados na Figura 33 e na Figura 34, optou-se pela composição (parafusos e canais) apresentada no desenho do molde (Figura 31). Um fato relevante obtido através das análises de simulação numérica foi a inserção de 3 parafusos no molde, embora houvesse possibilidade de acrescentar-se mais componentes.

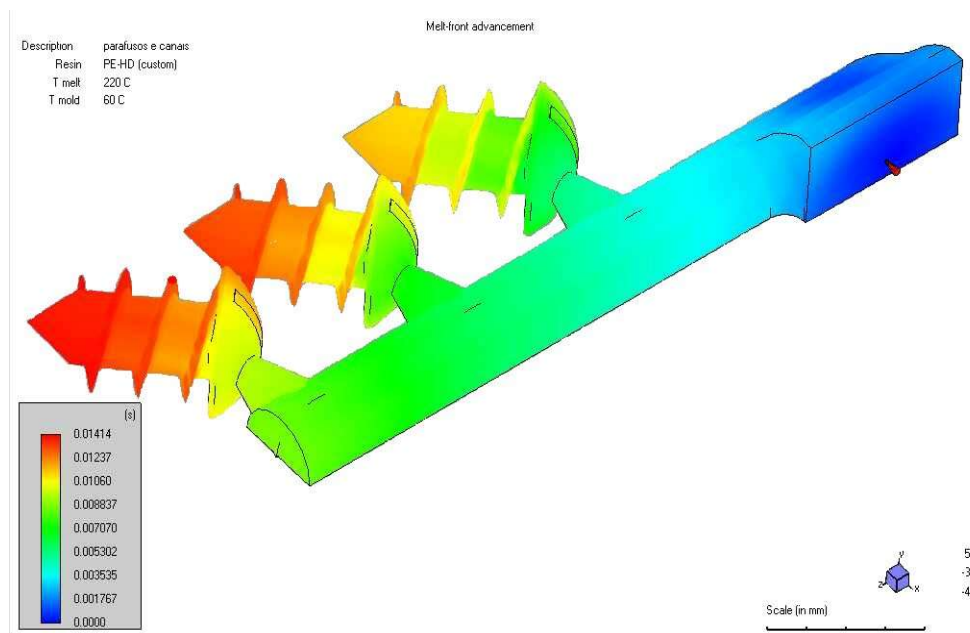


Figura 33: Simulação da frente de solidificação do fluido durante a injeção

Na Figura 33 encontra-se a apresentação dos resultados de simulação numérica da movimentação da frente de solidificação do fluido durante a injeção no canal de injeção e nos parafusos. Esse processo de simulação numérica apresentou o tempo que a carga moldável por injeção necessita para total preenchimento da matriz. Notou-se que o preenchimento da cavidade pelo fluido não supera 0,015 s, tempo extremamente pequeno.

A Figura 34 mostra a pressão de injeção na matriz. Esse processo auxilia na localização dos encaixes dos componentes com seus canais de injeção. atinge valores próximos à 40 MPa em quase todo o preenchimento do molde, à exceção do parafuso que encontra-se na extremidade,

onde as pressões de injeção não atingem 1/4 do valor no restante da pressão calculada, supõe-se que uma das três amostras não possui pressão de injeção igual as outras sugerindo que estas amostras possuam uma densidade a verde (amostras “verdes”) menor que aquelas que aparecem em vermelho.

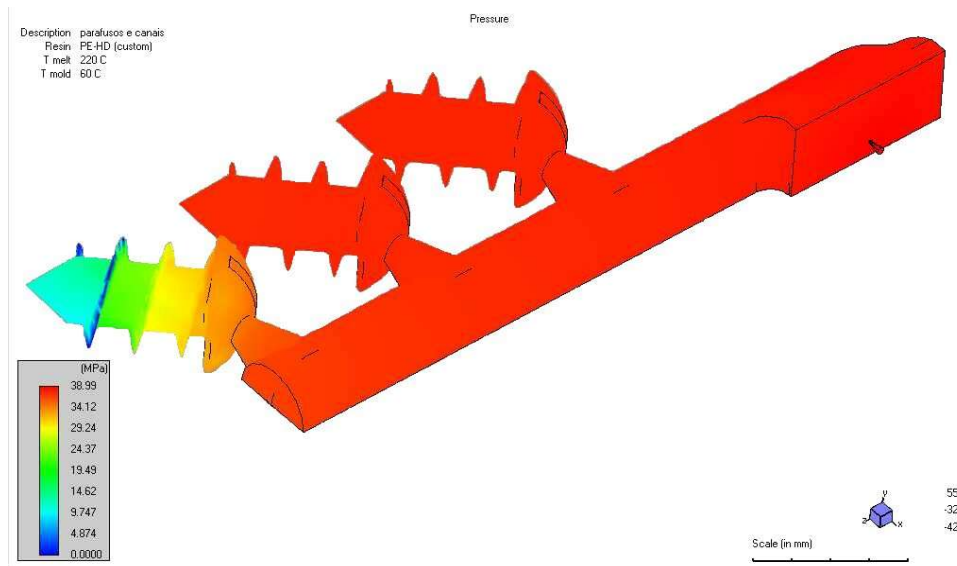


Figura 34: Simulação da pressão no fluido durante a injeção

Através da análise dos resultados obtidos na simulação numérica da injeção optou-se pela utilização do desenho apresentado na Figura 31, com apenas 3 componentes, para encaminhar a confecção do molde (inserto) para os parafusos corticais, pois a pressão de injeção do fluido no terceiro parafuso obtida através da simulação numérica aproximadamente 20 MPa, apresentada na Figura 34, possui valores inferiores à pressão de injeção dos outros dois parafusos do molde (38 MPa). Esse molde (inserto) foi construído em aço AISI H13 (Composição química de acordo com o fabricante: C 0,32 - 0,4; Cr 5,13 - 5,25; Mo 1,33 - 1,4; Si 1; V 1 e Fe 90,95 min, % em peso), adequado para trabalho a quente, pelo processo de usinagem dos canais de injeção e eletroerosão para a confecção das cavidades de injeção dos parafusos corticais. A Figura 35 mostra o molde concluído com uma amostra injetada.

Na Figura 36 foi apresentado uma amostra dos parafusos produzidos pelo método MPI, desde a injeção, extração química e sinterizadas, em comparação com uma amostra produzida por usinagem. Da esquerda para direita encontra-se uma amostra após a injeção (peça “verde”), uma amostra após a extração química (peça “marrom”), uma peça sinterizada e uma peça usinada.

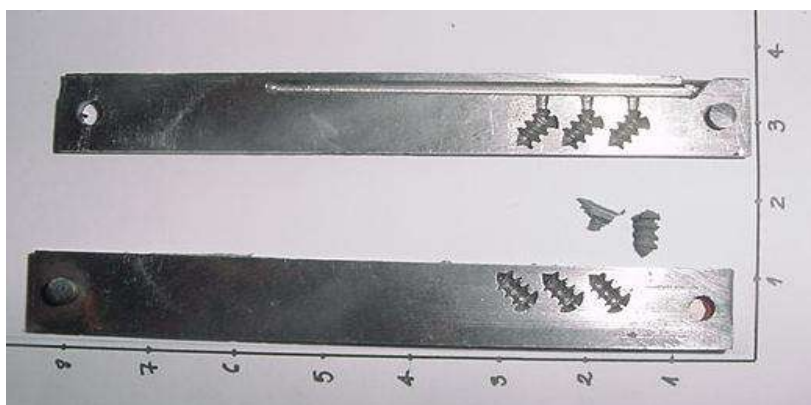


Figura 35: Peça produzida para injeção dos parafusos corticais (cm)

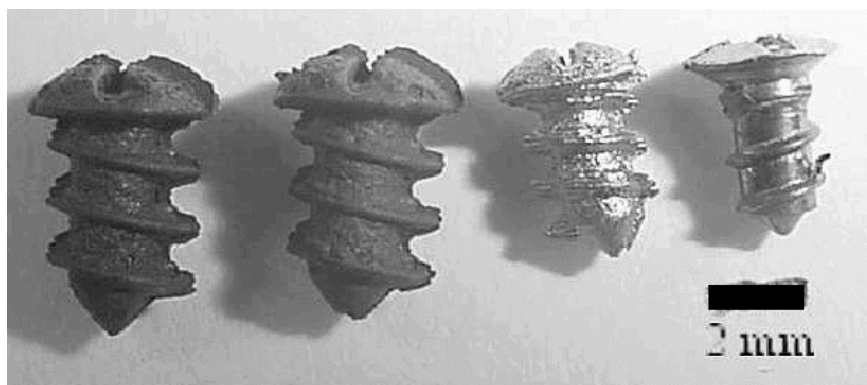


Figura 36 Amostras dos parafusos produzidos por MPI; da esquerda para a direita, peça “verde”, peça “marrom”, sinterizada e usinados

Os parafusos obtidos através do processo MPI, apresentados mais detalhadamente na Figura 37, apresentaram uma rugosidade intrínseca gerada no processo. Esta rugosidade facilita a ancoragem do osso ao parafuso, bem como a porosidade superficial residual. Também foi observado um defeito de produção, uma rebarba causada pelo mau fechamento do molde.

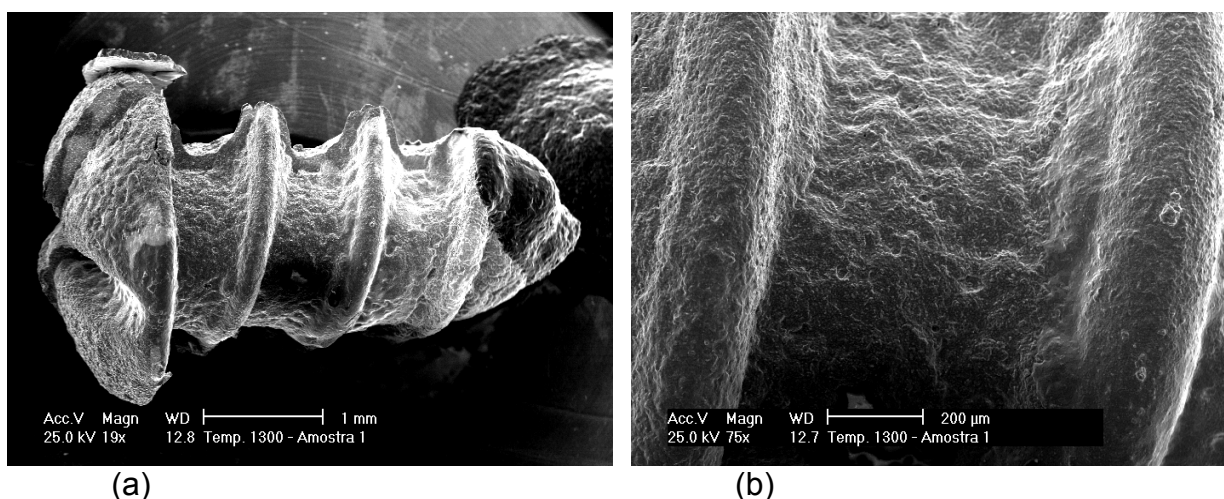


Figura 37 Eletromicrografias dos parafusos produzido pelo processo de MPI, sinterizados à 1300°C, (a) e (b) representam a mesma amostra.

Os parafusos corticais produzidos pelo processo de MPI foram implantados em coelhos (*Oryctolagus cuniculus*) da raça Nova Zelândia branco para verificação da biocompatibilidade.

5) PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DOS AGLUTINANTES

Durante o processo de injeção e moldagem (MPI) foi gerada uma peça chamada “verde” compactada com partículas de pó de hidreto de titânio e o sistema aglutinante composto de ceras e polímeros (parafusos corticais para ensaios de corrosão e biocompatibilidade e cilindros para ensaios de compressão). O sistema aglutinante forma uma rede compacta que une as partículas de pó sem deixar porosidades no interior da peça. Esta peça “verde” foi processada para aumentar a sua densidade até valores próximos à densidade de uma peça maciça, inicialmente extraindo-se o sistema aglutinante e posteriormente sinterizando-a.

A extração do sistema aglutinante deverá ocorrer sem contaminar e/ou distorcer as peças injetadas.^[111] A remoção desse sistema aglutinante foi realizada em duas etapas. A primeira etapa foi a extração química das ceras via solvente e a segunda etapa foi a extração térmica dos polímeros realizada em uma atmosfera controlada (argônio 5.0).

5.1) EXTRAÇÃO QUÍMICA

5.1.1) Procedimento Experimental

As imersões foram realizadas em um banho termostático onde as amostras, chamadas de “amostras verdes” ou “peças verdes” foram imersas nos solventes (hexano, heptano e tetracloreto de carbono) previamente aquecidos nas temperaturas em estudo (50 e 60 °C). Após a imersão as amostras foram secas a temperatura ambiente por uma hora para depois determinar-se a perda de massa.

A determinação de perda de massa foi realizada comparando-se a massa de cada amostra após o procedimento de extração com a massa inicial. A pesagem foi realizada em uma balança analítica da Marca Ohaus®. Realizaram-se cinco ciclos de extração (Figura 38) para verificação nas temperaturas e solventes citados para obtenção do melhor ciclo de extração para aplicação nos procedimentos seguintes, isto é, aplicação do ciclo mais adequado nos parafusos corticais

produzidos por MPI. Foram utilizados as extrações em heptano à 50 °C e 60 °C, tetracloreto de carbono (CCl₄) à 50 e 60 °C e hexano à 60 °C para comparação entre os solventes e suas temperaturas ideais de extração.

5.1.2) Resultados e Discussões

A Figura 38 representa as curvas de remoção de aglutinantes em amostras cilíndricas com um diâmetro de 6,0 mm, apresentada como a variável H, mencionado na Equação 2. Dimensões essas superiores à seção dos parafusos corticais, de dimensão igual à 1,5 mm, portanto as extrações realizadas que estão representadas na Figura 38 possuem taxas de extração superiores as encontradas para os parafusos corticais (implantes produzidos para as análises de biocompatibilidade), como pode-se verificar na Figura 39.

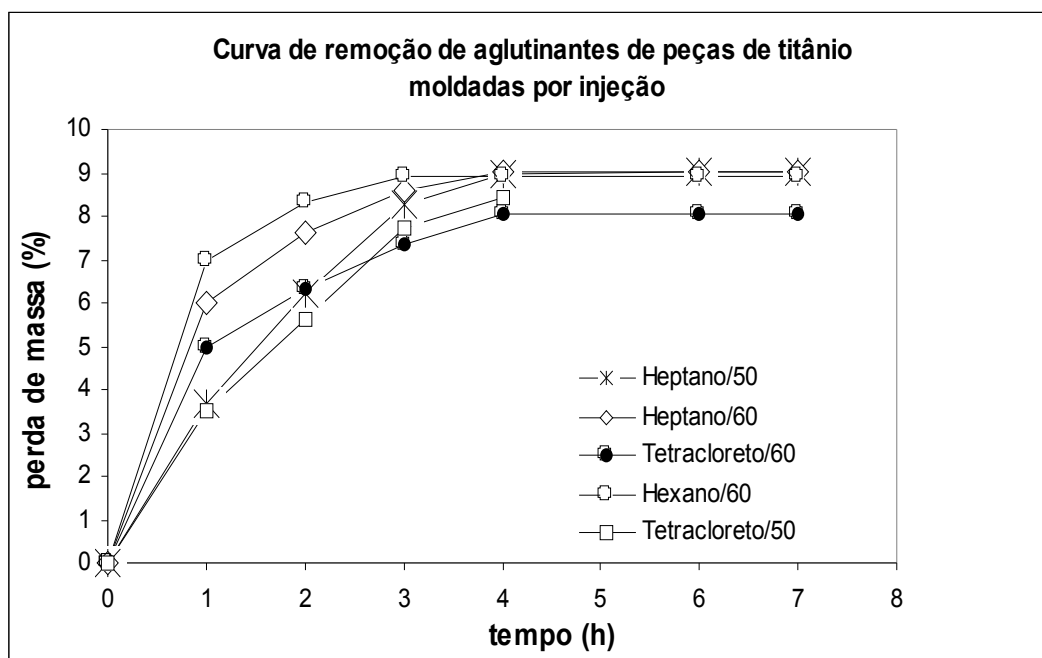


Figura 38: Curva de remoção de aglutinantes de amostras cilíndricas com $H = 4,0$ mm de titânio moldadas por injeção.

As curvas logarítmicas (Log) na Figura 39 representam a tendência das taxas de extração dos aglutinantes baseados nos dados obtidos e apresentados na mesma. É possível observar que ocorreu uma tendência à estabilização em valores de perda de massa próximos a 10,0 % em peso para amostras com diâmetro de 1,5 mm enquanto que as amostras com 6,0 mm de diâmetro tendem à estabilidade quando atingem 9,0 % em peso de perda. Sugerindo que 1 % em peso restante dos constituintes aglutinantes nas amostras com 6,0 mm deverão ser retirados durante a extração térmica para evitar a contaminação das amostras sinterizadas. Mas observou-se na Tabela 3 que a soma dos componentes a serem extraídos quimicamente (parafina, Hostamont e

cera de carnaúba) equivale a 9,62 % em peso da carga de moldagem. Então concluiu-se que ocorreu a plena extração química destes componentes.

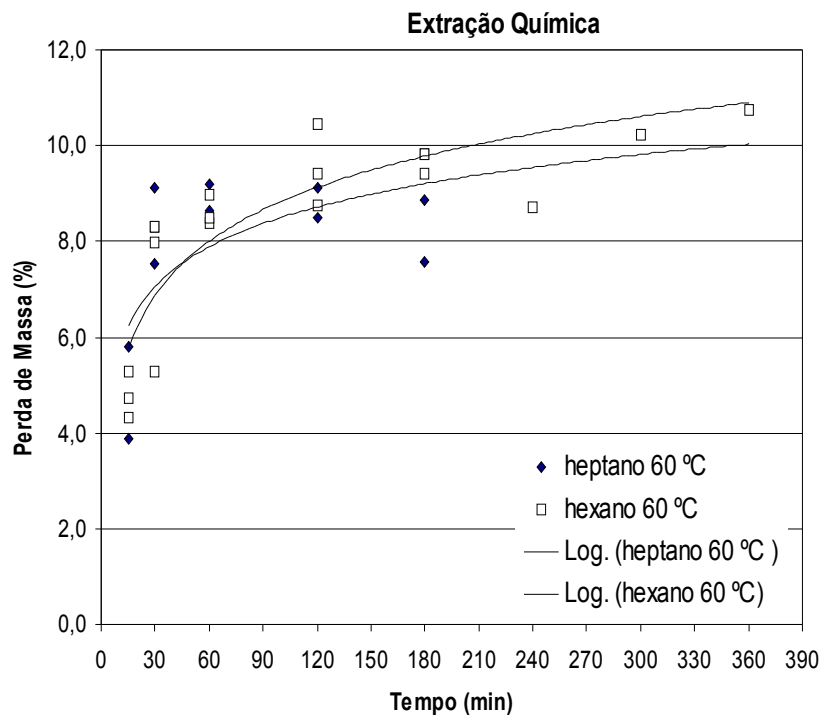


Figura 39: Curva de extração química realizada em parafusos corticais

Após a realização dos ensaios observou-se o aparecimento de trincas após o processo de extração química em amostras cilíndricas destinadas a confecção de corpos-de-prova para realização dos ensaios de compressão. Entretanto nos parafusos corticais não foi observado tal fato.

5.2) EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO

5.2.1) Procedimento Experimental

Na extração térmica ocorre a volatilização de alguns componentes do sistema aglutinante e estes componentes podem obstruir as bombas utilizadas, como a bomba mecânica de baixo vácuo (até 10^{-2} Torr) e a bomba difusora de alto vácuo (até 10^{-5} Torr). Devido a este fato ocorre um aumento da pressão interna do forno, conseqüentemente redução do vácuo. Fato esse que gerou uma dificuldade técnica na utilização de vácuo nos processos de extração térmica e sinterização. Essa dificuldade técnica determinou a utilização de uma atmosfera controlada com fluxo de argônio 5.0.

Baseados em dados obtidos na bibliografia optou-se pela aplicação de um ciclo de extração térmica, pré-sinterização e a sinterização. Nesse ciclo também foi levado em consideração a ocorrência do processo de desidratação em conjunto

As temperaturas das extrações térmicas foram baseadas nas curvas de análise termogravimétricas (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), apresentadas no Anexo I, realizadas sobre as amostras injetadas com os parâmetros de injeção objetivados. Em conjunto com a extração térmica foi realizado o procedimento de desidratação das amostras em uma faixa de temperatura que inicia 350 °C e finaliza em 700 °C, baseado nos dados obtidos na bibliografia.

[18-22]

A curva de extração térmica de aglutinantes e sinterização implementada, mostrada na Figura 40 considera as temperaturas de degradação térmica dos polímeros, desidratação e a temperatura de sinterização.

Assim, o patamar a 310 °C está considerando a extração do PMMA e o patamar a 380 °C, a extração do Hostamont. O patamar a 415 °C considera a extração do PEAD e do PMMA, enquanto o patamar a 480 °C, a saída do EVA. O patamar de 450 °C leva em consideração o procedimento de extração do PMMA. E as temperaturas acima de 500 °C estão relacionadas com

a desidratação e sinterização (700 °C desidratação e pré-sinterização e 1250 °C sinterização). Devido ao processo de medição da temperatura (termopar) do forno ficar localizado no lado externo da câmara de aquecimento optou-se pela aplicação de temperaturas acima das obtidas nas curvas de análise térmica. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1250 °C, 1270 °C e 1300 °C, apresentadas na Figura 40.

As taxas empregadas entre os patamares foram de 2 °C/min e cada patamar durou uma hora perfazendo um total de, aproximadamente 17 horas e 30 minutos, para considerar-se o resfriamento ao forno que dura de 4 a 6 horas.

Considerando-se que a desidrataação começa a ocorrer em faixas de temperaturas superiores à 300 °C, pode-se considerar que está ocorrendo simultaneamente com o procedimento de extração térmica. Se esta hipótese é correta, o tempo de desidrataação fica em torno de 8h 30 min, suficiente para que se obtenha teores de hidrogênio semelhantes às amostras de pó desidretadas nas amostras sinterizadas.

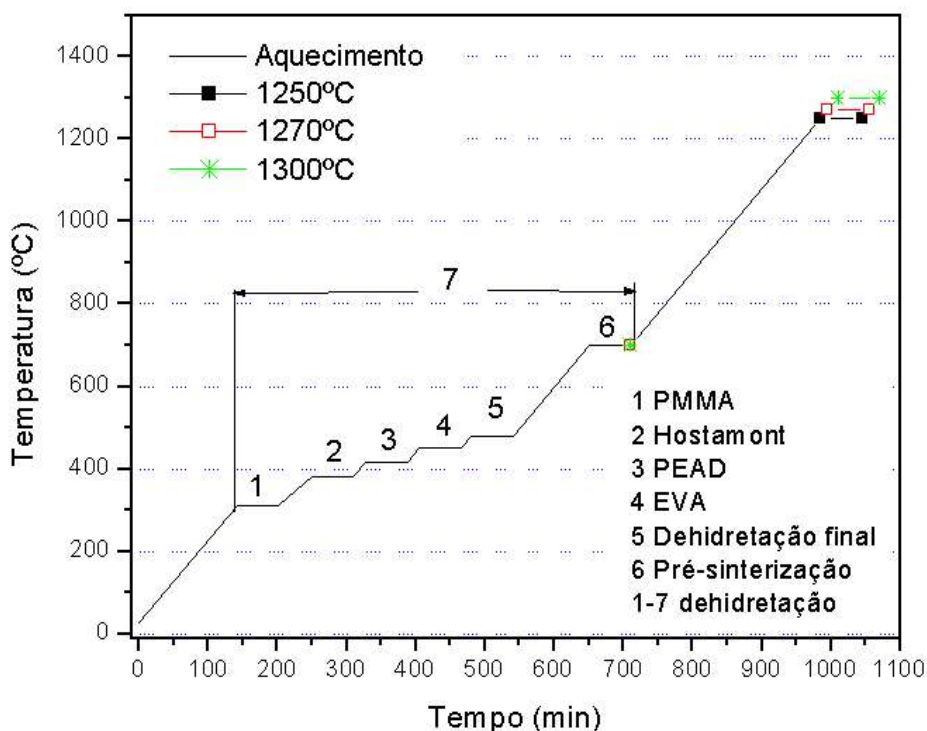


Figura 40: Ciclo aplicado de extração térmica, desidrataação, pré-sinterização e sinterização.

Pode-se observar que o ciclo foi segmentado em vários patamares de extração térmica, pré-sinterização e sinterização. A extração térmica dos elementos residuais do “feedstock” (que não foram extraídos durante a extração química) segue os seguintes passos: O primeiro patamar refere-se ao processo de extração térmica do PMMA, o segundo refere-se à extração do

Hostamont, o terceiro refere-se a extração do PEAD, o quarto patamar refere-se à extração do EVA, o quinto refere-se ao processo de desidratação final. Após os processos de extração e desidratação eleva-se a temperatura para a que ocorra uma pré-sinterização e finalmente a sinterização. Com posterior resfriamento ao forno.

Embora a temperatura de sinterização apresentada na Figura 40 seja de 1250 °C, foram aplicadas duas outras temperaturas de sinterização (1270 °C e 1300 °C) com o objetivo de verificar a influência desse parâmetro na resistência à corrosão e biocompatibilidade.

5.2.2) Resultados e Discussões

Após moldagem, extração química e sinterização utilizou-se o método de Arquimedes, conforme norma MPIF Standard 42 para a medição das densidades de 24 parafusos corticias.

Na Figura 41 pode-se observar a variação das densidades das amostras “verdes” (amostras injetadas sob as condições citadas no Capítulo 4.2 e sem extração), da amostra “marrom” (amostra obtida após 30 minutos de extração química) e de amostras sinterizadas a 1250 °C dos parafusos produzidos seguindo os ciclos de extração química e térmica e sinterização mostrados na Figura 40. A densidade média de 8 amostra à “verde” foi de $2,54 \pm 0,094 \text{ g/cm}^3$, a densidade média de 4 amostras “marrons” foi de $2,47 \pm 0,065 \text{ g/cm}^3$. Enquanto que a densidade média de 12 amostras sinterizadas a 1250 °C ($4,48 \pm 0,20 \text{ g/cm}^3$) foi semelhante à densidade teórica do titânio maciço ($4,57 \text{ g/cm}^3$). As amostras “verde” e “marrom” não apresentaram grande variação de densidade entre si, pois durante a extração química não ocorre a densificação. Os constituintes com densidades mais elevadas, como PMMA, Hostamont, PEAD e EVA foram extraídos durante a extração térmica e a densificação ocorreu durante a sinterização. As equações apresentadas referem-se a média de cada densidade encontrada nos 3 tipos de amostras citadas.

A média da densidade das amostras sinterizadas a 1250 °C foi de $4,48 \pm 0,20 \text{ g/cm}^3$ e sugere que ocorreu a densificação plena das amostras (98 % de densificação), de onde pode-se concluir que as amostras sinterizadas à 1270 °C e 1300 °C também atingiram valores similares de densidade. O fato do valor médio das amostras sinterizadas apresentar um valor de erro na medição da densidade elevado ($\pm 0,20$) em comparação aos valores de erro das amostras à “verde” e “marrom”, foi devido que as amostras dos parafusos possuíam um volume menor devido a densificação causando a tal diferença. Bose^[24] apresentou resultados de densidade de 97 % de densificação, mas não apresentou o volume das amostras em que foram obtidos estes

resultados.

Após a realização da sinterização observou-se o aparecimento de trincas e bolhas após o processo de extração térmica e sinterização em amostras cilíndricas destinadas a confecção de corpos-de-prova para realização dos ensaios de compressão. No entanto nas amostras dos parafusos corticais não foram observados tais defeitos de extração e sinterização, nessas foram observados apenas cavidades no interior da cabeça do parafuso cortical, provavelmente devido ao mau preenchimento.

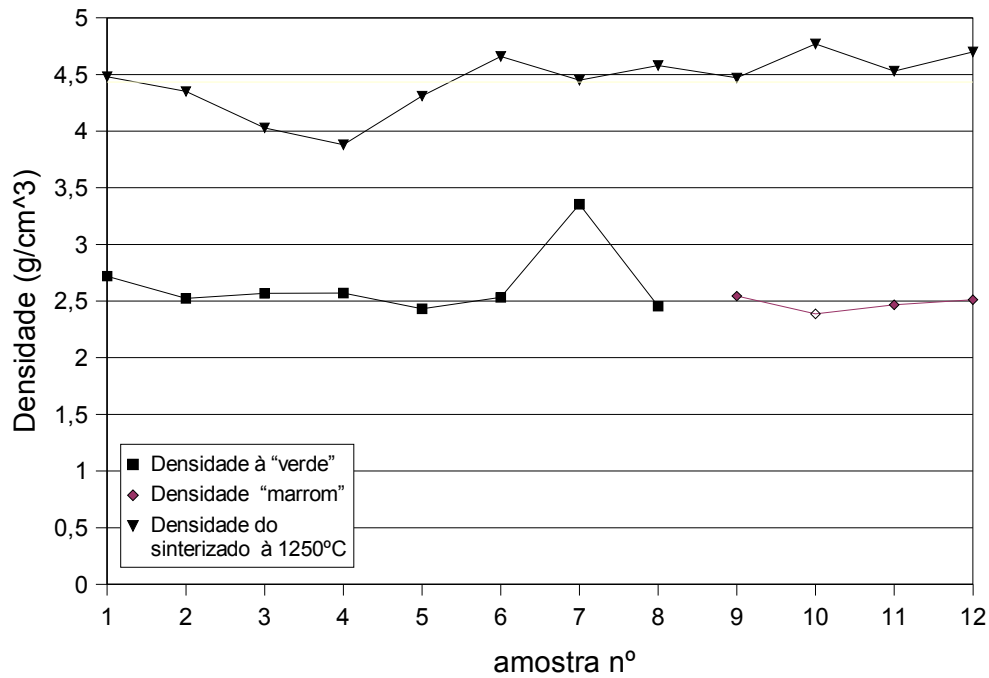


Figura 41: Densidades dos parafusos corticais produzidos por MPI

6) ANÁLISE QUÍMICA, MORFOLÓGICA E CRISTALOGRÁFICA

6.1) ANÁLISE QUÍMICA

6.1.1) Procedimento Experimental

Após a sinterização um lote contendo 3,5 g de amostras sinterizadas à 1270 °C (parafusos corticais) foi enviado ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM / UFSCar). Deste lote foram utilizados 1,5 g para análise da composição química de nitrogênio e hidrogênio. No Laboratório de Siderurgia (LASID / UFRGS) foi realizada uma análise química com os 2,0 g restantes com o objetivo de verificar o teor de carbono em equipamento similar. Também foram realizadas no IPT análises de composição química de carbono, oxigênio e nitrogênio em 2 lotes de amostras sinterizadas à 1300 °C com aproximadamente 5 gramas de peso total.

Para a análise química das amostras sinterizadas foram utilizados os equipamentos de determinação de carbono por combustão direta em equipamento LECO CS-444[®]. Nitrogênio e oxigênio foram determinados em um equipamento LECO TC-436[®] por diferença de termocondutividade e absorção de infravermelho, respectivamente.

Para as análises da determinação de hidrogênio foi utilizada a técnica de diferença de termocondutividade em um equipamento LECO RH-402[®].

Os resultados obtidos foram comparados com as análises de carbono realizadas por Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) apresentadas no Capítulo 6.3. Essas análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) desta Universidade. Para a análise metalográfica foi utilizado o microscópio eletrônico da marca da modelo XL 20 da marca PHILLIPS, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da ULBRA além do JEOL JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) desta Universidade. O microscópio eletrônico da marca da modelo XL 20 da marca PHILLIPS, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da ULBRA foi utilizado para a análise morfológica das amostras sinterizadas e de

biocompatibilidade.

Nos laboratórios do CCDMA/UFSCar, LASID/UFRGS e do IPT foram utilizados os equipamentos LECO, enquanto que no LME foi realizado em EDS e a composição do material usinado utilizado para a produção dos pós de hidreto de titânio e de titânio desidretado utilizados para comparação.

A composição química obtida foi comparada com a composição química do material de partida e de uma amostra de pó desidretado previamente analisada no CCDM / UFSCar. A análise química das amostras de pó desidretado utilizado para comparação foi realizada em uma amostra de 2 gramas de pó de titânio desidretado com tamanho de partícula inferior a 45 μm , nos mesmos equipamentos LECO citados. Essa comparação foi válida, pois utilizamos de pós de hidreto de titânio com partículas de tamanho abaixo de 45 μm para a confecção dos parafusos corticais com objetivo da ocorrência em conjunto dos processos de desidretação e de extração térmica.

Essas composições químicas foram comparadas com a composição química fornecida pelo fabricante do material de partida para a produção de pós de titânio e de hidreto de titânio. Essa comparação é mostrada na Figura 42.

6.1.2) Resultados e Discussões

A determinação das composições químicas apresentadas na Figura 29 e na Figura 42 foram realizadas em apenas uma amostra. Através deste ensaio observou-se que ocorreu, na amostra analisada, uma elevada contaminação por oxigênio, 1,65 % em peso, se comparado com o teor do pó de titânio desidretado. Isso pode ser devido à elevada reatividade deste com o titânio unida com a utilização de componentes orgânicos no sistema aglutinante. A atmosfera do forno também pode ser parte influente neste tipo de contaminação, pois apesar de utilizar-se argônio 5.0, o oxigênio residual (pressão parcial de Oxigênio 0,05 ppm) nesta atmosfera reage com o titânio desidretado.

O carbono apareceu na amostra sinterizada com elevados teores causados provavelmente por resíduos dos aglutinantes orgânicos utilizados na carga de moldagem. Enquanto que o teor de carbono referente à amostras de pó desidretadas de até 45 μm , utilizado para comparação, não é visto na Figura 42, pois foi o valor obtido foi de 3.10^{-4} % em peso. O teor de carbono do pó desidretado foi abaixo do valor apresentado pelo fabricante para o material inicial, causando uma

dúvida com relação a análise química realizada.

Em outra amostra analisada com EDS foram obtidos teores de carbono de 0,4 % em peso, mais condizentes com os teores fornecidos pelo fabricante de 0,1 % em peso. Apesar deste tipo de análise ser indicativo também pode sugerir valores para a composição química.

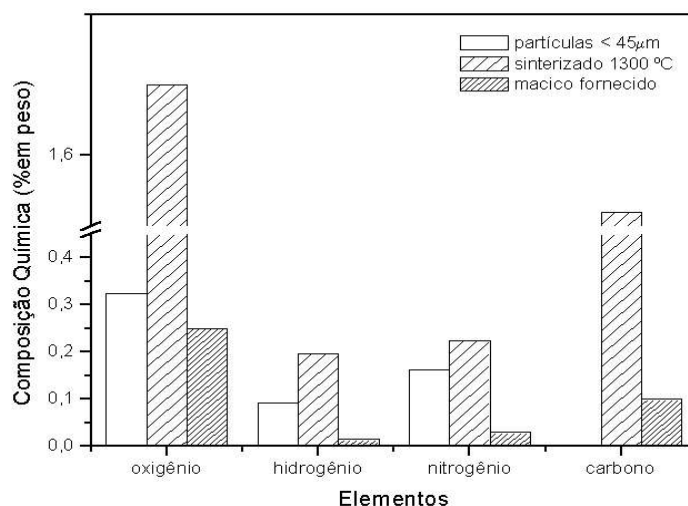


Figura 42: Composição química dos contaminantes na amostra sinterizada à 1300°C comparada com a composição química de uma amostra de pó (com partículas < 45 µm) de titânio desidretado e da composição química do material fornecido pelo fabricante.

A Tabela 4 mostra os resultados das análises realizadas em 3 diferentes laboratórios de análise. Nas amostras sinterizadas, onde foi utilizado hidreto de titânio como material de partida, o valor de hidrogênio residual foi similar ao medido nas amostras de pó desidretadas de titânio. Essas amostras sinterizadas, que foram injetadas, continham massa de 5 g, enquanto que a massa das partículas de pó, não compactada, utilizada para a desidretação foi menor (2 g).

Observou-se também que os teores de nitrogênio nos casos das amostras sinterizadas foram similares entre si, mas o teor de nitrogênio das amostras sinterizadas foi inferior ao das amostras de pó desidretado. Ambos os resultados dos teores de nitrogênio ficaram abaixo dos teores de nitrogênio fornecidos pela TiBrasil.

Apenas os teores de nitrogênio estão de acordo com as normas de composição química de titânio para implantes, como mostrado na Tabela 1. Os teores de oxigênio e hidrogênio encontram-se acima dos teores necessários para obter-se uma resistência mecânica necessária para utilização como implante.

Tabela 4: Comparação entre as análises químicas realizadas

Amostra (Análise)	C (%em peso)	O (%em peso)	N (%em peso)	H (%em peso)
Pó desidretado	0,0006 (LASID)	0,323 (CCDMA)	0,163 (CCDMA)	0,092 (CCDMA)
Sinterizado (CCDMA)	- * -	- * -	0,024	0,196
Sinterizado (LASID)	1,07	- * -	- * -	- * -
Sinterizado (IPT)	1,56	1,65	0,013	- * -
Usinado (Fornecedor)	0,1	0,25	0,03	0,015

Em recente trabalho,^[62] encontrou-se teores de contaminação de oxigênio de 2,0 e 1,5 % em peso e para o carbono foram encontrados 0,43 e 0,22 % em peso em amostras sinterizadas de Ti6Al4V.

Hartwig et al.^[66] encontraram para amostras sinterizadas de titânio teores de contaminantes entre 0,11 e 0,23 %em peso de carbono e 1,54 e 2,35 % em peso de oxigênio.

Os valores de carbono obtidos nas amostras analisadas nos 2 laboratórios citados ficaram acima dos encontrados pelos autores citados acima, enquanto que os teores de oxigênio, apesar de encontrarem-se acima dos teores são valores próximos aos encontrados.

Observou-se que os teores de nitrogênio das amostras sinterizadas foram inferiores aos obtidos na análise do pó desidretados.

6.2) ANÁLISE MORFOLÓGICA

6.2.1) Procedimento Experimental

Através da microscopia eletrônica de varredura foi realizada a análise morfológica da superfície e porosidade das amostras de acordo com a temperatura de sinterização. Bem como da estrutura cristalina característica do sinterizado.

Para análise superficial e da porosidade foram utilizadas 3 amostras (parafusos corticais). Cada amostra foi sinterizada em uma temperatura diferente, como segue: 1250, 1270 e 1300 °C.

Para a realização das eletromicrografias da Figura 43 as amostras não sofreram qualquer tipo de tratamento superficial.

Para as eletromicrografias apresentadas na Figura 44 as amostras foram lixadas de acordo com a seqüência de lixamento: 100, 220, 360, 400, 600 e 1000 mesh. Após as amostras foram polidas em disco de polimento com pasta de diamante de 0,5 µm de granulometria. Não foi realizado ataque nas amostras apresentadas na Figura 44, com intuito de apresentar a porosidade intrínseca das amostras sinterizadas nas 3 diferentes temperaturas. Para a realização da análise metalográfica, após o polimento, foi realizado um microataque ácido com a solução 1 mL HF, 10 mL HNO₃ e 30 mL ácido láctico, sugerido por Boyer. [51]

6.2.2) Resultados e Discussões

Foi possível observar na Figura 43 a rugosidade de uma superfície sem tratamento superficial de uma amostra produzida pelo processo MPI. Amostra sinterizada sob atmosfera de argônio 5.0 durante 1 hora, a uma temperatura de 1250 °C e 1300 °C, nos itens (a) e (b).

Ambas as propriedades, tanto rugosidade como a porosidade, observadas nas Figura 43 e Figura 44, respectivamente, são inerentes ao processo de moldagem de pós por injeção. E, estas propriedades facilitam a fixação do tecido ósseo ao implante. Como foi apresentado e comentado no Capítulo 9.2. Apesar da diferença de temperatura entre as duas amostras não foi possível observar diferenças significativas nestas amostras.

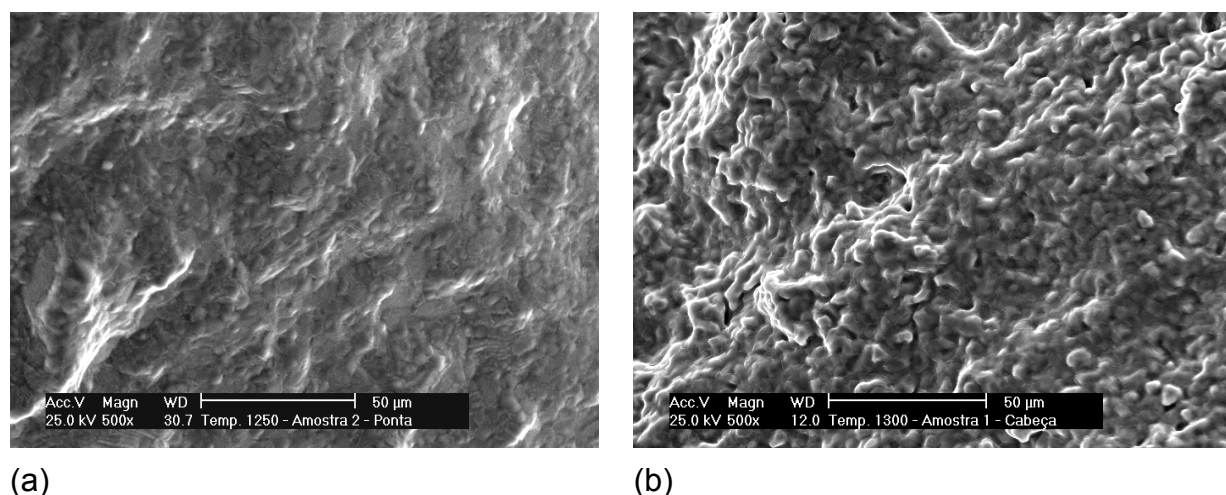
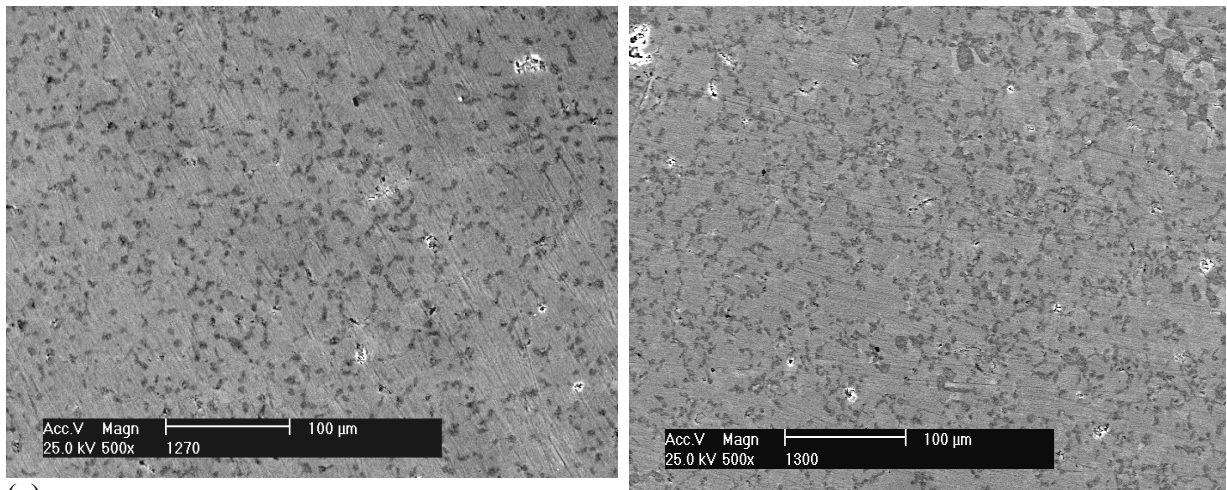


Figura 43: Eletromicrografia típica da superfície da ponta e da cabeça das amostras de titânio sinterizado em em argônio à 1250°C (a) e 1300°C (b), respectivamente, sem tratamento superficial

Na Figura 44 estão apresentados as eletromicrografias típicas das superfícies de amostras sinterizadas a 1270 e 1300 °C, lixadas até a lixa #1000 e sem ataque, para comparação das porosidades geradas no processo de sinterização. Através destas eletromicrografias foi possível observar o contorno das partículas sinterizadas (regiões claras) circundadas pelas porosidades (pontos escuros).



(a)

(b)

Figura 44: Eletromicrografia típica da superfície de amostras sinterizadas a (a) 1270 e (b) 1300°C (lixadas).

Não foi possível observar diferenças significativas através da análise visual entre as amostras sinterizadas nas 3 temperaturas diferentes temperaturas de sinterização, exemplificadas através da Figura 44.

A Figura 45 é uma eletromicrografia de uma a superfície de uma amostra sinterizada à 1300 °C que apresenta formas de agulhas indicando a presença residual de hidreto de titânio além de regiões de forma esférica (cor clara) características de carboneto de titânio. Teores residuais de hidrogênio e carbono elevados obtidos da análise química corroboram com tal análise.

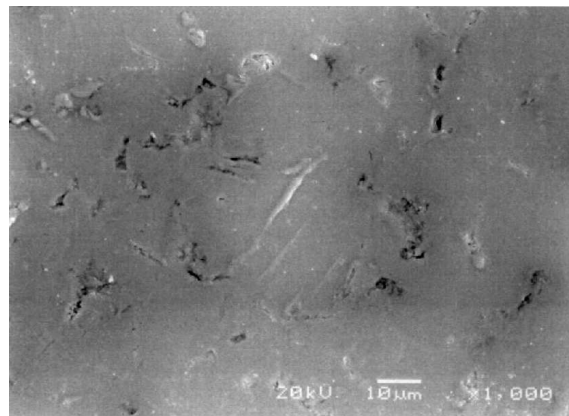


Figura 45: Eletromicrografia mostrando em detalhe agulhas de hidreto de titânio residual e carbonetos de titânio formados na sinterização (com ataque)

Os elementos de liga que favorecem a estrutura cristalina α e estabilizam-na pelo aumento da temperatura β -transus incluem o oxigênio, galio, germânio, carbono e nitrogênio. O oxigênio é o principal elemento de liga encontrado em titânio comercialmente puro.^[112] Tal estrutura encontrada nem amostras pode explicar o elevado teor de oxigênio residual medido através dos equipamentos LECO. Os grãos equiaxiais de titânio α , e as regiões mais claras que

contornam os grãos podem ser partículas de titânio β estabilizadas por oxigênio ou por hidreto de titânio (TiH).^[112]

A Figura 46 mostra em detalhe uma união entre 2 partículas de pó geradas na sinterização formando um “pescoço”. Tipo de união característico do processo de sinterização que gera a texturização da superfície.

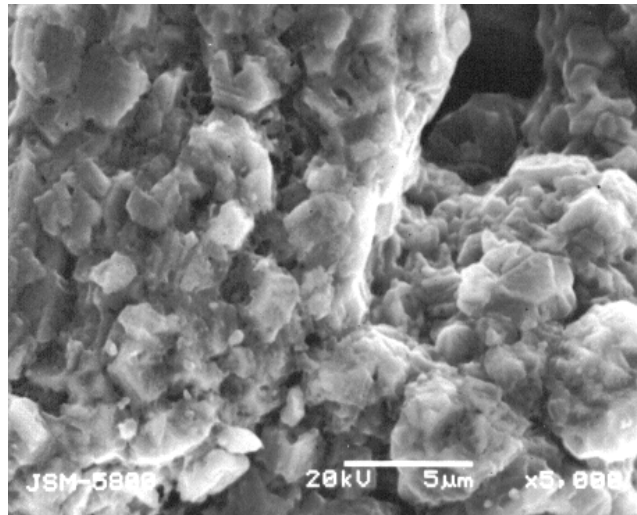


Figura 46: Eletromicrografia mostrando em detalhe uma união entre 2 partículas de pó (“pescoço”) formado na sinterização

6.3) ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

6.3.1) Procedimento Experimental

Foram realizados ensaios de Espectroscopia por Dispersão em Energia, em parafusos corticais com um equipamento JEOL JSM5800 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) dessa Universidade e também com o equipamento PHILLIPS XL 20 do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da ULBRA, para verificar-se a ocorrência de impurezas nas amostras tendo como causa a contaminação das amostras por elementos externos ao processo.

6.3.2) Resultados e Discussões

A Figura 47 mostra o espectro típico das amostras sinterizadas de acordo como ciclo mostrado na Figura 40.

Observou-se a ocorrência de carbono como contaminante, mas através deste ensaio não foi possível encontrar a presença de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Apesar da Espectroscopia por Dispersão de Energia ser uma análise qualitativa, a presença de oxigênio e nitrogênio seria

apresentada se houvesse contaminação nesta amostra. A análise química mostrada na Figura 42 não está de acordo com este ensaio, embora as amostras analisadas sejam da mesma carga de moldagem, mas não do mesmo lote de sinterização. O indicativo desta variação nos resultados sugeriu que não ocorreu uma extração térmica plena na amostra analisada na Figura 42, se comparada com a Figura 47 .

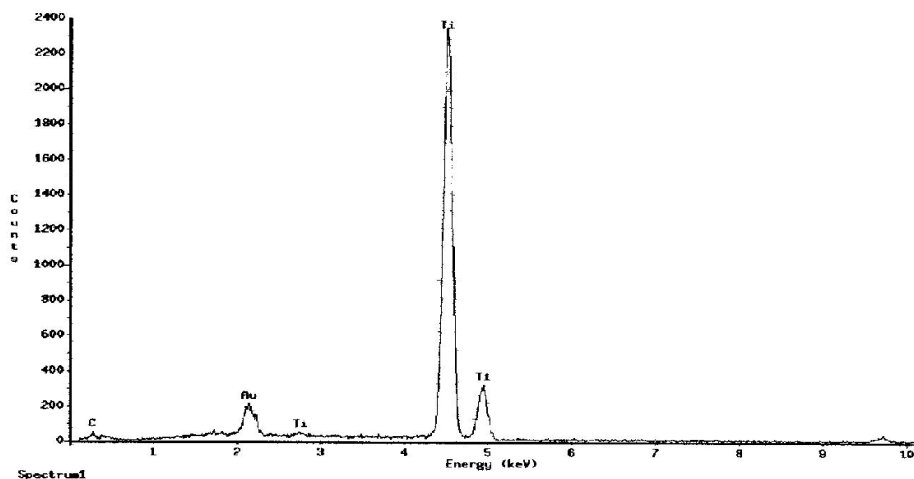


Figura 47: EDS típico das amostras sinterizadas em argônio, conforme o ciclo da Figura 40

Através da espectroscopia por dispersão de energia foram encontrados teores de 0,4 % em peso de carbono. Esses teores obtidos divergem dos teores apresentados pelo método de análise química por combustão direta em equipamento LECO CS-444®.

Este fato coloca em conflito os valores encontrados pelo EDS e LECO para a composição de nitrogênio, hidrogênio, e oxigênio. Mas é de conhecimento que os resultados obtidos pelo equipamento EDS possuem precisão inferior para elementos de pequena massa molecular se comparados aos resultados dos equipamentos LECO.

6.4) ESPECTROSCOPIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

6.4.1) Procedimento Experimental

Foram realizados ensaios de espectroscopia por difração de raios - X visando a complementar a caracterização apresentada no Capítulo 6.3 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) e comprovar a ocorrência do processo de desidratação em conjunto com o processo de extração térmica e/ou pré-sinterização.

Para realização desses ensaios optou-se pela preparação de amostras para utilização em 4 tipos de amostras, como segue: (a) pó de hidreto de titânio, (b) pó de titânio metálico

dehidretado, (c) titânio sinterizado obtido através da sinterização de pó metálico de titânio previamente dehidretado (método tradicional) e (d) titânio sinterizado obtido através da sinterização de pó de hidreto de titânio (método proposto neste trabalho).

As amostras obtidas pelo processo tradicional foram produzidas sob as mesmas condições das amostras propostas neste trabalho com excessão do material particulado (pó).

Através destes ensaios foi possível caracterizar a dissociação do hidreto de titânio durante a extração térmica, bem como a caracterização do titânio sinterizado. Os espectros encontrados e apresentados na Figura 48 foram comparados com os espectros dos padrões fornecidos pelo “*Join Comitee Powder of Diffraction Standard*” (JCPDS).^[113] Os índices mostrados em cada ítem na Figura 48 correspondem aos Índices de Müller, padrões de cada amostra do material analisado.

6.4.2) Resultados e Discussões

Através dos espectros de difração de raios-X obtidos e mostrados na Figura 48 foi possível caracterizar, no ítem (a), uma amostra de pó de hidreto de titânio, no ítem (b), uma amostra do pó de titânio dehidretado, e duas amostras sinterizadas, no ítem (c), uma amostra utilizando um “*feedstock*” comercial e no ítem (d) do “*feedstock*” proposto no Capítulo 3.3.1 - Produção da carga para moldagem por injeção.

No ítem (a) da Figura 48, os espectros obtidos foram os similares aos espectros fornecidos pelo JCPDS de número 07-0370 do hidreto de titânio ($TiH_{1,971}$) de peso molecular 48,89 u e densidade 3,9 g/cm³, enquanto que os espectros mostrados nos ítems (b), (c) e (d) são similares aos espectros JCPDS de número 05-0682 referentes ao titânio alfa sintético, embora os padrões do número 44-1294 também coincidam.

Partindo do princípio que o ítem (a) da Figura 48 corresponde ao espectro dos pós de hidreto de titânio utilizado no processo MPI e que o ítem (d) corresponde à uma amostra sinterizada, foi possível concluir que a dissociação do hidreto de titânio ocorreu, isto é, que o processo de dehidretação ocorreu durante o procedimento de extração térmica e sinterização, pois comparou-se o ítem (d) com o ítem (b) que corresponde à uma amostra de pós dehidretados e obteve-se espectros de difração de raios-X idênticos, principalmente nos 3 picos de maior contagem (intensidade) relativa, indicativo de mesma substância. Sugerindo que ocorreu a dehidretação durante o processo de sinterização a partir de hidreto de titânio.

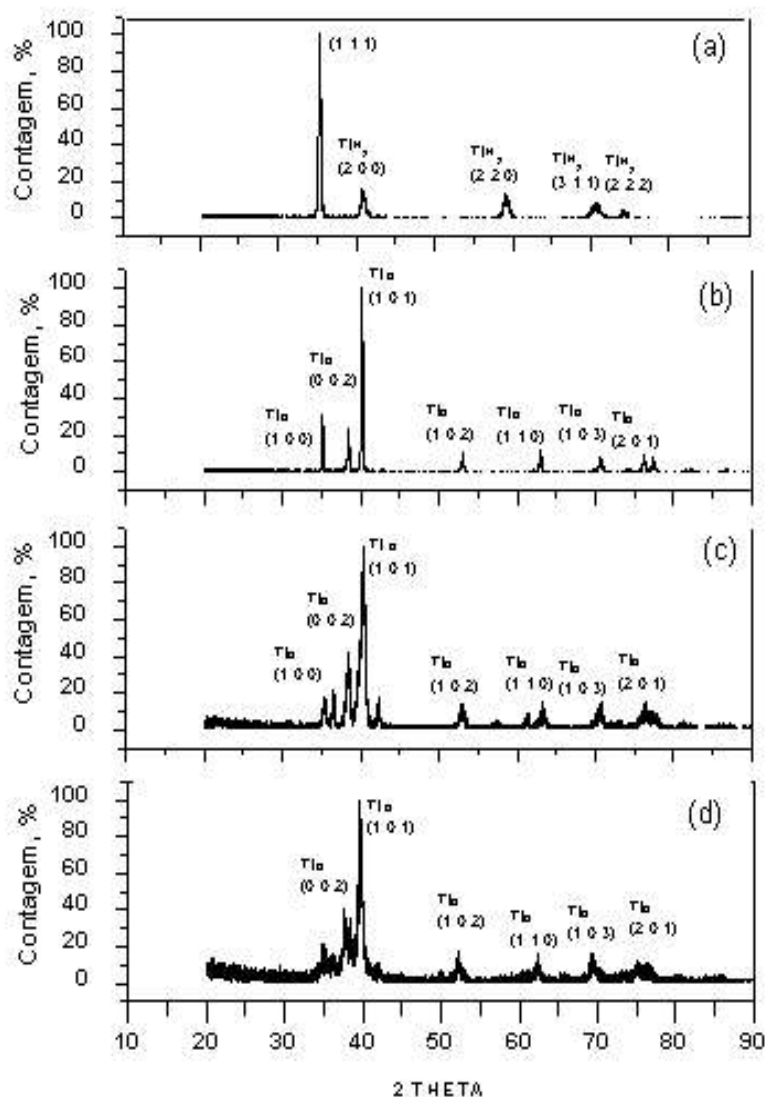


Figura 48: Espectros de difração de raios-X: (a) pó de hidreto de titânio, (b) pó de titânio desidretado, (c) amostra sinterizada carga de moldagem tradicional e (d) amostra sinterizada carga de moldagem hostamont.

Na mesma Figura 48, o espectro de difração de raios-X do item (c), referente à uma amostra de titânio sinterizada utilizando uma carga de moldagem tradicional baseada em pós de titânio, e o item (b), correspondente à uma amostra de pós desidretados foram comparados com o espectro de difração de raios-X similares. Sugerindo que após a sinterização das amostras obteve-se a mesma substância obtida após a desidratação.

Ainda na Figura 48, a comparação dos espectros dos itens (d) e (c) apresenta espectros idênticos e foram obtidos em amostras sinterizadas de uma carga de moldagem de hidreto de titânio e amostras oriundas de uma carga de moldagem comercial baseada em pó de titânio, respectivamente. E, os resultados obtidos foram os mesmos das observações anteriores, isto é, a substância encontrada após a sinterização é a mesma em ambos os casos.

7) ENSAIOS DE MICRODUREZA

7.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As medidas de microdureza Vickers foram feitas em um microdurômetro marca STRÜERS com carga de 500 g.

Foi analisado a microdureza dos parafusos corticais sinterizados em 1250 °C, 1270°C e 1300°C. Também foram analisadas a microdureza de amostras laminadas e normalizadas nas mesmas temperaturas e atmosfera em que os parafusos corticais foram sinterizados.

7.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um perfil de microdureza, como mostra a Figura 49, pode caracterizar a resistência mecânica das amostras sinterizadas comparativamente entre a superfície e o interior da amostra. Os valores de microdureza superiores da superfície em relação ao interior são atribuídos à difusão de oxigênio / nitrogênio da atmosfera para o interior do metal.^[74] De acordo com o diagrama de equilíbrio Ti-O a fase Ti- alfa é estável a 1300 °C para um teor de oxigênio acima de 2,0 % (em peso), sugerindo que a microestrutura da superfície é formada predominantemente de titânio alfa, o qual permanece estável durante o resfriamento. Adicionalmente, o carbono residual também pode contribuir para estabilizar a fase beta. Isso indica que a contaminação pelo oxigênio ocorre predominantemente pela reação entre a atmosfera e a superfície do titânio durante a etapa de extração térmica e sinterização.^[62]

A Figura 49 mostra ensaios de microdureza típico de amostras de titânio onde pôde-se observar que a elevada diferença de dureza entre a superfície e o centro da amostra indica a ocorrência de oxigênio intersticial na superfície da amostra. O eixo das abcissas apresenta a distância da interface metal / óxido (superfície) em micrômetros e as ordenadas apresentam a microdureza em Vickers, com 0,5 kg de carga aplicada. As curvas referente aos parafusos sinterizados à 1250, 1270 e 1300°C sugerem que nessas amostras, o processo de desidratação ocorreu plenamente conforme comparação com os valores de microdureza obtido por Menegotto^[28]. Nas amostras sinterizadas observou-se que os valores de microdureza ficam entre 500 MHV e

300 MHV, com a maioria dos pontos situando-se por volta de 400 MHV.

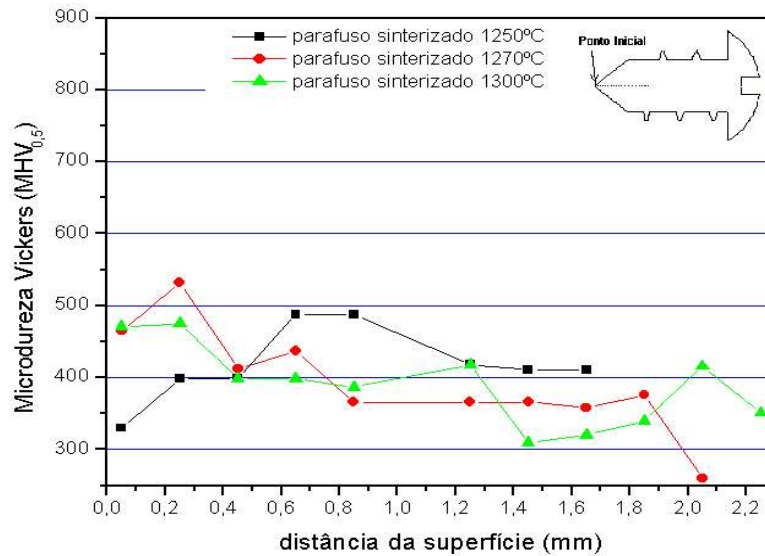


Figura 49: Ensaio típico de microdureza realizados em parafusos corticais, à partir da ponta do parafuso, como mostra o desenho esquemático (incluso no gráfico).

Observou-se na Figura 49 que o decaimento da dureza ocorreu em uma faixa maior, pois foi realizada em amostras sinterizadas. Nas amostras sinterizadas oriundas do processo de MPI a mistura que origina a carga de moldagem utiliza componentes orgânicos que possuem oxigênio e carbono em sua composição química portanto a faixa maior de decaimento da dureza, neste caso, é justificável, pois durante o processo de extração há possibilidade do oxigênio difundir-se nas partículas de pó de hidreto de titânio.

Suzuki^[114] encontrou uma espessura da camada endurecida de 0,2 mm em liga de Ti6Al4V. O mesmo autor sugere que é possível, através da dureza da camada, estimar o conteúdo de oxigênio contido. A Equação 10 é mostrada abaixo, onde Hv é o valor da dureza em Vickers (Hv entre 343 e 600):

$$[\text{percentual em peso de O}] = 9,6 \cdot 10^{-3} Hv - 3,10 \pm 0,10$$

Equação 10

Utilizando a Equação 10 para calcular o valor percentual de oxigênio (considerando que a dureza é devido apenas ao oxigênio) e aplicando os valores de microdureza de 400 MHV, encontramos o valor calculado de $0,74 \pm 0,10$ % em peso de oxigênio. Este valor calculado é inferior aos teores de oxigênio encontrados nas análises químicas. Considerando este valor calculado (% em peso) como sendo o teor real de oxigênio, então encontra-se dentro das

especificações para material sinterizado de acordo com Andersen.^[9]

A Figura 50 mostra as curvas referentes aos ensaios de microdureza realizados, para comparação os valores obtidos da Figura 49, em amostras laminadas (maciças) e normalizadas nas mesmas temperaturas em que os parafusos corticais foram sinterizados utiliza .

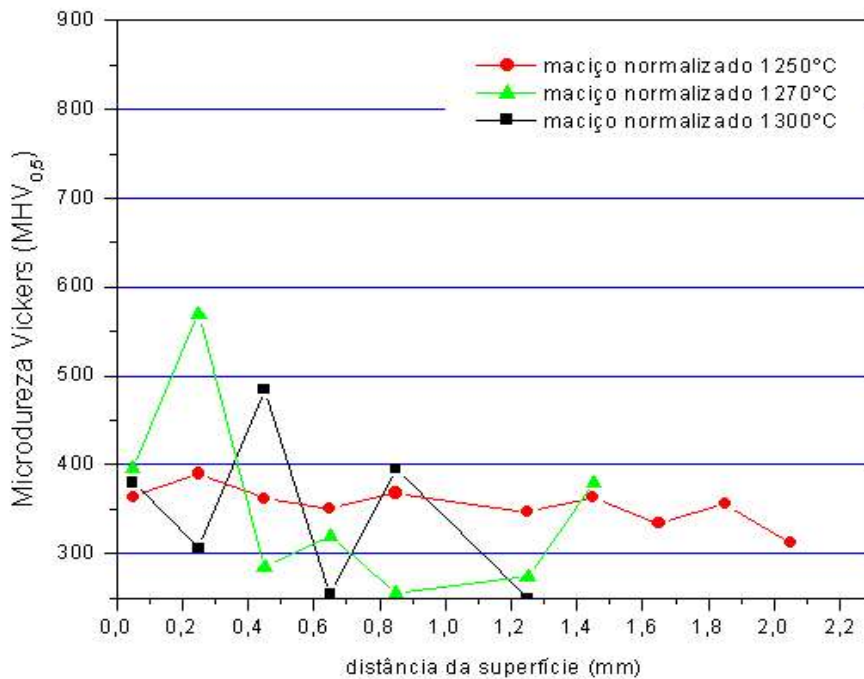


Figura 50: Ensaios típico de microdureza realizados na direção perpendicular à superfície em amostras laminadas e normalizadas nas mesmas temperaturas em que os parafusos foram sinterizados.

Observou-se que os valores de microdureza das amostras laminadas estão abaixo dos valores das amostras sinterizadas, entretanto alguns valores ficam próximos aos valores encontrados nas amostras em que o processo de desidrataação ocorreu plenamente (400 MHV). Através desses resultados é possível concluir que ocorreu contaminação por oxigênio nas amostras laminadas pois o valor de oxigênio calculado é superior à quantidade fornecida pela TiBrasil.

8) ENSAIOS DE COMPRESSÃO

8.1) PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo desses ensaios foi obter as curvas de tensão-deformação características de cada temperatura de sinterização em comparação com as amostras usinadas. Além disso foram calculados os dados decorrentes do levantamento das mesmas, como a tensão máxima de ruptura e o módulo de elasticidade das amostras sinterizadas.

Para realização desses ensaios foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos de 4 mm de diâmetro e altura de 6,0 mm. Foram preparados 36 amostras sinterizadas nas condições anteriormente citadas com temperatura de sinterização de 1250, 1270 e 1300°C. Para comparação foram preparadas 2 amostras usinadas.

Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios de 100 kN da marca MTS - Modelo 810, com velocidade de deformação de 0,06 mm/min e com a aplicação de uma pré-carga inicial de 15 N. As amostras foram recobertas com uma camada de TEFLON para lubrificação durante a realização dos ensaios.

8.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segundo Callister^[53] qualquer porosidade residual (não eliminada durante o processo de sinterização) irá gerar efeitos deletérios nas propriedades elásticas e de resistência mecânica. Citando que foi observado que a magnitude do módulo de elasticidade (E) diminui de acordo com a fração de porosidade (P) de acordo com a Equação 11.

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad ,$$

Equação 11

onde E_S é o módulo de elasticidade do material sinterizado e E_0 é o módulo de elasticidade do material não poroso (usinado).

O valor teórico calculado utilizando-se o valor volumétrico médio de porosidade (P) de

0,02 obtido (ou 2 %), obtido no Capítulo 5.2, para o módulo de elasticidade (E_s) do material sinterizado obtido pode oscilar entre 91,4 e 101,1 GPa, dependendo do valor de referência obtido na literatura (95 e 105 GPa).

Para obtenção do módulo de elasticidade (E_0) e da tensão máxima foram utilizados os dados obtidos através dos ensaios de compressão, cujas curvas típicas são apresentadas na Figura 51, entretanto após a realização de 90 ensaios não foi possível obter-se resultados similares à bibliografia.

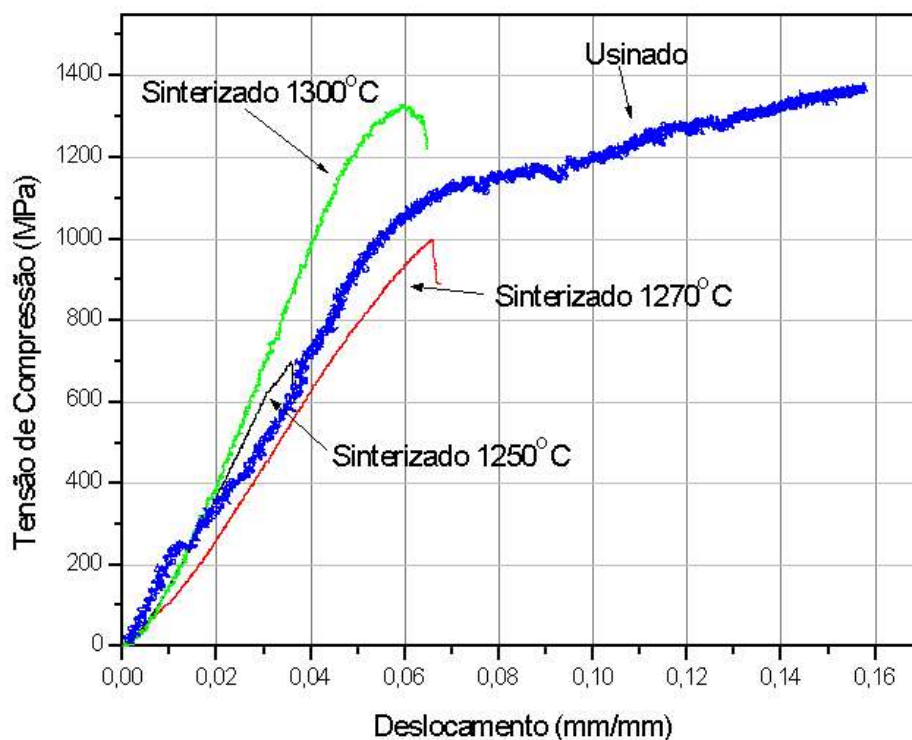


Figura 51: Curvas de tensão (em compressão) versus deformação (deslocamento) típicas de amostras usinadas e sinterizadas

A Figura 52 apresenta um diagrama relacionando a temperatura de sinterização com a tensão máxima em compressão obtida. A curva média representa a média dos maiores resultados obtidos, enquanto que a curva máxima representa os maiores resultados obtido nos ensaios. Foi possível observar que não há diferenças significativas entre as amostras sinterizadas à 1250 e 1270 °C em relação à compressão máxima. Entretanto as amostras sinterizadas em 1300 °C possuem valores de tensão significativamente mais elevados.

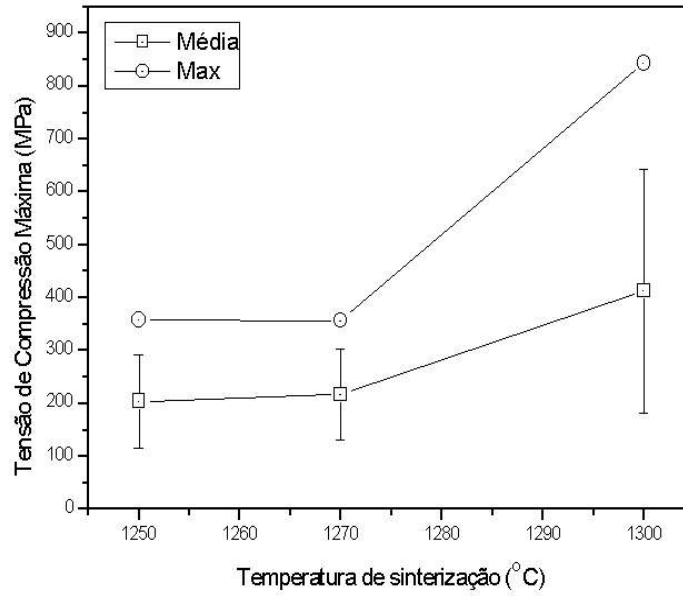


Figura 52: Curva relacionando a resistência à compressão máxima obtida e a temperatura de sinterização.

Tal fator sugere que as melhores condições de resistência mecânica foram obtidas em amostras sinterizadas à 1300°C, e que embora a temperatura de sinterização de 1270°C seja a intermediária entre as temperaturas utilizadas seu comportamento de resistência mecânica possui comportamento similar à menor temperatura de sinterização.

9) ENSAIOS *IN VITRO* DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

9.1) PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As análises de resistência à corrosão foram realizadas *in vitro* em uma solução de NaCl 1 M ácida à 70 °C. A solução de cloreto de sódio utilizada foi sugerida pela Norma F746 - 87 (*Reapproved* 1994)^[30], embora os teores da concentração, os valores de pH e da temperatura tenham sido alterados para provocar um processo corrosivo acelerado.

Para tais análises foram utilizados ensaios de polarização potenciodinâmicos e cronopotenciométricos, nos quais amostras sinterizadas (implantes) e laminadas foram comparadas com o propósito de avaliar a resistência à corrosão das amostras sinterizadas e compará-las com amostras laminadas normalizadas em três diferentes temperaturas (1250, 1270 e 1300 °C). Ambos os ensaios foram realizados em duplicatas.

Nestes ensaios foram utilizados 12 amostras de parafusos corticais sinterizados e 12 amostras de titânio laminado normalizadas. As amostras foram divididas em três lotes, conforme a sua temperatura de sinterização ou normalização (Lote 1: 1250°C, Lote 2: 1300°C e Lote 3: 1270 °C).

Todas as amostras foram limpas em banho de ultra-som em solução de hexano para desengraxe e não receberam tratamentos superficiais de preparação, normalmente utilizados, como polimento, pois o objetivo foi analisar o comportamento da superfície das amostras sinterizadas em sua forma original.

O contato elétrico, necessário aos ensaios eletroquímicos, foi obtido através de um fio de cobre embutido em um tubo de vidro para evitar o contato desse com a solução. A área de contato entre as amostras e a solução foi demarcada através da utilização de resina epóxi. Após este procedimento foi efetuada a medição dessa área demarcada. Nas amostras sinterizadas a área demarcada localizava-se na “cabeça” do parafuso cortical, enquanto que nas amostras laminadas normalizadas a área demarcada localizava-se em uma região central da amostra.

A qualidade da superfície é de grande relevância porque está relacionada, além da resistência à corrosão, com as propriedades mecânicas, físico-químicas e topográficas do implante. Considerando que, segundo Aparício et al.^[81], o aumento dos valores da rugosidade da superfície do implante aumentam os valores da adesão, proliferação e diferenciação das células, não procedemos qualquer alteração superficial nas amostras sinterizadas e nas normalizadas, para evitar uma alteração superficial.

Utilizou-se uma solução aquosa de NaCl 1 M desarejada, pois em condições redutoras, em meios contendo baixa concentração de oxigênio e na presença de meios contendo íons de fluoretos, a capacidade de proteção do filme é reduzida.^[40] O pH foi alterado para 1,00 através da adição de HCl.

A solução de NaCl é uma solução típica utilizada para análise de resistência à corrosão. Além dessa, outras soluções utilizadas são a solução de Ringer e a solução de Hanks. A solução de Ringer é frequentemente utilizada com pH igual a 2,5 para simular redução do pH em regiões onde ocorrem processos inflamatórios.^[117]

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios cronopotenciométricos e de polarização potenciodinâmica foi um potenciostato da marca OMNIMETRA, modelo PG39 (com programa de aquisição de dados), medido de pH DIGIMED modelo DMPH-2 (com precisão de 0,01) e balança digital marca METTLER, modelo AE 200 (com precisão de 0,1 mg).

Em uma célula eletroquímica de dupla camisa de 500 mL, a solução aquosa de NaCl 1M foi aquecida até 70°C com um banho termostático com controlador de temperatura, da marca ÉTICA. A seguir a solução foi desarejada com nitrogênio gasoso (N₂) durante 30 minutos. A colocação das amostras ocorreu somente quando finalizado esse procedimento, para a seguir iniciarem-se os ensaios.

9.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estabilidade termodinâmica do titânio para o sistema Ti / H₂O, à 37 °C, pode ser observada no Diagrama de Pourbaix (Figura 53) que relaciona o potencial de eletrodo com o pH do eletrólito. Este diagrama apresenta região inerte (Ti), de dissolução ativa (Ti³⁺) e passivação (TiO₂). Onde é possível verificar-se as condições de equilíbrio das principais espécies envolvidas. A Energia Livre de Gibbs, à 37 °C, utilizada para o cálculo do Diagrama de Pourbaix, da formação das variações dos óxidos de titânio TiO, Ti₂O₃ e TiO₂ foram -512,2 , -1430,4 e -887,0 kJ/mol utilizando o método Criss-Coble para determinar os calores específicos à altas

temperaturas.^[85]

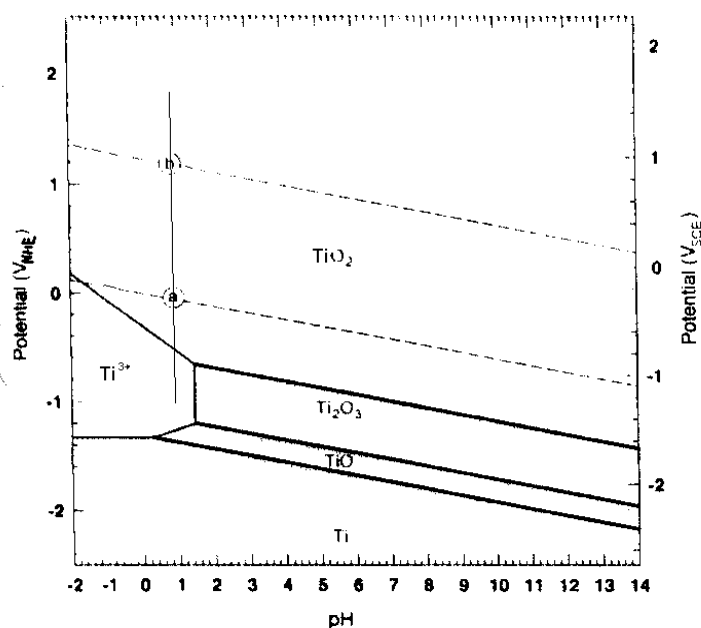


Figura 53: Diagrama de Pourbaix para Ti em solução aquosa - $E(V)$ versus pH ^[85], à 37°C. A linha vertical indica o pH utilizado no experimentos in vitro.

Este diagrama sugere que o estado termodinamicamente estável do titânio é o ânion (Ti^{+3}) em pH menores que 1,49 e dentro da faixa de potenciais esperados de potencial de circuito aberto desarejado entre $-0,2 V_{ECS}$ e $-0,7 V_{ECS}$.^[85] Embora Lee^[115] considere o ânion (Ti^{+3}) como estável na região de pH abaixo de zero. Apresentando o ânion (Ti^{+2}) como o termodinamicamente estável na região de dissolução ativa para as diversas temperaturas.

No Diagrama de Pourbaix, as retas tracejadas inclinadas “a” e “b” delimitam os domínios de estabilidade da água, enquanto as contínuas inclinadas representam o domínio de estabilidade do titânio, e os números circulados indicam as equações termodinâmicas que originam cada reta do diagrama.

A região inerte corresponde à região de estabilidade do titânio, enquanto a região de passividade corresponde à região de estabilidade dos óxidos TiO , TiO_2 e Ti_2O_3 . Em soluções com pH ácido entre 0 e 5, o processo de corrosão é bastante acentuado para potenciais menores que $-1,8 V_{ECS}$. Em potenciais fortemente catódicos pode ocorrer a formação de hidretos de titânio.^[116]

A estabilidade do TiO_2 , por toda a escala de pH, é indicada num largo intervalo de potenciais, desde altamente oxidantes até potenciais medianamente redutores. A ruptura do filme de TiO_2 e a resultante corrosão do titânio pode ocorrer sob condições ácidas redutoras. A faixa de estabilidade do TiO e do Ti_2O_3 situa-se fora da faixa de estabilidade da água. Portanto, haverá

tendência ao desprendimento de hidrogênio com consequente oxidação.^[116]

Lange et al.^[118] compararam a resistência à corrosão através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com a rugosidade média de implantes com superfícies alteradas através de jateamento com esferas de vidro e corindom ou através de “*spray*” à vácuo de titânio. Esses autores utilizaram uma solução de NaCl 0,9 N com pH=7,8. Após analisar a adesão celular, concluíram que uma comparação entre os valores de rugosidade e da área superficial não são parâmetros suficientes para caracterizar a microtopografia do implante. Entretanto, acreditam que uma análise quantitativa dos resultados de EIS pode ser importante para determinar os mecanismos que controlam a adesão celular.

9.2.1) Ensaios Cronopotenciométricos

Os ensaios cronopotenciométricos foram realizados com o objetivo de comparação entre as amostras sinterizadas e as laminadas normalizadas nas mesmas temperaturas (1250, 1270 e 1300°C). Através da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo na solução citada anteriormente no Capítulo 4.3.

Na Figura 54 foram apresentadas as curvas cronopotenciométricas típicas das amostras sinterizadas e normalizadas. As curvas que iniciam pela letra “M” são as amostras laminadas (maciças) e as amostras que iniciam pela letra “s” são sinterizadas. Os quatro dígitos apresentados após a letra inicial representam a temperatura em que a amostra foi sinterizada ou normalizada. O dígito seguinte representa o número da amostra, quando não há, representa a amostra número zero.

Através das curvas apresentadas na Figura 54, observou-se inicialmente que o comportamento do potencial de corrosão em circuito aberto (E_{corr}) das amostras sinterizadas são similares aos das amostras normalizadas, pois os potenciais apresentados no tempo zero localizam-se entre -150 mV_{ECS} e -300 mV_{ECS}, com exceção ao potencial da amostra maciça normalizada a 1300 °C (M1300E) que possui um potencial -450 mV_{ECS}. O potencial de corrosão em circuito aberto depende do equilíbrio da cinética entre a reação de corrosão anódica do titânio metálico e as reações catódicas. Em soluções aquosas, estas reações catódicas são usualmente a redução de oxigênio dissolvido ou água.^[83]

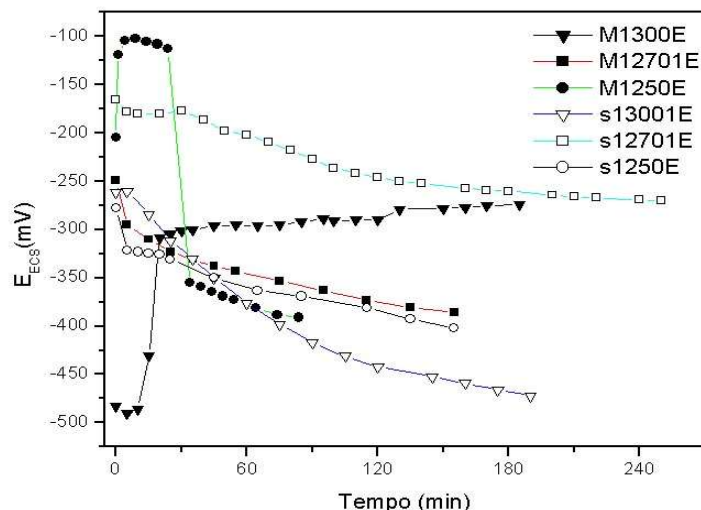


Figura 54: Curvas cronopotenciométricas de amostras típicas de Ti sinterizado e do normalizado nas temperaturas de 1250, 1270 e 1300 °C, em solução de NaCl 1M, pH 1,00, 70°C.

No decorrer do tempo, após 60 minutos, o potencial das amostras s1250E, s13001E, M1270E e M1250E reduzem seu valor de potencial à -350 mV_{ECS} com um comportamento similar, que continua reduzindo seu potencial com uma taxa cada vez menor até o final de cada medição indicando uma tendência à estabilização. Entretanto as curvas M1300E e s12701E, embora possuam comportamentos iniciais diferentes tendem a estabilizar em um potencial próximo a -250 mV_{ECS}. Esse comportamento justifica a impossibilidade de encontrar-se um comportamento característico diferenciado das amostras sinterizadas em relação às laminadas normalizadas.

Após a realização dos ensaios cronopotenciométricos em solução de NaCl, 1M, acidificado (pH 1,00), foi observado que a cor das amostras não mudou significativamente. Blackwood e Chooi^[86], para uma solução de ácido sulfúrico, 3M, à 37 °C, relacionam o fato com o processo corrosivo, sugerindo que ocorreu a quebra do óxido passivo e a dissolução ativa de íons de titânio.

Esses autores^[86] citam que a forma do decaimento da curva cronopotenciométrica para o titânio poroso com um filme óxido formado termicamente possui um decaimento transitório em duas regiões distintas, ao invés de uma única região transitória observada em amostras protegidas por um filme óxido gerado eletroquimicamente. Sugerindo a ocorrência de um filme óxido gerado termicamente que é constituído de duas formas de óxido. O óxido externo é provavelmente rutilo, enquanto que o óxido interno pode ser amorfo. No meio utilizado pelos autores o primeiro óxido começa a dissociar após 23,5 horas de imersão.

Continuando a análise do processo corrosivo nas amostras de titânio utilizou-se os ensaios de polarização potenciodinâmicos para caracterização das amostras sinterizadas em comparação com as amostras laminadas.

9.2.2) Ensaios de Polarização Potenciodinâmicos

Os ensaios de polarização potenciodinâmicos foram realizados em solução idêntica à dos ensaios cronopotenciométricos, bem como as condições de aeração e temperatura da solução.

Esses ensaios tiveram início a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) com uma taxa de 2 mV / s na direção catódica até $-1,000 V_{ECS}$, seguindo o ciclo o potencial é elevado até $+2,000 V_{ECS}$. Este ciclo foi realizado por duas vezes seguidas na mesma amostra. Na Figura 55 e na Figura 56 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas típicas das amostras sinterizadas à 1300 °C e laminadas normalizadas à 1270 °C. Os números 1 e 2 que são mostrados representam o primeiro e o segundo ciclo de polarização.

Observou-se em todas as curvas obtidas nas amostras sinterizadas (Figura 55) que estas apresentam um rápido aumento da densidade de corrente (i) em potenciais acima de $+1,00 V_{ECS}$, que é característico de um processo de corrosão localizada. Enquanto que nas amostras laminadas (Figura 56) a densidade de corrente atinge valores menores que das sinterizadas, o comportamento descrito acima não ocorre. Um ponto interessante adicional nas curvas de polarização potenciodinâmicas é a elevada histerese na parte anódica das amostras sinterizadas enquanto que nas amostras laminadas não se observa tal evento.

Compararam-se os valores de densidade de corrente das amostras sinterizadas com as laminadas onde foi possível observar que um processo corrosivo ocorreu. Além disso através da análise e comparação do segundo ciclo das curvas de polarização potenciodinâmica verificou-se que o processo de regeneração da camada de óxido superficial passiva (repassivação) ocorreu nas amostras laminadas. O mesmo não ocorreu nas amostras sinterizadas na mesma magnitude no indicando assim que a camada de óxido nestas amostras não regenerou-se com a mesma taxa de regeneração da amostras laminadas, e a magnitude da área gerada é inversamente proporcional repassivação.

A estabilidade contra a degradação do titânio é causada principalmente devido ao potencial padrão ser fortemente positivo, gerando assim uma camada fina e densa de óxido na sua superfície. A camada superficial de óxido possui importância especial porque somente a superfície dos biomateriais interage com o meio biológico (tecidos).^[17]

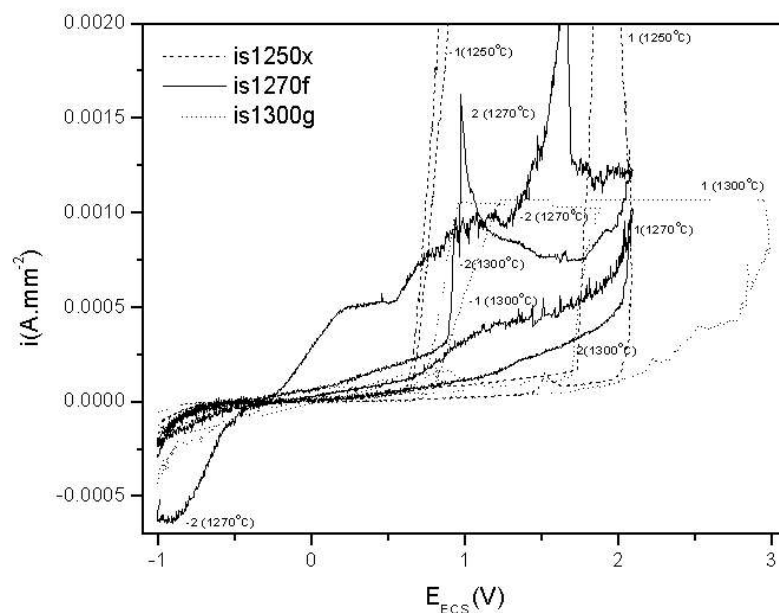


Figura 55: Curva de polarização potenciodinâmica típica com 2 ciclos de Ti sinterizado à 1250, 1270 e 1300°C, em solução de NaCl 1M, pH 1, com taxa 2 mV/s, à 70°C. (os índices 1 e 2 indicam o 1º e o 2º ciclos e sinal indica a direção)

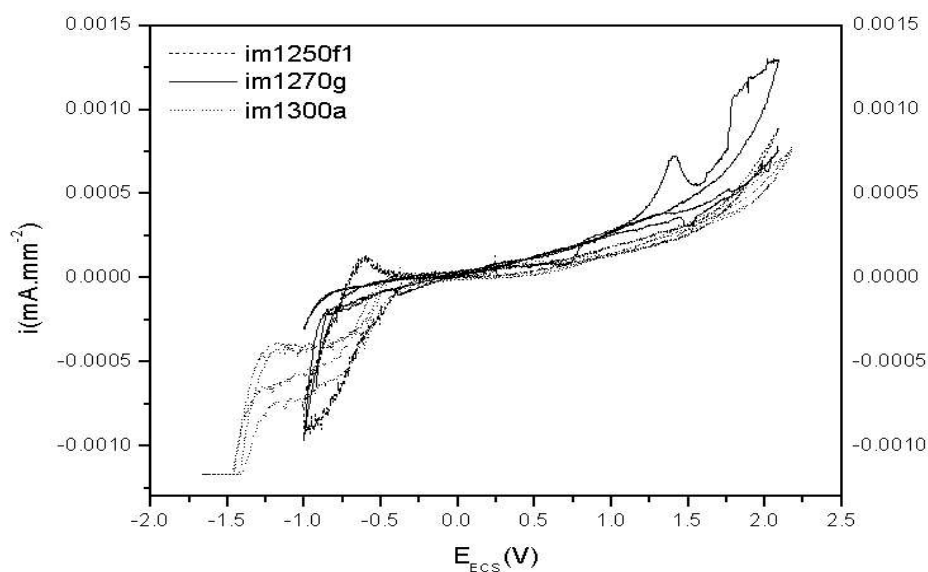


Figura 56: Curva de polarização potenciodinâmica típica com 2 ciclos de titânio laminado e normalizado à 1250, 1270 e 1300°C, em solução de NaCl 1M, pH 1, com taxa 2 mV/s, à 70°C.

As eletromicrografias apresentadas na Figura 57 demonstram que a superfície apresentou uma alteração superficial em determinadas regiões causada por corrosão por frestas na solução utilizada (NaCl 1 M; acidificada com HCl até o pH atingir 1,00), em comparação com a superfície da amostra sinterizada mostrada na Figura 43.

Em geral o titânio é resistente à corrosão por frestas em água do mar,^[119-120] assim quando as condições dentro dos poros forem muito ácidas, o titânio não será submetido à

corrosão por pites.^[83] Observou-se que o processo de corrosão por frestas ocorreu nas amostras sinterizadas. Pois quando o meio é muito agressivo (neste caso, o pH ácido e a temperatura 70 °C) os mecanismos de relacionados com corrosão por pites e corrosão por frestas podem causar um aumento na agressividade do processo dentro dos poros.^[86]

A corrosão por frestas é um fenômeno de corrosão localizado devido a ocorrência de geometrias especiais, que podem surgir devido a rugosidade ou porosidades causadas pelo processo de sinterização. As razões para esse tipo de corrosão ocorrer são frestas ou cavidades onde uma troca de íons do material com a solução é limitada. Isso causa um esgotamento da resposta despolarizadora para a reação catódica parcial no interior da fresta ou porosidade seguida por uma polarização anódica da superfície da fresta em relação ao lado externo da superfície, formando finalmente um elemento de corrosão.^[117]

Segundo Pariona^[121], o processo de corrosão por frestas ocorre em quatro etapas: desoxigenação, queda do pH na fresta, rompimento do filme e propagação da corrosão. O processo de propagação da corrosão por fresta ocorre inicialmente pelo rompimento do filme em um ponto dentro da fresta, seguido pelo aumento da corrente de corrosão e pelo crescimento da área corroída em direção à cavidade da fresta. Ao atingir a cavidade da fresta a velocidade de corrosão aumenta e finalmente reduz a um valor de velocidade de corrosão constante controlado tanto pela redução do oxigênio, como pela evolução do hidrogênio.

Ainda, através da Figura 57, observou-se que as amostras sinterizadas à 1250°C apresentaram uma maior superfície com processo corrosivo com as amostras com temperaturas de sinterização de 1270 °C e 1300 °C. As amostras sinterizadas à temperatura de 1270 °C apresentaram uma superfície similar à superfície da amostras de 1300 °C.

Blackwood e Chooi^[86] consideram que a estabilidade relativa do crescimento dos filmes óxidos anódicos no titânio maciço e no poroso são dependentes da história prévia do filme óxido. Filmes óxidos que crescem através de passos potenciodinâmicos lentos são mais estáveis que os formados rapidamente. Os autores demonstraram que o óxido protetor nas amostras porosas inicialmente falham no fundo dos poros mas os filmes espessos não apresentam mudanças em uma solução ácida (ácido sulfúrico). Isso sugere a formação de um par galvânico na superfície externa através de um mecanismo similar à corrosão por frestas, promovendo rapidamente a dissolução dos poros. Fazendo uma analogia ao processo utilizado neste experimento podemos concluir que ocorreu um processo corrosivo similar ao descrito pelos autores citados acima.

De acordo com Blackwood e Chooi^[86], podemos sugerir que um cuidadoso processo de

anodização pode ser realizado para que a resistência à corrosão dos implantes porosos iguale-se às amostras laminadas de titânio, pois, segundo Sul et al.^[122], uma maneira de alterar as características dos implantes é a alteração das características superficiais do implante através da variação das propriedades dos filmes de óxido sempre presentes na superfície do titânio. As propriedades dos óxidos dos implantes possuem uma importante função durante o processo dinâmico da osseointegração.

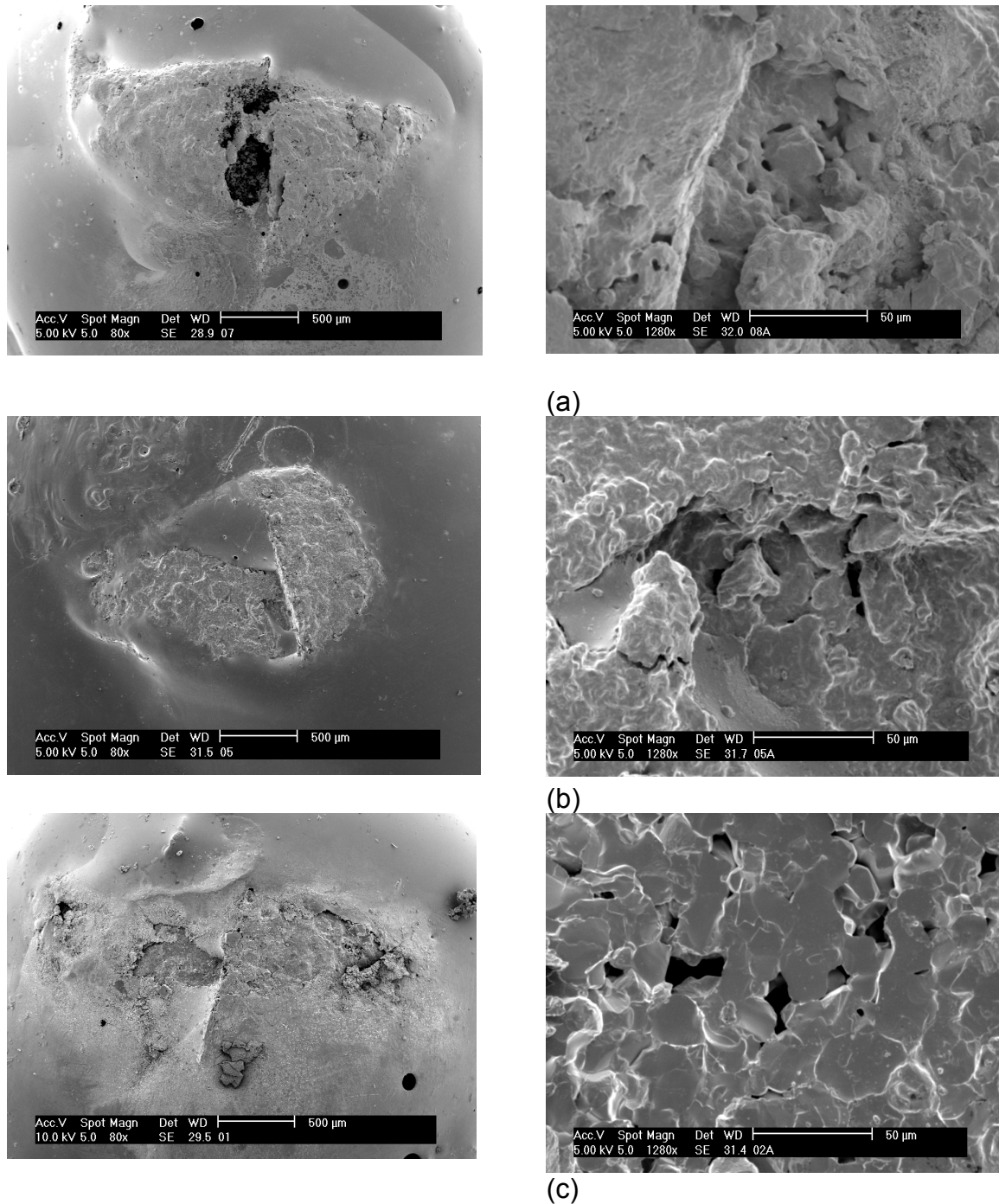


Figura 57: Amostras sinterizadas à (a) 1250 °C, (b) 1270°C e (c) 1300°C, após os ensaios potenciodinâmicos.

Sul et al.^[122] comentaram também que amostras com rugosidade $R_a = 0,97\mu\text{m}$ possuem uma substancial diferença na estrutura dos filmes óxidos se comparadas com amostras de superfície porosa com rugosidade $R_a = 0,83\mu\text{m}$.

Autores citados por Elias^[40] analisaram a influência da rugosidade na resistência à corrosão de implantes de titânio. As amostras foram usinadas ou polidas para obtenção de macrorugosidades e microrugosidades, respectivamente. A seguir, foram tratadas a 400 e 700 °C durante 45 minutos e a temperatura ambiente durante 24 horas. Os ensaios de corrosão realizados em solução Hanks indicaram que as amostras tratadas a 400 °C apresentaram a maior resistência à corrosão e a menor liberação de íons. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da espessura da camada de óxido. Constataram também que o aumento da rugosidade diminui a resistência à corrosão e que as amostras no estado como usinadas apresentaram a maior liberação de íons.

10) ANÁLISE COMPARATIVA DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE TEXTURIZADA

10.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A rugosidade superficial média foi realizada em uma amostra de seção retangular, injetada nas condições anteriormente apresentadas e sinterizada à 1300 °C, com um rugosímetro modelo M3A da Marca Perthen. Foram realizadas 3 análises da amostra sinterizada.

A análise de rugosidade não foi realizada em amostra dos parafusos corticais devido a impossibilidade técnica do equipamento medir a rugosidade em amostras de seção circular, bem como as pequenas dimensões dos parafusos corticais.

10.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diversos autores^[123-126] tinham tentado quantificar a influência da rugosidade na osseointegração a fim de se atingir a melhor condição superficial. Em seus trabalhos analisaram a influência da rugosidade na adesão e morfologia das células osteoblásticas em amostras de titânio. Em seus trabalhos as amostras foram polidas com lixa SiC 600 mesh, jateadas com partículas de Al₂O₃ de diâmetro médio igual a 50µm ou atacadas com solução ácida de HF/HNO₃ entre 1 a 10 minutos. Esses pesquisadores^[123-126] constataram que após o tratamento com ácido e passivação química, a morfologia da superfície torna-se mais homogênea e não há diferença significativa na rugosidade das amostras imersas no ácido durante 5 e 10 minutos. Após 15 minutos de teste não há diferença na morfologia das células aderidas nas amostras. Mas, após 120 horas, se observou maior número de células aderidas nas amostras jateadas com Al₂O₃ do que nas tratadas com ácido.

Como pode-se observar na Tabela 5, a variação da rugosidade Ra apresenta influência no torque necessário para remover o implante. Apesar de existirem outros parâmetros que quantificam a rugosidade, nem sempre o valor de Ra é o melhor parâmetro para caracterizar a morfologia da superfície. Emprega-se o parâmetro Ra por se desconhecer quais as variáveis da rugosidade da superfície que melhor descrevem e permitem prever o comportamento dos

implantes.

Embora o aumento da rugosidade da superfície promova uma maior ancoragem, a resistência da interface implante-osso não pode ser atribuída exclusivamente a este parâmetro, como pode-se observar na Tabela 5. Constatou-se nessa que os implantes usinados e jateados com partículas de Al_2O_3 de 25 e 250 μm , apresentaram resistência ao torque praticamente iguais, apesar das rugosidades serem muito diferentes. Os implantes jateados com partículas de Al_2O_3 com 25 μm apresentaram maior área de contato osso-implante do que os tratados com partículas de Al_2O_3 com 250 μm , apesar do menor valor de Ra.

Tabela 5: Rugosidade (Ra), torque para remover os implantes colocados em coelhos (N.cm) e percentual da superfície recoberta^[40]

Tratamento Superficial	Ra (μm)	Resistência ao torque	Superfície recoberta
Usinado	0,38*	38,4 N.cm	
Jateado com partículas 25 μm TiO_2	0,88*	45,4 N.cm	
Jateado com partículas 25 μm Al_2O_3	0,82*	41,7 N.cm	46,4%*
Jateado com partículas 250 μm Al_2O_3	2,11*	39,8 N.cm	39,2 %*
Polido com lixa SiC 60mesh	1,15**		
Polido com lixa SiC 120mesh	0,47**		
Polido lixa SiC 600 mesh	0,14**		
Jateado com partícula 50 μm Al_2O_3	0,87**		
Ataque HF/ HNO_3 1 min	0,24**		
Amostras Sinterizadas	2,62***	- * -	Figura 61

OBS.: *Wennenberg et al.^[127]: ensaios 12 semanas após a cirurgia, ** Bowers^[125] ensaio 2 horas após a cirurgia, *** Média da rugosidade de amostra produzida no LdTM.

Elias^[40, 128-129] utiliza a análise do torque necessário para soltar os implantes como uma maneira de avaliar-se a influência da rugosidade na biocompatibilidade.

Pôde-se observar na Tabela 5 que as amostras sinterizadas produzidas por MPI possuem elevado valor de rugosidade em comparação com as obtidas em amostras usinadas submetidas a tratamento superficial para aumentar a rugosidade.

Kawahara^[60] cita que uma boa ancoragem mecânica osso - implante ocorre quando há rugosidade superficial elevada ($R_z = 38 \mu m$ ou mais). Sendo que R_z (Rugosidade no eixo Z) corresponde 3 vezes do valor de Ra (Rugosidade média) para as condições deste experimento. E, salienta que implantes com a rugosidade citada acima possuem uma ancoragem de 10 a 20

vezes maior que os implantes com Rz entre 0,6 e 5,3 μm , em testes de tração do implantes. Observado-se os valores dos resultados de rugosidade obtidos nas amostras produzidas pelo processo MPI considera-se que estas estão de acordo com a citação acima.

11) ENSAIOS *IN VIVO* DE BIOCAMPATIBILIDADE

11.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de biocompatibilidade *in vivo* foram realizados utilizando-se de implantes, designados de parafusos corticais, sinterizados em três diferentes temperaturas (1250, 1270 e 1300 °C) através da implantação em coelhos (*Oryctolagus cuniculus*) da raça Nova Zelândia, brancos, com o objetivo de caracterizar a osseointegração em comparação com a temperatura de sinterização dos parafusos. A utilização de coelhos para os ensaios de biocompatibilidade foi baseada na Norma ASTM F981 - 93.^[31]

O objetivo do estudo *in vivo* de biocompatibilidade foi analisar a osteointegração de peças produzidas pelo método de moldagem de pós por injeção de (MPI) tendo como referência os resultados através de dados obtidos da bibliografia em experimentos similares.

Os parafusos corticais (implantes) produzidos foram colocados em autoclave para esterilização, embora o método mais utilizado na indústria biomédica seja a esterilização por radiação. Os parafusos sinterizados obtidos foram separados em três grupos de acordo com a temperatura de sinterização: Lote 1, Lote 2 e Lote 3, temperaturas de sinterização de 1250 °C, 1300 °C e 1270 °C, respectivamente. Cada lote continha 8 parafusos corticais sinterizados.

O animais foram pesados para que se realizasse o cálculo das doses de anestesia, antibiótico, analgésico, antiinflamatório e antipirético, que foram administradas, conforme exibido pela Tabela 6, que mostra a medicação utilizada para o procedimento cirúrgico de implantação.

O ato cirúrgico foi realizado no Hospital de Clínicas Veterinárias da UFRGS. Este experimento não infringiu a Declaração Universal dos Direitos dos Animais (27/01/1978 Bruxelas-Bélgica), a Resolução CFMV nº 714 que dispõe sobre procedimento e métodos de eutanásia em animais nem a Resolução CFMV nº 722 que aprova o Código de Ética do Médico Veterinário. (Anexo IV)

Com a lâmina de bisturi foi realizada uma incisão de 40 mm na pele e tecido subcutâneo, região correspondente à face medial da tíbia, em seu terço proximal. Em seguida realizou-se divulsão do plano muscular subjacente até o nível do periósteo, que também foi incisado,

descolado e mantido afastado para possibilitar as perfurações. As áreas hemorrágicas foram controladas por gases estéreis.

Tabela 6: Medicamentos utilizados nos espécimes para o ato cirúrgico.

Nº	Peso (kg)	<i>Anestésico Intramuscular</i>		<i>Antibiótico</i>	<i>Analgésico, Antiinflamatório e Antipirético</i>
		Xilazina (mL)	Zoletil (Tiletamina + Zelazepam) (mL)	Penicilina (mL)	Flunixinina 2,5% (mL)
UB-95	2,4	0,24	0,96	0,56	0,19
UB-105	2,7	0,27	1,08	0,63	0,21
UB-107	2,1	0,21	0,84	0,49	0,16
UB-109	2,0	0,20	0,80	0,47	0,16
UB-111	1,9	0,19	0,76	0,45	0,15
UB-113	2,2	0,22	0,88	0,52	0,17
UB-115	2,0	0,20	0,80	0,47	0,16
UB-117	2,2	0,22	0,88	0,52	0,17

*OBS.: Os espécimes nasceram em maio de 2002, possuindo 6 meses de vida quando foram implantados.

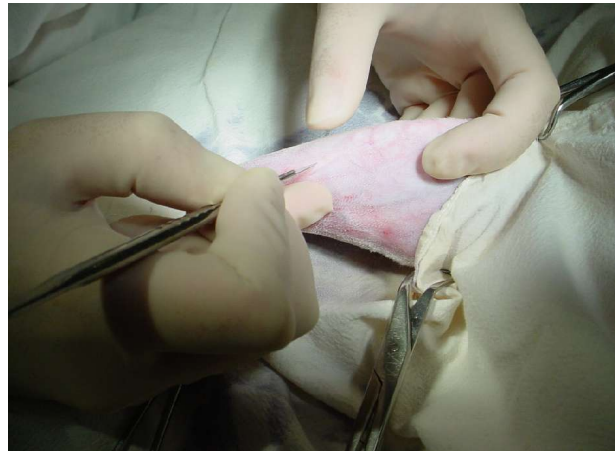
Após o afastamento foram perfuradas 3 cavidades longitudinalmente na porção superior frontal da tíbia, abaixo 2,5 cm da articulação tíbio-femural, com broca helicoidal de 1,75 mm de diâmetro, sob baixa rotação (45 RPM) e irrigação de soro fisiológico NaCl (0,9 %).

Os ossos da perna direita de cada espécime receberam os implantes produzidos por moldagem de pós por injeção de titânio de acordo com a sequência; a partir do topo da tíbia: Lote 1, Lote 2 e Lote 3. Com intervalos de 5 mm entre cada implante. O processo de implantação dos parafusos foi realizado manualmente com uma pinça cirúrgica hemostática curva do tipo KELLY R525-16C, sob irrigação. Os parafusos foram presos na ponta da pinça utilizando o mecanismo de compressão da mesma. Cada ato cirúrgico durou 20 minutos, aproximadamente. Após a implantação o tecido muscular suturado por pontos interrompidos com fio de nylon 4-0, bem como a pele que também foi suturada pelo mesmo fio posteriormente. Na Figura 58, são apresentados os passos do procedimento cirúrgico para implantação dos parafusos corticais, desde a tricotomia a), até a sutura h).

Após o ato cirúrgico os espécimes ficaram hospedados durante 27 dias (2 animais), 55 dias (3 animais) e 87 dias (3 animais) no mesmo ambiente em que cresceram anteriormente à implantação, recebendo a mesma dieta que até então haviam recebido.



a) Tricotomia da perna direita



b) Incisão nos tecidos superficiais



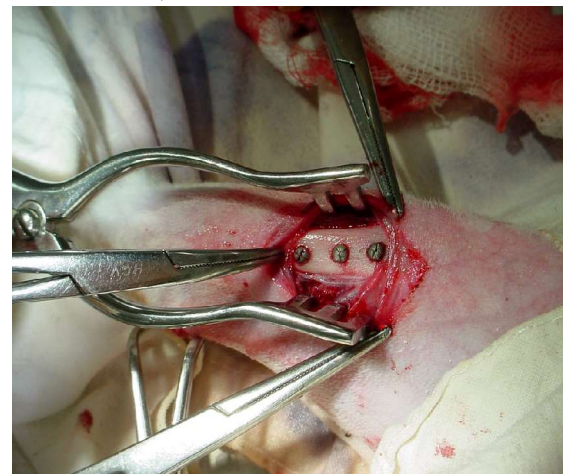
c) Afastamento dos tecidos



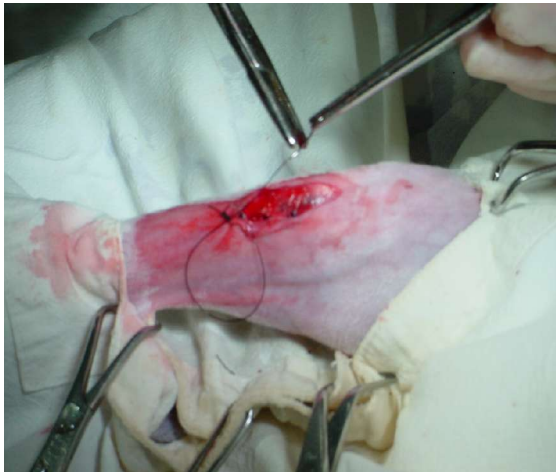
d) Perfuração de 3 cavidades com broca helicoidal de 1,75mm de diâmetro



e) Implantação manual



f) Posição dos implantes, da esquerda para a direita Lote 3, 2 e 1.



g) Sutura



h) Tibia implantada e suturada.

Figura 58: Sequência utilizada para o ato cirúrgico de implantação dos parafusos

Baseados nas observações de Kawahara^[60] optou-se pela coleta das tíbias dos animais em 27, 55 e 87 dias após a cirurgia. Todos os coelhos sofreram anestesia geral para a coleta e receberam posterior injeção intra-cardíaca de 2,0 mL de cloreto de potássio (KCl). A Tabela 7 mostra a relação do n° espécime, peso, n° de dias com implante.

Após a coleta os ossos foram radiografados (Figura 59) e dissecados, embebidos em resina epoxi e cortados com disco de diamante flexível. O protocolo de preparação das amostras foi apresentado no Anexo IV.

Na radiografia mostrada na Figura 59 é possível observar a posição de cada implante. De cima para baixo foram implantados os parafusos referentes aos Lotes 1, 2 e 3. Na mesma Figura 59 foi possível observar a provável sobreposição do tecido periósseo sobre a cabeça do parafuso cortical n° 2 (a seta indica a posição onde foi observado) que foi observado também através das eletromicrografias mostradas na Figura 60.

Tabela 7: Relação do n° espécime, peso, n° de dias com implante.

N°	Peso inicial (kg)	Peso Final (kg)	Dias com Implante (n°semanas)
UB-95	2,4	3,2	27 (4)
UB-105	2,7	3,3	27 (4)
UB-107	2,1	3,3	55 (8)
UB-111	1,9	3,2	55 (8)
UB-113	2,2	3,3	55 (8)
UB-109	2	3,6	87 (12)
UB-115	2	3,8	87 (12)
UB-117	2,2	3,6	87 (12)



Figura 59: Radiografia após 55 dias de implantação (espécime UB-113), cores invertidas

As amostras obtidas foram lixadas utilizando-se a seqüência de lixas: 220, 320, 400 e 600 mesh de granulometria, bem como polimento com pasta de diamante de 0,5 μm . Após este procedimento, as peças foram submetidas a limpeza com ultra-som por 20 minutos.

As amostras foram analisadas em uma lupa estereoscópica e eletromicrografadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A histomorfometria foi realizada a partir das eletromicrografias nas quais calculou-se o percentual de osteointegração considerando as medições das interfaces de contato implante-osso cortical. As zonas de contato foram medidas através do programa de computador de análise de imagens XLprof, marca PHILLIPS uma vez por 3 diferentes examinadores aleatoriamente.

A medição do perímetro do parafuso e da superfície recoberta iniciou no mesmo ponto. Este ponto inicial localiza-se na interseção entre o osso poroso (alveolar), o endósteo e a superfície do parafuso. Foram consideradas na medição apenas a área de contato entre o osso cortical e o parafuso. Não foi considerada a área de contato do osso poroso (alveolar).

De posse dos dados da superfície recoberta utilizou-se o método de análise de variância com um fator de classificação (“one-way” - ANOVA) com o nível de significância de 0,05, para análise estatística.

11.2) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segundo Kawahara^[60], os resultados de investigações *in vivo* apresentam três passos representativos da reação interfacial entre o implante metálico e o tecido que o contorna, descritos a seguir:

Passo 1: Imediatamente após a implantação no tecido ósseo, a superfície do implante é recoberta por coágulos sanguíneos. Então forma-se uma camada hidratada sobre a superfície do

implante que contém tecidos epiteliais e conjuntivos. Essa camada formada está provavelmente envolvida com estabilização da adesão entre o tecido e o implante que virá ocorrer com o passar do tempo.

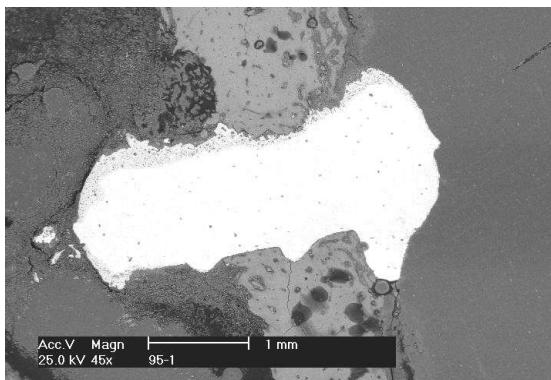
Passo 2: Um mês após a inserção do implante no osso esponjoso (alveolar), a camada de coágulos sanguíneos está reorganizada e os fagócitos e os tecidos ósseos, danificados pelo processo de perfuração ou tensionados pelo inserção do implante, podem induzir a reabsorção do implante pelo osso.

Passo 3: Três meses depois, entre 20 e 50 % (em comprimento) do tecido ósseo está em contato direto com a superfície do implante de titânio e as fibras de colágeno estão fortemente unidas ao implante, permanecendo em paralelo com a superfície e diagonalmente entre o tecido ósseo e a camada paralela.

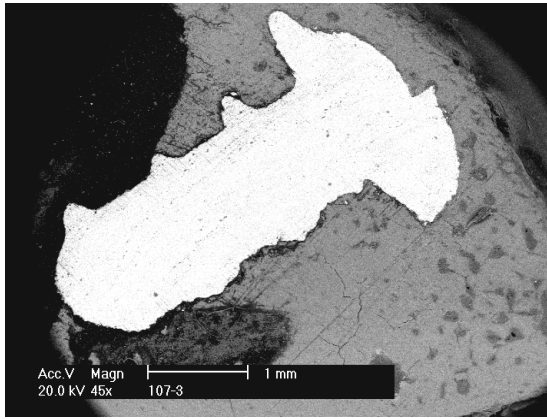
Utilizou-se das informações citadas acima para efetuar a coleta em 27, 55 e 87 dias com tempo de implantação.

Na Figura 60 são exibidos exemplos das eletromicrografias utilizadas para análise de histomorfometria. O protocolo do procedimento de preparação das amostras para realização das eletromicrografias foi apresentado no capítulo Anexo III. As indicações (a), (b) e (c), na Figura 60, representam o tempo de implantação de 27, 55 e 87 dias, bem como o número do espécime.

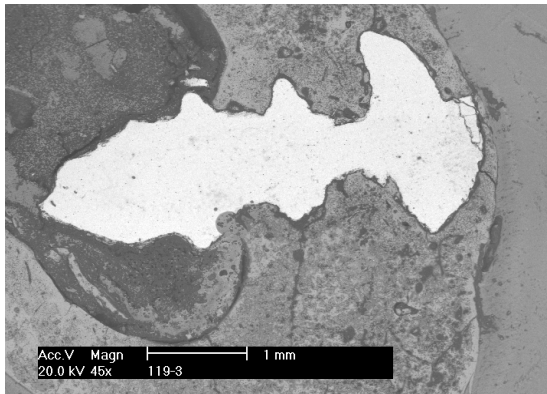
Foi possível observar na Figura 60 (c) que ocorreu um desprendimento de partículas (“*debris*”) devido provavelmente ao crescimento e adesão intensa do osso cortical (secundário) ao implante, que gerou uma alteração na geometria do parafuso. O osso que substitui o original rompido (perfurado para implantação) é chamado de osso secundário.^[130]



(a) 27 dias (espécime UB-95)



(b) 55 dias (espécime UB-107)



(c) 87 dias (espécime UB-119)

Figura 60: Eletromicrografias típicas para análise de histomorfometria.

Foi observado também que ocorreu um recobrimento total da cabeça do parafuso pelo perióstio em 87 dias, pois a mesma possuía a rugosidade intrínseca do processo de fabricação utilizado. Embora não seja desejável o recobrimento, no caso de implantes dentários, na região superior do implante pois essa fica aparente para a colocação da prótese. O recobrimento começa ocorrer no intervalo entre 27 e 55 dias, pois nas amostras referentes à 55 dias (Figura 60 (b)) observa-se um recobrimento parcial da cabeça do parafuso pelo perióstio, fato esse que impossibilitou a extração do implante e a medição do torque de retirada do parafuso durante o procedimento.^[130]

Exceto nas articulações sinoviais, o osso é recoberto, na sua face externa, pelo perióstio, que consiste em uma camada externa de tecido conjuntivo fibroso e de uma camada interna celular, que contém células osteoprogenitoras (osteogênicas). A cavidade central do osso é formada por trabéculas que são revestidas por endóstio, um tecido conjuntivo delgado, constituído de uma única camada de células osteoprogenitoras (responsáveis pelo crescimento ósseo) chamados de osteoblastos (responsáveis pela síntese de componentes orgânicos na matriz).^[130]

Além disso, em todas as eletromicrografias não se observou o aparecimento de nenhum tipo de processo de rejeição do tecido ósseo ao implante (metalose).

Como exemplificado na Figura 60 observou-se que ocorreu a osseointegração em todas as amostras, com a superfície recoberta atingindo valores médios de 69 pontos percentuais (ANEXO V) nas amostras com 87 dias de implantação. Nas amostras com 55 dias de implantação encontraram-se médias com valores de recobrimento de até 64 pontos percentuais, enquanto que nas amostras implantadas com 27 dias foram encontradas médias 20 - 23 % de recobrimento, e atingindo em um caso particular 43 % de recobrimento.

Cortez^[101] avaliou, pela análise histométrica em microscopia ótica, 3 diferentes tipos de superfícies (usinada, atacada com ácido e jateada com “*spray*” de titânio) e obteve para as amostras usinadas os melhores resultados do que para as outras duas superfícies. O autor comenta que as amostras usinadas apresentaram, no período de 3 semanas de pós-operatório, 25,2% de células ósseas no tecido neoformado, e no período de 6 semanas, foram observados 28,2%. A superfície jateada por plasma “*spray*” de titânio obteve o segundo melhor resultado no período de avaliação inicial de 3 semanas, com 23,4%, porém, quando analisada no período de 6 semanas pós-operatório, quase não houve mudanças, alcançando a faixa de 24%. A superfície que recebeu o tratamento ácido teve como resultado, no período inicial de 3 semanas de pós-operatório, 22,8%, ou seja, o menor índice entre as superfícies estudadas neste período. Apesar disso, no período de 6 semanas, obteve uma taxa de 27,8%, ultrapassando os valores da superfície jateada por plasma “*spray*” de titânio, ficando atrás da superfície usinada.

Muito embora os métodos utilizados para análise histométrica nesse trabalho sejam diferentes dos utilizados por Cortez os valores obtidos neste trabalho, com 27 dias, são coerentes com os valores citados por Cortez^[101].

Também notou-se nas amostras com 87 dias de implantação uma redução do diâmetro dos parafusos, causado provavelmente pelo crescimento ósseo secundário. Para avaliar a influência da temperatura de sinterização (1250, 1270 e 1300 °C, Lotes 2, 3 e 1, respectivamente), e analogamente a influência da rugosidade superficial no recobrimento ósseo utilizou-se do método estatístico “*one-way*” - ANOVA, mostrados no gráfico da Figura 61.

A utilização da análise de variância “*one-way*” (ANOVA) é apropriada quando se necessita realizar um teste individual para verificar quando duas ou mais populações têm a mesma média. Assumindo que os dados possuem uma distribuição normalizada e possuem variância constante. A hipótese nula desse teste é quando todas as médias são iguais. A hipótese alternativa é quando as médias não são iguais.

Se os valores “p” são menores que o nível de significância, a hipótese nula é rejeitada e a

regra decisão é que as médias são significativamente diferentes. Em outras palavras, ao menos uma média difere significativamente das outras. Se os valores “p” são maiores que o nível de significância, a hipótese nula é aceita e a regra de decisão é que as médias não são significativamente diferentes.^[131]

Este método estatístico apresentou como resultado que não houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias de recobrimento ósseo dos Lotes 1 e 2 para 27 dias de implantação, dos Lotes 2 e 3 para 55 dias de implantação e entre os Lotes 1 e 3 para 87 dias de implantação. Podemos concluir que a temperatura de sinterização não alterou o comportamento da osseointegração, pois as diferenças superficiais entre as amostras sinterizadas nas 3 temperaturas não foram significantes para este método de análise.

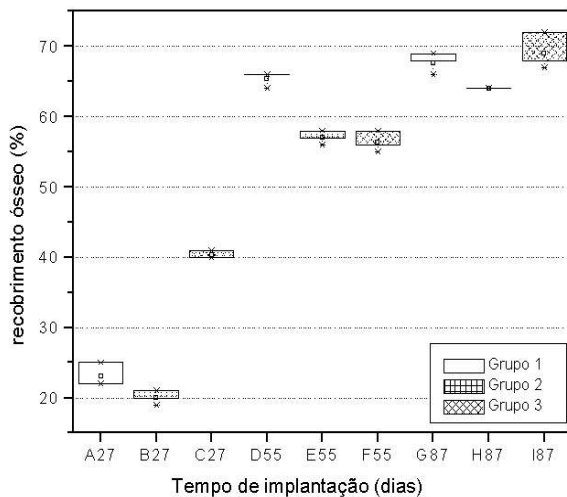


Figura 61: Gráfico do tempo versus % recoberto e os Lotes de fabricação (temperatura de sinterização)

Entretanto ocorreram diferenças significativas na comparação das médias entre os tempos de implantação. O teste ANOVA apresentou que não ocorreram diferenças significativas entre os tempos de implantação de 55 e 87 dias, mas nas médias entre os grupos de 27 e 55 dias ocorreram diferenças significativas.

12) DISCUSSÃO GERAL

A utilização de hidreto de titânio como material de partida mostrou-se viável, pois o processo de desidratação ocorreu ainda que não em sua plenitude durante a sinterização. As amostras sinterizadas ficaram com teores de hidrogênio (0,196 % em peso) acima dos teores encontrados em amostras de pós de titânio desidretados antes da sinterização (0,09 % em peso) sem compactação. Para as amostras injetadas pode ser aplicado um tempo superior de desidratação com objetivo de atingir-se os valores de hidrogênio similares aos dos pós de titânio desidretados antes da sinterização (0,09 % em peso). Tal teor de hidrogênio pode ser reduzido elevando-se o tempo de desidratação.

A contaminação superficial pode ter ocorrido devido a atmosfera do forno possuir uma pressão parcial de gás oxigênio causada pela decomposição dos componentes orgânicos, embora tenha sido utilizado um fluxo de argônio 5.0. Embora deva-se considerar que durante o processo de desidratação forma-se também uma pressão parcial de hidrogênio na atmosfera do forno, pressão essa que possui característica redutora temporária podendo reduzir a contaminação por oxigênio. A utilização de atmosfera de alto-vácuo (10^{-5} Torr) para sinterização pode ser uma alternativa viável para reduzir-se a contaminação superficial bem como a redução dos teores de contaminantes.

A provável causa do elevado teor de carbono (1,5 % em peso) e oxigênio (1,65 % em peso) na análise química da amostra foi causada provavelmente pelo processo de extração térmica não ocorrer plenamente na amostra analisada o que pode justificar a diferença entre as análises químicas realizadas pelos diversos equipamentos LECO, tendo em vista que as análises foram realizadas em amostras produzidas em diferentes lotes de sinterização.

Entretanto os parâmetros do processo de extração térmica e desidratação devem ser alterados através da redução da taxa de aquecimento do forno (utilizando-se taxas de aquecimento da ordem de 1 K/min) para maximizar a extração térmica dos aglutinantes e minimizar a composição dos contaminantes e enquadrar a composição química dos implantes produzidos na Norma ASTM F-67 Grau 4.

Através dos ensaios de resistência mecânica utilizando-se de compressão uniaxial em amostras cilíndrica de 4 mm de diâmetro e 6 mm de altura não foi possível obter-se valores do módulo de elasticidade coerentes com a bibliografia [25; 38 - 41], pois os valores medidos das deformações das amostras apresentam a soma das deformações naturais dos equipamentos utilizados, com isso modificando a inclinação reta.

A rugosidade superficial é diretamente proporcional à temperatura de sinterização e depende da sua temperatura de sinterização, e por conseqüência a sua resistência à corrosão, pois quanto mais elevada a sua temperatura de sinterização mais lentamente ocorre o processo corrosivo, pois o titânio é muito susceptível à corrosão por frestas, e no material sinterizado estas frestas são porosidades intrínsecas geradas no processo de moldagem de pós por injeção, principalmente na sinterização, onde ocorre a densificação da amostra. Isso explica a dependência da resistência à corrosão da temperatura de sinterização.

O procedimento de análise de biocompatibilidade *in vivo* através da histofotometria apresentou 69 % de recobrimento ósseo médio em 87 dias de implantação. Resultado elevado se comparado com os encontrados na bibliografia. Através das eletromicrografias foi possível observar que com 87 dias de implantação ocorreu uma redução no diâmetro do implante causado pelo tecido ósseo secundário.

A resistência à corrosão dos implantes poderá ser aumentada aplicando-se um processo de anodização nas amostras após a sinterização. Este processo poderá ser aplicado sem alterar significativamente a textura superficial, mas alterando a espessura da camada de óxido protetora.

13) CONCLUSÕES:

A geometria do parafuso utilizado, bem como seu molde mostrou-se adequada ao processo MPI utilizado.

A utilização de hidreto de titânio como material de partida mostrou-se viável, entretanto o material sinterizado ficou com teores de hidrogênio (0,196 % em peso) acima dos teores encontrados em amostras de pós de titânio desidretados antes da sinterização (0,09 % em peso) sem compactação.

A carga de moldagem utilizada demonstrou-se adequada para as amostras de pequenas dimensões (parafusos corticais), entretanto apresentou distorções quando utilizada em amostras de elevado volume (cilindros para ensaios de compressão).

Através dos ensaios de microdureza e de difração de Raios - X observou-se que os valores sugerem que ocorreu a desidretação durante o processo de extração térmica.

Nos componentes do sistema aglutinante não foram utilizados compostos que continham nitrogênio bem como no forno de atmosfera controlada, sendo assim a contaminação por nitrogênio não foi considerada.

Concluiu-se que os teores de oxigênio e carbono apresentados pelos equipamentos LECO em três análises dos teores de carbono e duas de oxigênio encontram-se acima dos teores para o titânio ASTM F-67 Grau 4. No IPT foi realizado mais uma análise que comprovou o elevado teor de carbono e oxigênio (1,56 % e 1,65 %, respectivamente). Enquanto que nas análises realizadas através da espectrometria por dispersão em energia encontrou-se teores de 0,4 a 0,7 % em peso para os teores de carbono.

Observou-se que as amostras de titânio sinterizadas possuem resistência à corrosão inferior ao titânio laminado.

Os resultados de compressão mostraram que as amostras sinterizadas a 1250 °C e 1270°C não possuem diferenças significativas entre as tensões máximas, mas as amostras

sinterizadas à 1300°C possuem resistência à compressão máxima mais elevada (900 MPa) que as amostras sinterizadas à 1250 °C e 1270°C (400 MPa).

O procedimento de análise de biocompatibilidade *in vivo* através da histofotometria apresentou 69 % de recobrimento ósseo médio em 87 dias de implantação.

Em nenhuma eletromicrografia foi encontrado processo de rejeição ao implante (metalose) embora tenha ocorrido em algumas amostras a ocorrência de fragmentos de titânio originária do implante (“*debris*”).

O processo de produção de implantes por moldagem de pós por injeção (MPI) utilizando-se de hidreto de titânio mostrou-se viável como processo de produção principalmente devido à elevada rugosidade ao ser comparada com as amostras citadas na bibliografia. Foram comprovados através dos resultados de biocompatibilidade obtidos nos ensaios *in vivo*. Entretanto apresentaram uma redução do diâmetro dos parafusos corticais com tempo elevado de implantação.

Comparou-se três temperaturas diferentes de sinterização (Grupos 1, 2 e 3) e sua relação com a biocompatibilidade e não foram encontrados resultados significativamente diferentes. Entretanto observou-se que ocorreram diferenças significativas entre os tempos decorridos depois da implantação de 27 e 55 dias, mas não ocorreram diferenças significativas entre os tempos de 55 e 87 dias de implantação.

14) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS:

- Utilização de anodização das amostras após a sinterização e análise de corrosão e biocompatibilidade dos mesmos.
- Utilização de amostras de controle para comparação dos resultados desse trabalho.
- Desenvolvimento de implantes com diferentes desenhos.

BIBLIOGRAFIA

- Ref. 1 Azevedo, C.R.F.; Hippert Jr. E.; Failure analysis of surgical implants in Brazil; Engineering Failure Analysis; 9; p.621–633; (2002).*
- Ref. 2 Froes, F. H.; The titanium image: facing the realities of life; Int. JOM;vol. 52; 5; p. 12; (2000).*
- Ref. 3 Froes, F. H.; The production of low-cost titanium powders; Int. JOM; p. 41-43; (1998).*
- Ref. 4 Moxson V. S; Senkov, O.N.; Froes, F. H.; Innovations in titanium powder processing; Int. JOM; vol. 52; 5; p. 24-26; (2000).*
- Ref. 5 Alves, B. P.; Análise da adaptação de estruturas de próteses sobre implantes pré-fabricadas ou fundidas em titânio, antes e após soldagem a laser; Tese de Doutorado; Faculdade de Odontologia; UNICAMP; Piracicaba, SP; 109 p. (2002).*
- Ref. 6 Kasemo, B.; Lausmaa, A; J.; Biomaterial and implant surfaces: a surface science approach. Int J Oral Maxillofac Implants; v. 3; p. 247-259; (1988). Abud Ref. 121.*
- Ref. 7 Breme; H. J. and Helsen, J. A.; Selection of Materials; Metals as Biomaterials; Ed. John Wiley & sons Ltd.; 510 p.; (1998).*
- Ref. 8 Breme, J.; Wadewits, V.; Fürbacher, B.; Production and Mechanical Properties of Porous Sintered Specimes of the Implant Alloy Ti5Al2,5Fe; Clinical Implant Materials; Advances in Biomaterials; v. 9; (1990).*
- Ref. 9 Andersen, P.J.; Medical and Dental Applications; Metals Handbook; Pocked Book of Vol 9; p. 657-663; ASM (1984).*
- Ref. 10 Gomes, R. M.; Relatório Interno LdTM; Projeto CNPq / RHAE, (2000).*
- Ref. 11 Wack, T.; Biehl, B.; Breme, J.; Schwanke, C. M.; Schaeffer, L.; Dental implants of TiTa30 produced by powder technology; Advances Powder Technology; Proceedings First International Latin-American Conference on Powder Technology; p. 348-355; (1999).*
- Ref. 12 Moxson, V. S. et al.;. Production and Applications of low cost titanium powder products; Int. J. Powder Metall.; vol. 34; n. 5; p. 45-53; (1998).*
- Ref. 13 Hartmann A. D.; Producing lower-cost titanium for automotive applications; Int. JOM; p. 16-19; (1998).*
- Ref. 14 Senkov, O. N. and Jonas J. J.; Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behaviour of titanium-hydrogen alloys; Metall. Trans. A; Vol. 27A; Issue 7; p. 1869-1876; (1996).*
- Ref. 15 Senkov, O. N. and Froes, F. H.; Thermohydrogen processing of titanium alloys; Int. J. Hydrogen Energy; 24; p. 565-576; (1999).*
- Ref. 16 Froes, F. H., Eylon, D., Suryanarayana, C.; Thermochemical processing of titanium alloys; Int. JOM; 42; p. 26-9; (1990).*

Ref. 17 Ameyama, K.; Kaneko, Y.; Iwasaki, H. and Tokizane, M.; Injection Molding of Titanium Powder; Advances in Powder Technology; vol. 3; p. 121; MPIF; APMI; (1989); ISBN 0-918404-92-4 (biblioteca CT)

Ref. 18 Schwanke, C. M.; Obtenção de titânio e suas ligas particuladas pelo processo Hidretação-Dehidretação; Tese de Doutorado - PPGEM / UFRGS; Porto Alegre/RS; Set. (2000).

Ref. 19 Schwanke, C. M.; Schaeffer, L.- Technologies and Principles for Titanium Powder Production by P/M - A Review; Advances Powder Technology; Proceedings of First International Latin-American Conference on Powder Technology. p. 190-199; (1999).

Ref. 20 Schwanke, C. M.; Gomes, R. M.; Galio, A.F.; Schaeffer, L.; Biehl, V; Aubertin, F. and Breme, J.; Control of Hydrogen and Oxygen in Hydride-Dehydrided Titanium; Proceedings of Powder Metallurgy 2000; Kyoto; Japan; Nov; (2000).

Ref. 21 Schwanke, C. M.; Menegotto, J. C; Gomes, R. M. and Schaeffer, L.; Commercial Pure Titanium Powders Obtained by Hydrogen Embrittlement; Proceeding of PTECH 1999; Foz do Iguaçu/PR; Nov (1999).

Ref. 22 Schwanke, C. M.; Menegotto, J.C.; Gomes, R.M.; Schaeffer, L.; Commercial Pure Titanium Powders Obtained by Hydrogen Embrittlement; Advanced Powder Technology II; Editors Lucio Salgado; Francisco Ambrozio Filho and Reginaldo Muccilo; Trans Tech Publications Ltd; Uetikon-Zuerich; Switzerland; p.264; (1999).

Ref. 23 Rodrigues, D.; Valls, J.P.; Neto, F.B.; Evaluation of HDH process of Ti-6Al-4V alloy; 3rd International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH); Nov, 26-28; 2001; Brazil; CD-ROM; (2001).

Ref. 24 Bose A.; Advances in Particulate Materials; First Edition; Butterworth-Heinemann; USA; (1995); ISBN 0-7506-9156-5.

Ref. 25 Donachie, M. J.; Titanium: a technical guide; Metals Park; OH: ASM International; (1989); ISBN 0-87170-309-2. (bib. Física)

Ref. 26 Branemark, P. I.; Adell R; Breine, U; Hansson, B. O.; Lindstrom; J. & Ohlsson; A. (1969) Intra-osseous anchorage of dental prostheses. I. Experimental studies. Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. 3: 81-100. Abud. Ref. 34

Ref. 27 Amarante, E. S.; Lima, L. A. de.; Otimização das superfícies dos implantes: plasma de titânio e jateamento com areia condicionado por ácido - estado atual. Pesq. Odontol Bras; v. 15; n. 2; p. 166-173; (2001).

Ref. 28 Menegotto, J. C.; Estudo da processabilidade de titânio e ligas pela técnica de Metalurgia do pó; Dissertação de Mestrado; PPGEM-UFRGS; Porto Alegre; (1999).

Ref. 29 Thomas K. A.; Cook, S. D.; An evaluation of variables influencing implant fixation by direct bone apposition; J. Biomed Mat Res; v. 19; p.875-901; (1985). Abud 121.

Ref. 30 ASTM, F 746 - 87 (Reapproved 1994), Standard Practice for Assessment of Compatibility of Biomaterials for surgical Implants with Respect to Effect of Materials on muscle and bone; Annual book of ASTM Standards; Vol 03.02; p.187 -192; (1994).

Ref. 31 ASTM, F 981 - 93, Standard Practice for Assessment of Compatibility of Biomaterials

for surgical Implants with Respect to Effect of Materials on muscle and bone; Annual book of ASTM Standards; Vol 13.01; p. 296 -300; (1994).

Ref. 32 Williams D. F.; Black J and Doherty P. J.; Consensus report of second conference on definitions in biomaterials. (1992) In: Doherty PJ; Williams RL; Williams DF & Lee AJC (eds) Biomaterial-tissue interfaces; Volume 10. Elsevier; Amsterdam; p 525-533. Abud. Ref. 34

Ref. 33 Brown, S. A.; Lemons J. E.; Mateo, N. B.; New products and standards. (1996) In: Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen F. J. & Lemons J. E. (eds) Biomaterials science; an introduction to materials in medicine; Academic Press; San Diego; p 457-464. Abud. Ref. 34

Ref. 34 Ryhänen, J.; Biocompatibility Evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy; Academic Dissertation of the Faculty of Medicine; Department of Surgery; OULU; (1999); ISBN 951-42-5221-7; Finland.

Ref. 35 Donachie Jr., M. J.; Titanium; Metals Handbook; Desk Edition; American Society for Metals; Ed. Boyer H. E. & Gall; T.; Ohio; ISBN: 0-87170-188-X; (1985).

Ref. 36 Goodfellow Catalog 2001/2002; Goodfellow Cambridge Ltd; Ermine Business Park; Huntingdon PE29 6WR; England; CD-ROM; (Sep-2001).

Ref. 37 Stolyarov, V. V.; Y. Zhu, T.; Alexandrov, V. I.; Lowe, T. C. and Valiev R. Z.; Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti; Materials Science and Engineering A; Volume 299; Issues 1-2; p. 59-67; (15 February 2001).

Ref. 38 Smith, W. F.; Titanium and Its Alloys; in Structure and Properties of Engineering Alloy; p. 433; McGraw-Hill; (1993).

Ref. 39 Moroi, H.H.; Okimoto, K.; Moroi, R.; Terada, Y.; Numeric approach to the biomechanical analysis of thermal effects in coated implants; Int. J. Prosthodont 6: 564-572, (1993).

Ref. 40 Elias, C. N.; Implantes Osseointegráveis: Conceitos de Engenharia; Apostila, UFF; (1999).

Ref. 41 Summary Table of Titanium Alloys; Advanced Materials & Process; 145; p.123; (1994). Abud. 40.

Ref. 42 Ito, Y; Sasaki, Y. and Shike, T.; Beta Titanium Wire for Surgical Implant Uses; in ASM Handbook; Vol. 2; Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials; p. 589; (1992).

Ref. 43 Park, J. B; and Lakes, R. S.; Biomaterials: An Introduction; Ed. Plenum Press; New York; (1992).

Ref. 44 Breme, H. J.; Biehl, V.; Helsen, J. A.; Metals and Implants; Metals as Biomaterials; Ed. John Wiley & Sons; 510 p.; (1998).

Ref. 45 Eliezer, D.; Eliaz, N.; Senkov, O. N. and Froes F. H.; Positive effects of hydrogen in metals; Materials Science and Engineering A; Vol. 280; Issue 1; p. 220-224; Parmatech Corp.; Petaluma; CA; (2000).

Ref. 46 Zielinski A., Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys;

- Journal of Materials Processing Technology; Vol. 109; Issues 1-2; p. 206-214; (2001).*
- Ref. 47 Mueller, W. M.; Blackledge, J. P.; Libowitz, G. G.; Metal Hydrides; New York : Academic Press; p. 336; (1968). (biblioteca Fisica nº 0115546)*
- Ref. 48 Polmear, I.J.; Light alloys; Ed. Chapman and Hall, Inc.; 2nd Ed.; (1989).*
- Ref. 49 Mitkov, M. and Bozic, D; Hydride-Dehydride Conversion of Solid Ti6Al4V to Powder Form; Materials Characterization; 37; 53-60; (1996).*
- Ref. 50 Nakamura, K.; Fukai, Y.; High-pressure studies of high-concentration phases of the Ti-H system; J. of Alloy and Compounds; 231; p. 46-50; (1995).*
- Ref. 51 Beck R. L.; Research and Development of Metal Hydrides; Summary Report; USAEC Report LAR-10; (1960). Abud. Ref. 47*
- Ref. 52 ASM INTERNATIONAL - Binary Alloy Phase Diagrams; ASM Handbook; Vol. 1, (1991).*
- Ref. 53 Callister, W. D.; Interative MSE v 3.0; Materials Science and Engineering; An Introduction; 5th Ed.; John Willey & Sons Inc.; CD-ROM; (2001).*
- Ref. 54 ASTM E111 - 97; Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus and Chord Modulus; Annual book of ASTM Standards; Vol 03.01; p. 222 -228; (1997).*
- Ref. 55 German R. M.; Powder Injection Molding; Ed. MPIF; p. 520; USA; (1990); ISBN 0-918404-95-9*
- Ref. 56 German R. M. and Bose, A.; Injection Molding of Metals and Ceramics; Ed. MPIF; p. 410; USA; (1997); ISBN 1-878-954-61-X*
- Ref. 57 European Powder Metallurgy Association; Metal Injection Moulding; Ed. G. Dowson & B. Williams; EPMA; (1997).*
- Ref. 58 Hostamont TP EK 583[®]; Clariant - Catálogo.*
- Ref. 59 Sivakumar, M.; Panduranga Rao, K.; Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) functional microspheres; Reactive & Functional Polymers; 46 29-37; (2000).*
- Ref. 60 Kawahara, H.; Biomaterial for Dental Implants; Encyclopedic Handbook of Biomaterials a Bioengeneering; Wise, D. L.; et al. Editors; Marcel Dekker Publish.; cap. 50; p. 1469 - 1524; (1995); ISBN 0824796497.*
- Ref. 61 Milke, A. R.; O projeto de moldagem de pós por injeção aplicado na fabricação de peças de aço; Dissertação de Mestrado - PPGEM / UFRGS; Porto Alegre/RS; Set. (2000).*
- Ref. 62 Galio, A. F.; Gomes, R. M. e Schaeffer L.; Moldagem por Injeção de Pó Elementar de Ti; (60Al 40V); Anais do 55º Congresso Internacional da ABM; CD-ROM; p. 2345 - 2353; (2000); Rio de Janeiro/RJ; Brasil.*
- Ref. 63 Cruz, S.; Moldes de injeção; 2ª Edição; Ed. Hemus; (2002); Curitiba/PR; Brasil.*
- Ref. 64 Sors, L; Bardócz, L.; Radnóti, I.; Plásticos - Moldes e Matrizes; 1ª Edição, Ed. Hemus; (2002); Curitiba/PR; Brasil.*

- Ref. 65 Mink, W.; Injection de Plasticos; 2ª Edição; Ed. Gustavo Gili; (1977); Barcelona; Espanha.*
- Ref. 66 Hartwig, Th.; Veltl, G.; Kunze, D.; Investigation of Binders for MIM of titanium; Congrès Mondial de Métallurgie des Poudres; Paris; Vol.II; Société Française de Métallurgie et de Matériaux; France; (6-9 jun 1994).*
- Ref. 67 Thümmler, F.; Oberacker, R.; An Introduction to Powder Metallurgy; Ed. I. Jenkins & J.V. Wood; Institute of Materials; 332 p.; London; (1993). ISBN 0-901716-26-X*
- Ref. 68 Barrière, T., Renault, D., Gelin, J., Dutilly, M.; Moulage par injection de poudres métalliques. Expérimentation, modélisation et simulation; Mec. Ind. 1, p. 201–212; (2000).*
- Ref. 69 Lynch, D.C. and Bullard, D.E.; Phase Equilibria in the Titanium-Oxygen System; Metall. and Mat. Transactions B; Vol. 28B; p.447-453; (1997).*
- Ref. 70 Yamanaka, S.; Fujita, Y.; Uno, M.; Katsura, M.; Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals; J. Alloys and Comp.; p. 293-295; (1999).*
- Ref. 71 O'Brien, W. J.; Dental materials and their selection; 2nd ed.; p. 393-394; Quintessence Publishing Co.; Chicago; (1997). Abud. Ref. 72.*
- Ref. 72 Okabe, T.; Ohkubo, C.; Watanabe, I.; Okuno, O.; Takada, Y.; The present status of dental titanium casting; JOM; p.24-29; (1998).*
- Ref. 73 Kumar, P.; Balasubramaniam, R.; Determination of hydrogen diffusivity in austenitic stainless steel by subscale microhardness profiling; J. Of Alloy Compounds; 255; p.130-134; (1997).*
- Ref. 74 Roy, T.K.; Balasubramaniam, R. and Gosh, A.; Determination of Oxygen and Nitrogen diffusivities in titanium aluminides by subscale microhardness profiling; Scripta Materialia; Vol. 34; N° 9; p.1425-1430; (1996).*
- Ref. 75 Willems, G.; Lambrechts, P.; Braem, M.; Celis, J.P., Van Herle, G.A.; Classification of dental composites according and mechanical characteristics; Dent. Mater 8: 310-319; (1992).*
- Ref. 76 Forss, H.; Seppä, L.; Lappalainen, R.; In Vitro abrasion resistance and hardness of glass-ionomer cements; Dent. Mater 7: 36-39; (1991).*
- Ref. 77 National Association of Corrosion Engineers; NACE International Glossary of Corrosion - Related Terms; 2nd ed.; Ed. NACE; Huston; 4 pp.; (1995). Abud. Ref. 78.*
- Ref. 78 Galio; A. F.; Avaliação dos sulfetos formados eletroquimicamente sobre o aço API T95 em meios alcalinos de sulfeto de sódio; Dissertação de mestrado; PPGEM; (1999).*
- Ref. 79 West; J. B.; Electrodeposition and Corrosion Process; 2nd Ed.; Ed. Van Nostrand; New York; pp.49; (1970). Abud. Ref. 78.*
- Ref. 80 National Association of Corrosion Engineers; NACE Corrosion and Control in petroleum Production; TPC Publication; 5nd ed.; Ed. NACE; Huston; pp. 4; (1979). Abud. Ref. 78.*
- Ref. 81 Aparício, C.; Gil, F. J.; Fonseca, C.; Barbosa, M.; Planell, J.A.; Corrosion behaviour*

of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications; Biomaterials 24; p.263-273; (2003).

Ref. 82 Venugopalan, R.; Gaydon, J.A.; Review of Corrosion Behavior of Surgical Implant Alloys; Technical Review Note 99-01, Princeton Applied Research; (1999).

Ref. 83 Blackwood, D.J.; Chua A.W.C.; Seah, K.H.W.; Thampuran, R.; and Teoh, S. H.; Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants; Corrosion Science; p.481-503; (2000).

Ref. 84 Hoars, T.P.; Mears, D.C.; Proc. R. Soc. London; Ser. A 294; 486; (1966). Abud. Ref. 83.

Ref. 85 Yu, S.Y.; and Scully, J. R.; Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparasion to other biomedical implants alloys; Corrosion; Vol.53; n°12; 965-976; (1997).

Ref. 86 Blackwood, D.J.; Chooi, S.K.M.; Stability of protective oxide films formed on a porous titanium; Corrosion Science; 44; p. 395-405; (2002).

Ref. 87 Roessler, S.; Zimmermann, R.; Scharnweber, D.; Werner, C.; Worch, H.; Characterization of oxide layers on Ti6Al4V and titanium by streaming potential and streaming current measurements; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 26; p. 387-395; (2002).

Ref. 88 Alberktsson, T.A.; Branenmark, P.I.; Hansson, H.A.; Lindström J.; Acta Orthop. Scand. 52;p. 155; (1981); Abud Ref. 87.

Ref. 89 Cox, P.A.; Transition Metal Oxides; Oxford University Press, Oxford, (1992) ISBN 0-19-855925-9; Abud Ref. 87.

Ref. 90 Winkelmann, M; Gold, J.; Hauert, R.; Kasemo, N.; Spencer, D.; Brunette, C.M.; Textor, M; Chemically patterned, metal oxide based sufaces produced by phototithographic techniques for studying protein – and cell- surface interactions I: Microfabrication and surface characterization; Biomaterials; 24; p.1133-1145; (2003).

Ref. 91 Fini, M.; Savarino, L.; Nicoli Aldini, N.; Martini, L.; Giavaresi, G.; Rizzi, G.; Martini, D.; Ruggeri, A.; Giunti, A.; Giardino, R.; Biomechanical and histomorphometric investigations on two morphologically differing titanium coating: an experimental study in sheep tibiae; Biomaterials; 24; p. 3183-3192; (2003).

Ref. 92 de Sena, L. A.; Rocha, N.C.C.; Andrade, M.C.; Soares, G.A.; Bioactivity assesement of titanium sheets electrochemically coated with thick oxide film; Surface and Coating Technology; 166; p. 254-258; (2003).

Ref. 93 Eisenbarth, E.; Meyle, J.; Nachtigall, W.; Breme, J.; Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts; Biomaterials; vol. 17; N° 14; p. 1399-1403; (1996).

Ref. 94 Schroeder, A.; Sutter, F.; Krekeler, G.; Implantologia Dental - Sistema Básico ITI; tradução literária; Ed. Panamericana; (1994).

Ref. 95 Branemark, P. I.; Zarb, G. A.; Alberktsson, T.; Tissue integrated prostheses. In: Osseointegration in clinical dentistry. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc. (1985). Abud

Ref. 27

Ref. 96 Branemark, P.I.; Breine, U.; Lindstrom, J. et al.; Intra-osseous anchorage of dental prostheses. I - experimental studies. Scand J Plast Reconstr Surg; v. 3; p. 81; (1969). Abud Ref. 27.

Ref. 97 Branemark, P.I.; Hanson, B. O.; Adell, R. et al.; Osseo-integrated implants in the treatment of the edentulous jaw: experience from a 10-year period. Scand J Plast Reconstr Surg; v. 16-20; p. 122-132; (1977). Abud Ref. 27.

Ref. 98 Schroeder, A.; Pohler, O.; Sutter, F.; Gewebsreaktion auf ein Titan-Hohlzylinderimplantat mit Titan-Spritzschichtoberfläche. Schweiz Mschr Zahnheilk; v. 86; n. 7; p. 713-727; (1976). Abud Ref. 27

Ref. 99 Schroeder, A.; Stich, H.; Straumann, F. et al.; Über die anlagerung von osteozement an eigen belasteten implantatkörper. Schweiz Mschr Zahnheilk; v. 88; n. 10; p. 1051-1058; (1978). Abud Ref. 27

Ref. 100 Campbell, A. A.; Bioceramics for implant coatings; Materials Today; p.26-30; (2003).

Ref. 101 Cortez, A.L.V.; Influência de diferentes superfícies de implantes endósseos de titânio sobre o processo de osseointegração. Análises histológica e histométrica em tibia de coelhos; Dissertação de Mestrado; Faculdade de Odontologia de Piracicaba, UNICAMP, p.100; (2002).

Ref. 102 Cordioli, G. et al.; Removal torque and histomorphometric investigation of 4 different titanium surfaces: an experimental study in the rabbit tibia; Int J Oral Maxillofac Implants, Lombard, v.15, n.5, p.668-674, (2000). Abud. Ref. 101.

Ref. 103 Abrahamsson, I. et al.; Bone and soft tissue integration to titanium implants with different surface topography: an experimental study in the dog. Int J Oral Maxillofac Implants, Lombard, v.16, n.3, p.323-332, (2001). Abud. Ref. 101.

Ref. 104 Kujala, S.; Ryhanen, J.; Danilov, A.; Tuukkanen, J.; Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute; Biomaterials; 24; p. 4691-4697; (2003).

Ref. 105 Mändl, S.; Sader, R.; Thorwarth, G.; Krause, D.; Zeilhofer H.F.; Horch, H.H.; Rauschenbach B.; Biocompatibility of titanium based implants treated with plasma immersion ion implantation; Beam Interactions with Materials & Atoms; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 206; p. 517-521; (2003).

Ref. 106 O'Brien W.J.; Dental implant materials. In: O'Brien WJ; editor. Dental materials and their selection, 2nd ed. Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc; p.315 -29; (1997). Abud Ref. 107.

Ref. 107 Takeguchi, M; Abe, Y; Yoshida; Nakayama, Y.; Okazaki, M.; Akagawa, Y; Acid pretreatment of titanium implants; Biomaterials; 24; p. 1821-1827; (2003).

Ref. 108 Ronold, H.J.; Ellingsen, J.A.; Effect of micro-roughness produced by TiO₂ blasting-tensile testing of bone attachment by using coin-shaped implants; Biomaterials 23; p. 4211-4219; (2002).

Ref. 109 Wennerberg, A.; On surface roughness, implant incorporation. Department of Biomaterials/Handicap Research; Göteborg University; Göteborg, (1996). Abud Ref. 108.

Ref. 110 Qazi, J.I.; Senkov, O.N; Rahim, J.; Genc, A. and Froes, F.H.; Phase transformations in Ti-6Al-4V-xH Alloys; Metall. and Materials Trans. A; Vol. 32 A; p.2453-2463; (2001).

Ref. 111 German R. M.; Theory of Thermal Debinding; Int. J. of Powder Metall.; p.237-241; (1987).

Ref. 112 Boyer, R.; Titanium and titanium alloys; ASM Handbook; Vol.2; Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials; p. 458; (1992).

Ref. 113 JCPDS-Join Comitee Powder of Diffraction Standard; International Centre for Diffraction Data; CD ROM; (1996).

Ref. 114 Suzuki, K-I; The High-Quality Precision Casting of titanium alloys; JOM; vol 50; 9; p. 20-23; (1998).

Ref. 115 Lee, J. B.; Elevated temperature potential-pH diagrams for the Cr-H₂O; Ti-H₂O; Mo-H₂O and Pt-H₂ systems; Corrosion; V.37; p. 467-481; (1981).

Ref. 116 Marino, C. E. B.; Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V; Tese de Doutorado; São Carlos: UFSCar; 140 p.; (2001).

Ref. 117 Scharnweber, D; Degradation (in vivo-in vitro corrosion); Metals as Biometals; Ed. Helsen, J. A. and Breme, H. J.; John Wiley & Sons Ltd. 510 p.; (1998).

Ref. 118 Lange, R.; Lüthen, F.; Beck, U.; Rychly, J.; Baumann, A.; Nebe, B.; Cell-extracellular matrix interaction and physico-chemical characteristics of titanium surfaces depend on the roughness of the material; Biomolecular Engineering 19; p. 255-261; (2002).

Ref. 119 Fontana, M.G.; Corrosion Engineering; 3rd ed.; McGraw-Hill; NY; 491 p.; (1986) Abud.Ref. 83

Ref. 120 Donachie, M. J.; Titanium; Metals Handbook Condensed; Metals Park; ASM International; (1985).

Ref. 121 Pariona, M. M.; Corrosão por fresta do titânio em soluções de cloreto de sódio a temperaturas intermediárias; Tese de Doutorado; Porto Alegre; 150 p.; (1993).

Ref. 122 Sul, Y.-T.; Johansson, C.B.; Petronis, S., Krozer, A., Jeong, Y.; Wennerberg, A., Albrektsson, T.; Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore congruities, surface roughness, crystal structure and chemical composition; Biomaterials 23; p. 491-501; (2002).

Ref. 123 Hartman, L.C.; Meenaghan, M.A.; Schaaf, N.G.; Hawker, P.B.; Effect of Pretreatment Sterilization and Cleaning Methods on Materials Properties and Osseointegration of a Threaded Implant; Int J Oral Maxillofac Implant v. 1; n.4; p.11-18; (1989). Abud. Ref. 40

Ref. 124 Bagnall, R. D.; Arundel, P. A.; A method for the Prediction of Protein Adsorption of Protein Adsorption on Implant Surfaces; J. Biomed Mater Res; 17: 459-466; (1983). Abud. Ref. 40

Ref. 125 Bowers, K.T.; Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast

response; Int J Oral Maxillofac Implants; v.7 p.302-312; (1992). Abud. Ref. 40

Ref. 126 Silva, M.H.P.; Lima, J.H.C.; Soares, G.D.A.; Elias, C.N.; Schetman, H.; Best, S.M.; Avaliação morfológica de osteoblastos humanos cialtivados sobre titânio puro e titânio recoberto com hidroxiapatita; Rev Bras de Implantodontia v.5; n.4; p.9-12; (1999). Abud. Ref. 40

Ref. 127 Wennerberg, A.; Albrektsson, T.; Anderson, B.; An animal study of cp Ti screws with different surface topographies; J Mat Sc Materials: in Medicine; v.6; p.302-309; (1995). Abud. Ref. 40

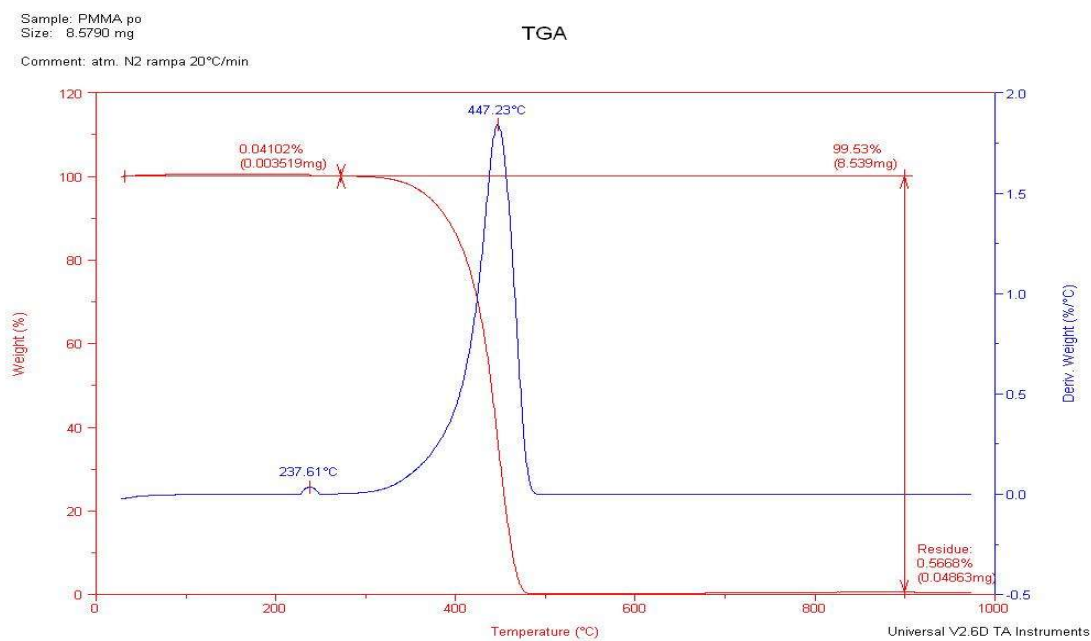
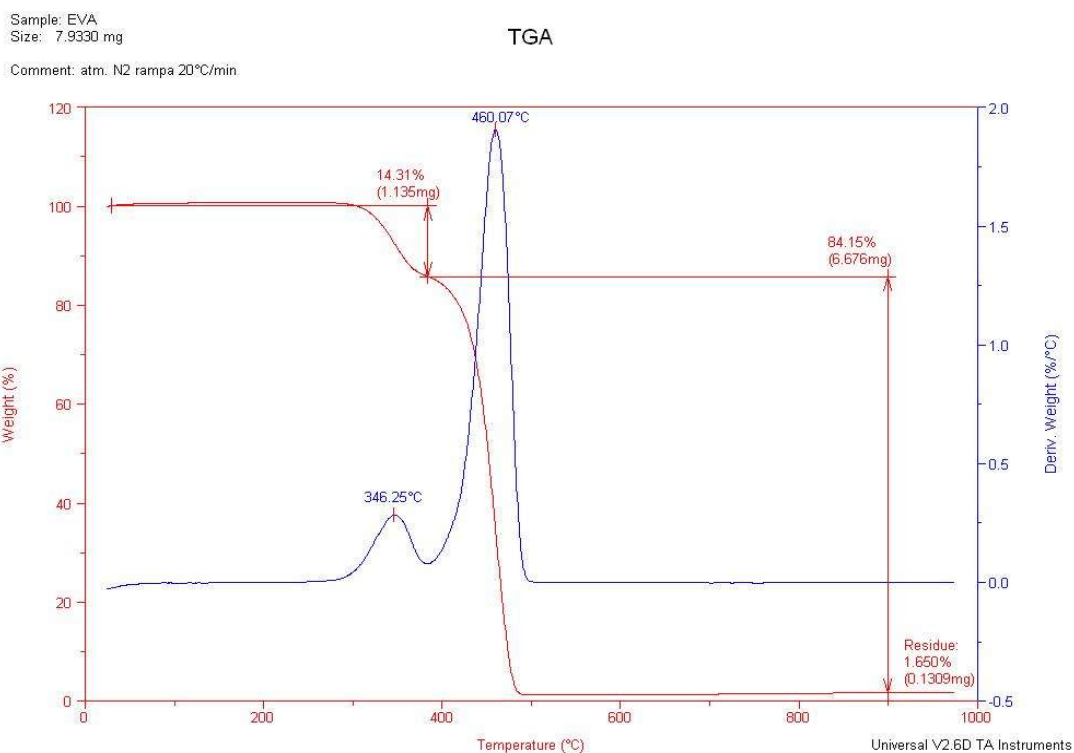
Ref. 128 Elias, C.N.; Figueira, D.C.; Torque para soltar próteses sobre implante; RBO - v.60; n 5; p.343-345; (2003).

Ref. 129 Lima, J.H.C.; Lemos, A.B.; Rodrigues, S.O.V.; Elias, C.N.; Instalação de implante com um estágio cirúrgico visando manutenção de estética gengival; Rev. Bras. Implant.; p.21-25; (2003).

Ref. 130 Gartner, L.P.; Hiatt, J. B.; Tratado de Histologia; Ed. Guanabara Koogan; 1ª Edição; Rio de Janeiro; (1999).

Ref. 131 Origin 6.0 Manual; Microcal Software (1999).

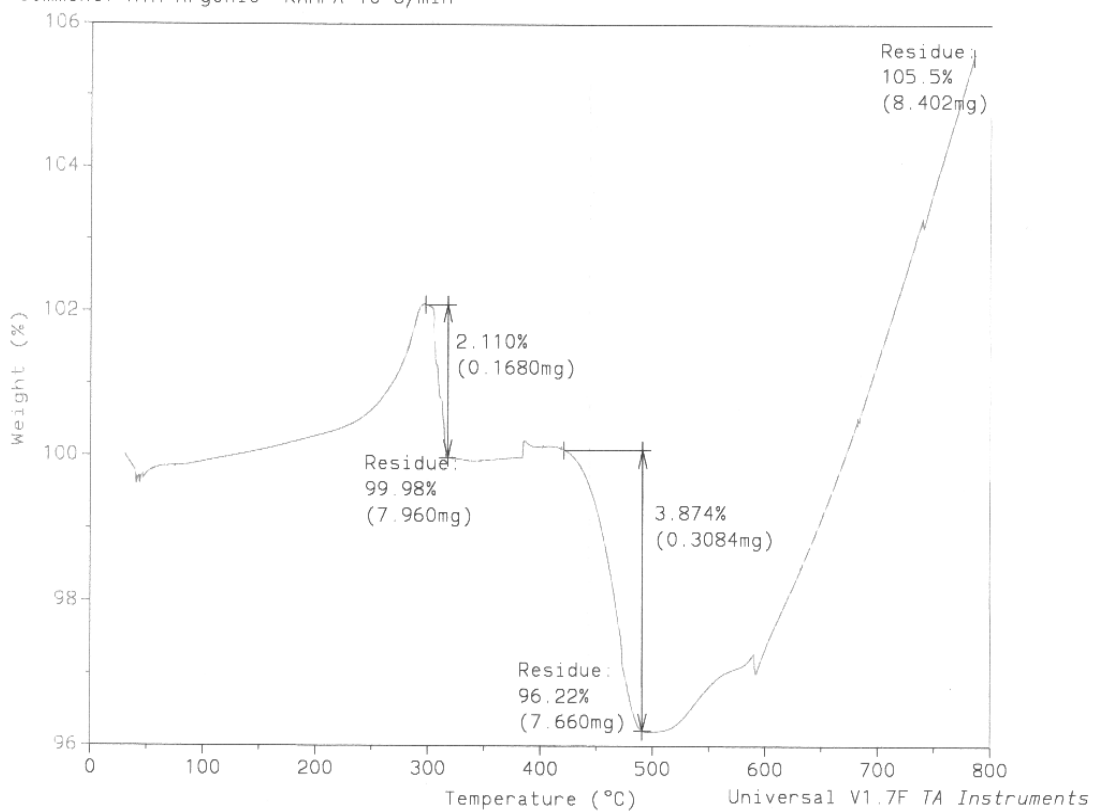
ANEXO I Curvas Termogravimétricas dos Componentes dos Sistema aglutinante



Sample: TiH2dq
Size: 7.9610 mg
Method: AQ800(10)
Comment: ATM Argonio RAMPA 10°C/min

TGA

File: D:\TA\TGA\DATA\TIH2DQ.002
Operator: Alessandro
Run Date: 28-Jul-00 09:37



ANEXO II Padrões de Difração JCPDS

PCPDFWIN - [PDF # 250982, Wavelength = 1.54056 (A)]														
PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help														
25-0982 Quality: I			TiH1.924											
CAS Number: 7704-98-5			Titanium Hydride											
Molecular Weight: 49.84			Ref: Crane et al., J. Less-Common Met., 25, 225 (1971)											
Volume[CD]: 88.00														
Dx: 3.855 Dm: 3.100														
S.G.: Fm3m (225)														
Cell Parameters:														
a 4.448 b c														
α β γ														
SS/FOM: F 5=35(0.028, 5)														
I/ICor:														
Rad: CuK α 1														
Lambda: 1.54056														
Filter: Ni														
d-sp:														
2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
34.896	100	1	1	1	58.640	35	2	2	0	73.653	8	2	2	2
40.528	25	2	0	0	70.068	25	3	1	1					

PCPDFWIN - [PDF # 050682, Wavelength = 1.5405 (A)]														
PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help														
05-0682 Quality: I			Ti											
CAS Number: 7440-32-6			Titanium											
Molecular Weight: 47.90			Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 4 (1954)											
Volume[CD]: 35.32														
Dx: 4.504 Dm:														
S.G.: P63/mmc (194)														
Cell Parameters:														
a 2.950 b c 4.686														
α β γ														
SS/FOM: F21=20(0.045, 23)														
I/ICor: 1.820														
Rad: CuK α 1														
Lambda: 1.5405														
Filter: Ni														
d-sp: diffractometer														
Mineral Name:														
Titanium, syn														
2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
35.063	30	1	0	0	76.294	16	1	1	2	114.17	10	1	1	4
38.402	26	0	0	2	77.320	13	2	0	1	119.27	4	2	1	2
40.150	100	1	0	1	82.277	2	0	0	4	122.25	4	1	0	5
53.008	19	1	0	2	86.707	2	2	0	2	126.28	2	2	0	4
62.960	17	1	1	0	92.611	3	1	0	4	129.56	4	3	0	0
70.657	16	1	0	3	102.23	6	2	0	3	139.46	12	2	1	3
74.263	2	2	0	0	109.05	11	2	1	1	148.39	9	3	0	2

ANEXO III - Protocolo de Procedimento da Preparação das amostras dos tecidos ósseos para microscopia eletrônica de varredura (LME - ULBRA)

Tipo de Material: Tibia de Coelho (*Oryctolagus cuniculus*) Nova Zelândia branco

Data: 11/11/2002

Material recebido em 01/11/2002

1) O material recebido foi fixado em fixador “S” a 4% durante 1 hora à temperatura ambiente e colocado na geladeira à 10°C

Fórmula do Fixador: “S” a 4% para 10 mL de volume final:

- Glutaraldeído 25% - 2,4 mL
- Tampão Millonig 2X Concentrado - 5,0 mL
- H₂O Milli-Q - 2,6 mL
- Fórmula do Tampão Millonig 2X Concentrado : 83 mL de Fosfato monossódico-4,52%; 1,08 g de Sacarose; Hidróxido de Sódio a 5,12% até o pH da solução atingir 7,3 (no máximo 17 mL) e 10 mL H₂O Milli-Q.

2) Material lavado com Millonig Isotônico em 3 passagens de 15 minutos cada.

- Fórmula Millonig Isotônico: Uma parte de Tampão Millonig 2X Concentrado + Uma parte de H₂O Milli-Q.

3) Desidratação com Etanol, segue a seqüência:

- Etanol 30% por 20 minutos em Ultra-som
- Etanol 50% por 20 minutos em Ultra-som
- Etanol 70% por 20 minutos em Ultra-som
- Etanol 95% por 30 minutos em Ultra-som
- Etanol 100% por 60 minutos em Ultra-som

- 4) Desidratação com HMDS (hexamethyldisilazane) - $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$
- Material mergulhado em um recipiente (Becker) contendo HMDS por 10 minutos, em capela. Após colocar material sobre o papel filtro dentro de um cristalizador por 24 horas.
- 5) As amostras foram incluídas com resina EPON (25 mL de Epon812, 17 mL de MNA, 8 mL de DDSA e 32 gotas) em *Stubs* em forma de copo, curados em estufa por 72 horas à 60 °C.
- 6) As amostras incluídas foram lixados até atingir aproximadamente a metade do diâmetro dos implantes e metalizados.
- A metalização foi realizada em um aparelho BALTEC MED020 com uma liga Ouro/Paládio. As amostras foram recobertas com uma espessura de 100 Ângstrons.

ANEXO IV - Declarações do HCV- UFRGS e ULBRA



HOSPITAL DE CLÍNICAS VETERINÁRIAS

ATESTADO

Em 05 de outubro de 2002 foi registrada a ficha clínica nº 6.650 neste HCV, do Sr. ALEXANDRE FERREIRA GALIO, para a realização de Teste Biológico referente a um segmento de sua dissertação para o Doutorado em Engenharia Metalúrgica Minas e Materiais do PPGEM-UFRGS.

A responsabilidade técnica e execução deste experimento ficou com a médica veterinária Marianne Lamberts (CRMV/RS 3827), cirurgiã desta casa.

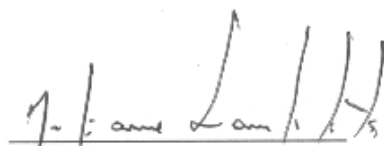
Todos os coelhos utilizados sofreram anestesia geral antes de serem manuseados. Os procedimentos cirúrgicos foram realizados de forma asséptica; sendo todo instrumental cirúrgico, campos operatórios, compressas de gaze, lâmina de bisturi, fios de sutura, parafusos a serem implantados e brocas previamente esterilizados. A cirurgia usou luvas, avental, gorro e máscara estéreis. No pós-operatório os animais receberam antibioticoterapia profilática, analgesia sistêmica e curativo tópico.


Na 4ª, 8ª e 12ª semanas pós-cirúrgicas foram realizadas as coletas das tíbias a serem analisadas. Todos os coelhos sofreram nova anestesia geral com posterior injeção intra-cardíaca de 2,0ml de cloreto de potássio (KCl). Após a morte houve a coleta das tíbias.

Este experimento não infringiu:

- a Declaração Universal dos Direitos dos Animais (27/01/78, Bruxelas-Bélgica),
- a Resolução CFMV nº 714 que dispõe sobre Procedimentos e Métodos de Eutanásia em animais,
- nem a Resolução CFMV nº 722 que aprova o Código de Ética do Médico Veterinário.

Porto Alegre, 06 de novembro de 2003.


Marianne Lamberts
Responsável Técnica


Profa. Heloisa Scherer
Diretora HCV-UFRGS



UNIVERSIDADE LUTERANA DO BRASIL


Declaração de recebimento de material

Declaro para os devidos fins que recebi, na forma de doação cinco carcaças de coelhos, para fins de estudos anatômicos na disciplina de Anatomia Comparada do senhor Alexandre Ferreira Galio, estudante do Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que desenvolve tese de doutorado intitulada: **PRODUÇÃO DE IMPLANTES DE TITÂNIO VIA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓS HIDRETO DE TITÂNIO.**

Atenciosamente,


Ciente:

Prof. Dr. Eduardo Périco
Diretor do Curso de Biologia


Dr. Alexandre Uarth Christoff

Universidade Luterana do Brasil
Dep. de Biologia - Museu de Ciências Naturais
Rua Miguel Tostes 101 - Bairro São Luiz / Canoas
Rio Grande do Sul - BRAZIL - CEP: 92420-280
Telefone: (0xx) 51- 477-4000 ramal 2350
e-mail: auchrist@ulbra.br

ANEXO V - Análise Histofotométrica

<i>Amostra n°</i>	<i>tempo</i>	<i>Análise 1 (%)</i>	<i>Análise 2 (%)</i>	<i>Análise 3 (%)</i>	<i>Média(%)</i>	<i>Sd(er)</i>
1	(27 dias)	41	40	40	40,3	0,58
2	(27 dias)	19	20	21	20,0	1,00
3	(27 dias)	25	22	22	23,0	1,73
4	(55 dias)	64	66	66	65,3	1,15
5	(55 dias)	58	57	56	57,0	1,00
6	(55 dias)	55	58	56	56,3	1,52
7	(87 dias)	64	64	64	64,0	0,00
8	(87 dias)	66	68	69	67,7	1,53
9	(87 dias)	68	67	72	69,0	2,65