

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, BIOLÓGICA E MECÂNICA
DA LIGA Zr-25Ta-5Ti VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS**

EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA

Orientador: Prof. Carlos Roberto Grandini, FBSE

**Bauru
2022**

EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, BIOLÓGICA E MECÂNICA DA LIGA
Zr- 25Ta-5Ti VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física, na Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, “Júlio de Mesquita Filho”, como um dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, FBSE

**Bauru
2022**

Saraiva, Edriely de Oliveira.

Caracterização Química, Biológica e Mecânica
da Liga Zr-25Ta-5Zr Visando Aplicações
Biomédicas / Edriely de Oliveira Saraiva, 2022
40 f. : il. CDROM

Orientador: Carlos Roberto Grandini, FBSE

Monografia (Graduação)-Universidade Estadual
Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru,
2022

1. Ligas de Zircônio. 2. Biomateriais. 3.
Caracterização. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Faculdade de Ciências
Campus de Bauru



Edriely de Oliveira Saraiva

"CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, BIOLÓGICA E MECÂNICA DA LIGA Zr-25Ta-5Ti VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS"

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Faculdade de Ciências da UNESP como requisito básico para a conclusão do Curso de Bacharelado em Física dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lígia de Oliveira Ruggiero, UNESP/Bauru

Prof. Dr. Fábio Bossoi Vicente, IFSP/Tupã

Prof. Dr. Américo Seitihiro Tabata, UNESP/Bauru

Aprovado em: 14 de março de 2022

Prof. Dr. Américo Seitihiro Tabata
Responsável pela disciplina "Trabalho de Conclusão de Curso"
Curso de Bacharelado em Física dos Materiais

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças e por ter sido meu sustento em tudo.

Aos meus pais, Elivan e Sineide, que sempre acreditaram em mim. Em especial a minha mãe, que é a minha força, minha amiga e minha base em tudo e a todo momento.

Aos meus amigos, meu namorado Matheus e familiares que tem estado comigo, e me dão forças e alegria para seguir.

Ao Professor e orientador Carlos Roberto Grandini que me deu oportunidades e me guiou na graduação.

Ao Pedro Akira Bazaglia Kuroda, meu coorientador, que me ajudou de perto e me ensinou tudo que eu sei fazer dentro do laboratório.

Minha gratidão eterna.

SARAIVA, E.O, **Caracterização Química, Biológica e Mecânica da Liga Zr-25Ta-5Zr Visando Aplicações Biomédicas**. 2022. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharelado em Física de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2022.

RESUMO

A expectativa de vida aumentou 31,1 anos desde 1940, e com esse crescente envelhecimento da população aumentou também a demanda por materiais biomédicos que possam reparar ou substituir funções do corpo humano. O titânio é amplamente utilizado em aplicações biomédicas devido às suas propriedades físicas, químicas e biológicas. O zircônio possui propriedades químicas e físicas semelhantes ao titânio, possuindo também duas estruturas cristalinas. É mais estável com estrutura hexagonal compacta, conhecida como α . Em temperaturas mais altas, sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado, a fase β . Com a adição de outros elementos, é possível alterar a temperatura de transformação alotrópica para modificar as frações volumétricas da fase conforme desejado. O tântalo adicionado ao zircônio é excelente para biocompatibilidade e estabilização da fase β . O titânio auxilia na biocompatibilidade e é um estabilizador β . Estudos na literatura mostram que ligas com predominância da fase β apresentam maior compatibilidade mecânica com o osso humano. Assim, neste trabalho, ligas de zircônio contendo 25%p de tântalo e 5%p de titânio foram preparadas e caracterizadas. O lingote foi preparado em um forno de fusão a arco e foi submetido a um tratamento térmico a 1000°C por 24 horas em vácuo de 10^{-7} torr para homogeneizar a liga e aliviar as tensões residuais de fusão. O lingote foi então laminado a quente e foi refrigerado a ar, com acabamento de aproximadamente 4 mm de espessura. Para análise química foram efetuadas medidas de densidade e composição química. As caracterizações estruturais e microestruturais da liga foram realizadas por meio de difração de raios X e imagens de micrografias ópticas (OM) e eletrônicas de varredura (SEM). Para a caracterização mecânica foram realizadas medições de microdureza e módulo de elasticidade nas três condições de liga, e por último, foram realizados testes de MTT e cristal violeta para avaliar a citotoxicidade e adesão celular das ligas. Os resultados mostraram que a liga teve uma fusão adequada, devido ao valor de densidade e a análise de composição química. As análises estrutural e microestrutural mostraram a presença das fases α , β e ω . A dureza da liga é superior ao titânio e ao zircônio, porém após o processo de laminação o valor tornou-se mais viável para aplicações biomédicas. O módulo de elasticidade mostra que a adição de tântalo diminuiu o módulo, devido à fase β que possui menor densidade, comparando com o Ti-cp e outras ligas comerciais como as ligas de cobalto e cromo; e testes biológicos indicaram que as ligas não são citotóxicas, demonstrando propriedades de ligas com potencial para futuras aplicações biomédicas.

Palavras-Chave: Ligas de Zircônio, Biomateriais, Caracterização.

SARAIVA, E.O. **Chemical, Mechanical and Biological Characterization of the Zr-25Ta-5Ti Alloy Aiming Biomedical Applications**. 2022. 40 p. Couse's Final Monography. (Materials Physics Bachelor). UNESP, School of Sciences, Bauru (SP), 2022.

ABSTRACT

Life expectancy has increased by 31.1 years since 1940, and with this growing aging population has also increased the demand for biomedical materials that can repair or replace functions of the human body. Titanium is widely used in biomedical applications due to its physical, chemical, and biological properties. Zirconium has chemical and physical properties like titanium, also having two crystalline structures. It is more stable with compact hexagonal structure, known as α . At higher temperatures, its crystalline structure is body-centered cubic, the phase β . With the addition of other elements, it can possible to change the allotropic transformation temperature to modify the volumetric fractions of the phase as desired. Tantalum added to zirconium is excellent for biocompatibility and stabilization of the β . Titanium assists in biocompatibility and is a β - stabilizer element. Studies in the literature show that alloys with predominance of the β phase present higher mechanical compatibility with human bone. Thus, in this work, zirconium alloys containing 25 wt% tantalum and 5 wt% titanium were prepared and characterized. The ingot was prepared in an arc-melting furnace and was subjected to heat treatment at 1.000 °C for 24 hours in a vacuum of 10^{-7} Torr to homogenize the alloy and relieve residual melting stresses. The ingot was then hot rolled and air-cooled, with a finish approximately 4 mm thickness. For chemical analysis, density and chemical composition measurements were performed. The structural and microstructural characterizations of the alloy were performed by X-ray diffraction and optical micrograph (OM) and scanning electronics (SEM) images. For the mechanical characterization, microhardness and modulus of elasticity measurements were performed in the three alloy conditions, and finally, MTT and violet crystal tests were performed to evaluate the cytotoxicity and cell adhesion of the alloys. The results showed that the alloy had an adequate melting, due to the density value and chemical composition analysis. Structural and microstructural analyses showed the presence of the α , β and ω phases. The hardness of the alloy is superior to titanium and zirconium, but after the hot-rolling process the value has become more viable for biomedical applications. The modulus of elasticity shows that the addition of tantalum decreased the modulus, due to the β phase that has lower density, compared with Ti-cp and other commercial alloys such as cobalt and chromium alloys; and biological tests indicated that the alloys are not cytotoxic, demonstrating alloy properties with potential for future biomedical applications.

Keywords: Zirconium Alloys, Biomaterials, Characterization

SUMÁRIO

1. Introdução	08
1.1 Titânio, Zircônio e Tântalo	09
2. Objetivos	11
3. Materiais e Métodos	12
3.1 Precursores	12
3.2 Fusão a Arco Voltaico	13
3.3 Corte	14
3.4 Análise Química	15
3.5 Caracterização Estrutural	16
3.6 Embutimento e Polimento	16
3.7 Ataque Químico	17
3.8 Caracterização Microestrutural	18
3.8.1 Microscopia Óptica	19
3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	19
3.9 Microdureza	19
3.10 Tratamento Térmico e Laminação	19
3.11 Módulo de Elasticidade	21
3.12 Viabilidade e Adesão Celular	25
4. Resultados e Discussões	26
4.1 Análise Química	26
4.1.1 Densidade	26
4.1.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva	26
4.2 Caracterização Estrutural e Microestrutural	28
4.2.1 Difração de Raios X	28
4.2.2 Microscopia Óptica	30
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.3 Caracterização Mecânica	32
4.3.1 Microdureza Vickers	32
4.3.2 Módulo de Elasticidade	34
4.4 Caracterização Biológica	34
5. Conclusões	36
6. Referências	37

1 Introdução

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material usado para construir dispositivos para substituir partes ou funções do corpo de maneira segura, confiável e fisiologicamente aceitável (Park e Lakes, 2007). O uso de bio-implantes para restaurar estruturas biológicas do corpo remonta ao início do século XX. As primeiras aplicações de bio-implantes incluíram substituição, reparo e restauração de tecidos duros, como ossos, bem como tecidos moles, incluindo órgãos e pele. Ao longo do século, eles evoluíram e agora são usados não apenas para renovações estruturais, mas para vários fins, como para fornecer medicamentos internamente ao corpo e para reposição hormonal. Considerando a busca contínua por implantes melhores, mais seguros e eficazes, o tratamento de doenças deve se tornar mais fácil, mais econômico e mais rápido (Markets, 2020).

O uso de implantes cresceu drasticamente nos últimos anos, impulsionado pelo envelhecimento da população mundial, que traz consigo o aumento de doenças devido às disfunções esqueléticas decorrentes do desgaste natural do corpo humano. Neste sentido, a demanda pela busca de novos materiais metálicos para substitutivos biomédicos vem crescendo para alcançar os desafios que a medicina objetiva avançar (Prasad *et al.*, 2017).

Algumas das propriedades mecânicas que são de primordial importância são dureza, resistência à tração e módulo de elasticidade. Sabe-se que um implante metálico, utilizado na área ortopédica, deve possuir uma boa compatibilidade mecânica com o osso humano para evitar uma possível fratura do implante e perda de densidade óssea no local lesionado. Espera-se que o implante utilizado na lesão possua o valor de módulo de elasticidade semelhante à do osso lesionado. O módulo de elasticidade do osso varia entre 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso, local e a direção da medição (Donaldson, 2020). Os materiais metálicos mais utilizados como biomateriais, Ti-cp, ligas de titânio, Ligas de Co-Cr e aço inoxidável, possuem uma maior rigidez que o osso, como consequência, os implantes absorvem a carga necessária para o osso manter sua integridade mecânica, resultando na perda de densidade óssea com o tempo, afrouxando o implante e necessitando que seja realizado uma cirurgia de revisão no paciente. Esta incompatibilidade mecânica que leva à morte das células ósseas é denominada como

“*stress shielding*” (Geetha *et al.*, 2009). Assim, um material com excelente combinação, alta resistência e baixo módulo de elasticidade deve ser o mais indicado para ser utilizado como um biomaterial.

A liga de titânio mais utilizada em aplicações biomédicas ainda é o Ti-6Al-4V (Kaur e Singh, 2019). Porém, há relatos de que o vanádio causa efeitos citotóxicos e reações adversas em alguns tecidos, enquanto o alumínio tem sido associado a distúrbios neurológicos (Kolli e Devaraj, 2018). Para contornar esse problema, novas ligas sem a presença desses elementos estão sendo estudadas e estão em desenvolvimento (Wang e Poh, 2013).

1.1. Titânio, Zircônio e Tântalo

O titânio existe em duas formas alotrópicas. A baixas temperaturas, possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta, normalmente conhecida como fase α , enquanto acima de 882 °C possui a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, denominada como fase β . A temperatura de transformação de α para β (temperatura conhecida como β -transus) pode ser alterada com a adição de elementos para fazer uma solução sólida com o titânio (Donachie, 2000). Os elementos de liga como alumínio, oxigênio e nitrogênio, tendem a estabilizar a fase α e por isso são chamados de α estabilizadores. Esses elementos aumentam a temperatura do β -transus (Shi *et al.*, 2022). Existe outro grupo de elementos de liga que diminuem a temperatura β -transus e são conhecidos como β estabilizadores (vanádio, molibdênio, nióbio, ferro e cromo, por exemplo) (Straumal *et al.*, 2021). Embora o titânio possua um módulo de elasticidade, em média, 3 vezes maior que o osso humano, o titânio comercialmente puro e suas ligas são considerados um dos melhores biomateriais para aplicações ortopédicas, pois possui alta resistência mecânica e uma distribuição de carga ao tecido ósseo circundante melhorada se comparada aos outros metais (Huiskes *et al.*, 1992).

O zircônio é um elemento de liga neutro, que não altera significativamente a temperatura de transição alotrópica do titânio, contudo é utilizado como agente endurecedor (Correa *et al.*, 2014). O zircônio possui propriedades químicas e físicas semelhantes ao titânio e possui uma transformação alotrópica semelhante ao do titânio na temperatura de 862 °C. A adição do elemento provoca aumento da resistência à

corrosão da liga, devido sua estrutura cristalina, melhora da biocompatibilidade e leva à diminuição do ponto de fusão de ligas com elementos refratários (Ho *et al.*, 2009; Hsu *et al.*, 2009). Ligas de zircônio exibem alta resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à corrosão (Chen *et al.*, 2006).

Dentre os elementos químicos da tabela periódica, o tântalo possui alto ponto de fusão (2.996 °C), sendo excedido apenas pelo tungstênio e pelo rênio. Em temperatura ambiente, o tântalo possui a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Apesar das notáveis características refratárias, suas principais aplicações envolvem a indústria aeroespacial, nuclear, como elemento de liga para superligas, implantes que envolvam contato com fluídos corpóreos e principalmente na produção de capacitores eletrolíticos (Nasser, 2012). Os implantes à base de tântalo apresentaram uma excepcional biocompatibilidade e segurança na literatura ortopédica, crânio-facial e odontológica. Por ser um elemento β estabilizador, o seu acréscimo em ligas de titânio tende a diminuir o valor de módulo de elasticidade das ligas (Levine *et al.*, 2006).

A Tabela 1 mostra as características dos elementos titânio, tântalo e zircônio.

Tabela 1: Características físico-químicas do titânio, tântalo e zircônio (Lide, 2004).

Elemento	Titânio	Tântalo	Zircônio
Símbolo	Ti	Ta	Zr
Número atômico	22	73	40
Densidade (g/cm ³)	4,51	16,69	6,51
Estrutura Cristalina	HC	CCC	HC
Raio atômico(nm)	0,145	0,22	0,159
Ponto de fusão(°C)	1668	2996	1852
Massa atômica (u.m.a)	47,88	180,95	91,22

2 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo produzir e observar o comportamento de uma liga de zircônio, contendo 5% em peso de titânio e 25% em peso de tântalo, realizando tratamentos térmicos e mecânicos, visando os melhores resultados para o uso da mesma como biomaterial.

3 Materiais e Métodos

3.1 Precursores

Para a preparação da liga foram usados como materiais de partida, titânio comercialmente puro em barras cilíndricas (Astm, 2013), tântalo em formato de fios da Good Fellow com 99,9% de pureza e zircônio em formato de barras, também da Good Fellow com 99,2% de pureza.

Antes de serem fundidos os precursores foram submetidos a limpeza na lavadora ultrassônica Marconi, modelo Unique (Fig.1), submerso em acetona (Êxodo-p.m. 58,08) por 20 minutos. O intuito desse processo foi retirar alguma impureza que os materiais possam apresentar na sua superfície. Depois de limpos os materiais tiveram suas massas medidas de acordo com a estequiometria: Zr-25Ta-5Ti. Para obter um lingote de aproximadamente 100g, separou-se, aproximadamente, 5g de titânio, 25g de tântalo e 70g de zircônio. Para tal procedimento descrito acima foi usada uma balança analítica Ohaus modelo Explorer (Fig. 2).



Figura 1: Lavadora ultrassônica utilizada neste trabalho.



Figura 2: Balança analítica utilizada neste trabalho.

3.2 Fusão à Arco-Voltaico

Com os materiais devidamente separados, foi realizada a fusão na UNESP/ Guaratinguetá, em forno a arco-voltaico, com um cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo de tungstênio e atmosfera com gás argônio inerte para eliminar contaminações gasosas (Fig. 3).

Os materiais foram colocados em um cadinho de cobre e submetidos a um vácuo de 10^{-2} Torr para eliminar impurezas da atmosfera. Após o vácuo, foi adicionado o argônio, deixando-o por cerca de 5 minutos. Em seguida, foi produzido novamente o vácuo da ordem de 10^{-2} Torr na câmara e acionado o argônio. Este procedimento, denominado purga, foi repetido por 5 vezes para garantir uma atmosfera inerte de argônio. Após a realização dos procedimentos citados, acionou-se a fonte elétrica do forno e ligou-se o sistema de refrigeração do cadinho de cobre. Com os metais no interior do cadinho, e com a diferença de potencial entre o cadinho e o eletrodo gerado pela máquina de solda, ocorreu a formação de um arco elétrico que fundiu os metais precursores. Para garantir uma boa homogeneidade a amostra foi refundida por mais dez vezes, sempre sendo girada de 180° (Kuroda *et al.*, 2016). A Figura 4 mostra uma fotografia do lingote obtido após o processo de fusão seguido de decapagem. O lingote apresenta uma coloração prateada indicadora da baixa concentração de impurezas e sem a observação de trincas (Collings, 1989).



Figura 3: Forno de fusão a arco-voltaico utilizado neste trabalho.



Figura 4: Fotografia do lingote da liga Zr-20Ta-5Ti, após fusão a arco-voltaico.

3.3 Corte

Com o lingote pronto, cortou-se o mesmo para análises futuras, com disco de serra diamantado, na máquina de corte Isomet Precision Saw modelo 100, da Buchler (Fig. 5). Foram cortadas 4 fatias de aproximadamente 3,6 mm de espessura.



Figura 5: Máquina usada neste trabalho para o corte das amostras.

3.4 Análise Química

Para confirmar que a estequiometria foi respeitada, foram efetuadas medidas de densidade, usando o princípio de Arquimedes. O princípio afirma que todo corpo imerso em um fluido estará sujeito a uma força de empuxo contrária ao peso do corpo, sendo o valor da força proporcional à massa de água do fluido deslocado pelo corpo. A partir desse princípio, é possível estabelecer a relação (Halliday *et al.*, 2016):

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{fluido}} \rho_{fluido} \quad (1)$$

onde: $\rho_{amostra}$ é a densidade da amostra, ρ_{fluido} é densidade do fluido, m_{Ar} é a massa do objeto no ar e m_{fluido} é a massa do objeto no fluido.

Essa equação relaciona a densidade de um sólido com a sua massa aparente em um fluido, massa no ar e densidade do fluido. Os valores de densidade teórica de cada liga foram calculados pela seguinte equação (Shackelford, 2008):

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Zr}m_{Zr}}{M_{Zr}}\right) + \left(\frac{\rho_{Ta}m_{Ta}}{M_{Ta}}\right) + \left(\frac{\rho_{Ti}m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)}{\left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \frac{m_{Ta}}{M_{Ta}} + \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)} \quad (2)$$

onde: ρ é a densidade da amostra, ρ_{ti} é densidade do titânio, ρ_{ta} é densidade do tântalo, ρ_{zr} é densidade do zircônio, m_{ti} é a massa do titânio, m_{ta} é a massa do tântalo, m_{zr} é a massa do zircônio, M_{ti} é a massa atômica do titânio, M_{ta} é a massa atômica do tântalo e M_{zr} é a massa atômica do zircônio.

Para a quantificação dos elementos químicos das amostras, utilizou-se uma técnica semi-quantitativa de análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO-015. Foram obtidos dados que representavam quais e a quantidade dos elementos presentes na amostra. Os parâmetros utilizados foram: tensão de 15,00 kV, corrente de 1,00 nA, ângulo de partida 35,0°, distância de trabalho de 18,70 mm e ângulo de fase de 0°.

3.5 Caracterização Estrutural

A estrutura foi analisada por medidas de difração de raios X. Para as análises estruturais, as medições foram realizadas usando um difratômetro de raios X modelo Miniflex da Rigaku (Figura 6). O método selecionado para obtenção dos difratogramas foi o método do pó, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA, potencial de 40 kV, tempo de 3,2 s, com variação angular de 20° a 100°, 0,02° de passo e tempo fixo (Kuroda, Da Silva, *et al.*, 2020).



Figura 6: Equipamento usado neste trabalho, para medidas de difração de raios X.

3.6 Embutimento e Polimento

Para analisar a microestrutura do material após a fusão, utilizou-se técnicas de

microscopia, onde inicialmente a liga foi embutida em baquelite para facilitar o processo de lixamento e polimento. Para o embutimento, a amostra é posicionada na máquina da Arotec modelo Pre 30Mi (Fig. 7) e coberta com baquelite. Sob pressão de 140 kgf/cm² e alta temperatura, a amostra foi embutida conforme mostrado na Figura 8. Para polir a superfície da amostra, foi utilizada a máquina Arotec modelo Aropol 2V (Fig. 9), usando lixas de gramaturas diferentes para tornar a superfície o mais lisa possível. Após lixada, a amostra passa pelo processo de polimento que ocorre no mesmo equipamento, com a utilização de pano especial para polimento e alumina líquida em suspensão.



Figura 7: Máquina usada neste trabalho, para embutir as amostras.

3.7 Ataque Químico

Para realizar a análise nas amostras estudadas por microscopia, é necessária uma preparação prévia, para deixar a amostra com uma superfície mais plana, lisa e espelhada. Primeiramente a amostra foi lixada e polida com o objetivo de plainar sua superfície devido às imperfeições após o processo de corte do material. Para revelar a

microestrutura do material, foi utilizado o ataque químico Kroll, com 75% de água, 5% de ácido fluorídrico e 15% de ácido nítrico (Quadros *et al.*, 2019).



Figura 8: Fotografia da amostra embutida



Figura 9: Máquina usada neste trabalho, para lixar e polir as amostras

3.8 Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural foi efetuada utilizando microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, após preparação metalográfica descrita anteriormente.

3.8.1 Microscopia Óptica

Para obter as imagens de microscopia, foi utilizado um microscópio óptico Olympus modelo BX51M. A Figura 10 mostra a fotografia do microscópio óptico utilizado.



Figura 10: Microscópio óptico utilizado neste trabalho.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura, foi utilizado o microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO-015 (Figura 11). Para tal, foram usadas as seguintes condições de medida: tensão de 15,00 kV, corrente de 1,00 nA, ângulo de partida 35,0°, distância de trabalho de 18,70 mm e ângulo de fase de 0°.

3.9 Microdureza

Para analisar a dureza do material escolhido, foram realizadas medidas de microdureza Vickers (HV), que é o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra (Astm, 2003). O indentador é feito de diamante e tem formato de

uma pirâmide de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas, como mostra a Figura 12. A dureza é obtida pela expressão (Shackelford, 2008):

$$H = \frac{F}{A} \quad (3)$$

onde: F é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada na amostra.



Figura 11: Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado neste trabalho.

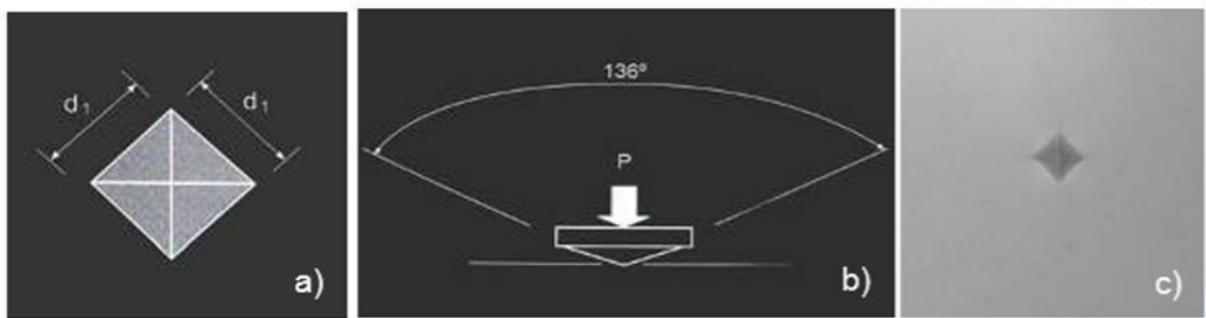


Figura 12: Indentador Vickers: a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação (Adaptado de (Shackelford, 2008)).

A microdureza medida nas amostras foi realizada no microdurômetro da Shimadzu modelo HMV-2, ligado a um microcomputador que fornece os valores obtidos pelo experimento por intermédio de um software, Newase Testing Instruments, cuja fotografia

é mostrada na Figura 13. As medidas de dureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica, da USP, Câmpus de Bauru.

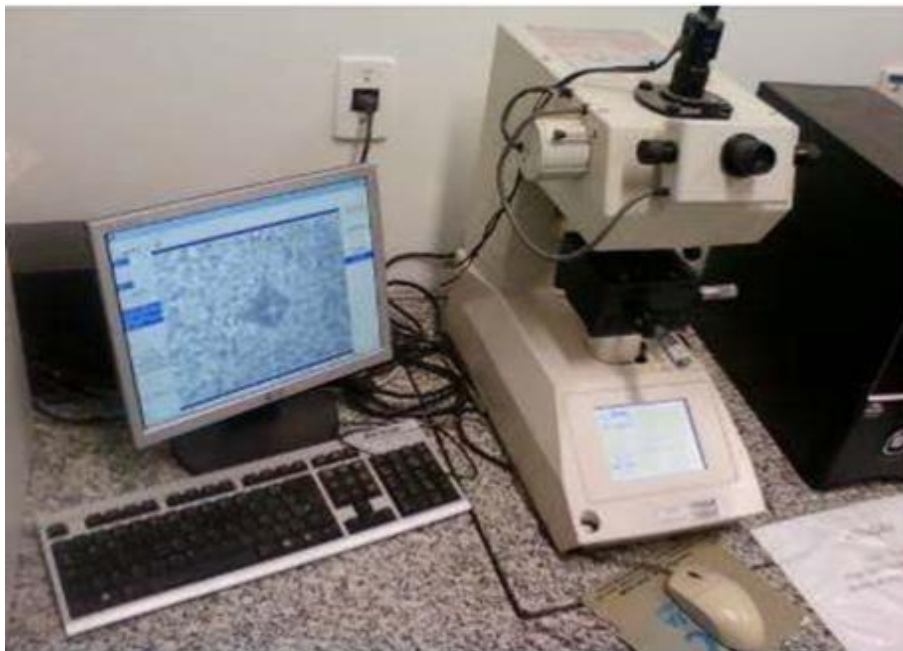


Figura 13: Microdurômetro utilizado neste trabalho.

3.10 Tratamento Térmico e Laminação

Para analisar a liga sob novos processos foram efetuados tratamentos termomecânicos. Após o processo de fusão, pode ocorrer a formação de micro segregações, que são regiões de composição não uniforme em curtas distâncias, causadas pelo processo de solidificação, onde o resfriamento não é uniforme. Um tratamento térmico de homogeneização pode reduzir estas regiões de micro segregações. Os átomos se difundem para regiões de composição não uniforme devido ao tempo e temperatura serem altos o suficiente para que isso ocorra. Neste tipo de processo, denominado recozimento, ocorrem todas as etapas descritas acima: a eliminação de tensões internas residuais, o crescimento de grãos e a eliminação de micro segregações decorrentes de um processo de solidificação não uniforme (Yumak e Aslantaş, 2020).

O tratamento térmico de homogeneização realizado neste trabalho constituiu em elevar a temperatura até 1000 °C, a baixa pressão, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 24h e resfriando lentamente (Correa *et al.*, 2015). A

Figura 14 mostra uma fotografia do sistema utilizado e a Figura 15 mostra um diagrama com as condições do tratamento térmico realizado.



Figura 14: Fotografia do sistema tratamento térmico utilizado neste trabalho.

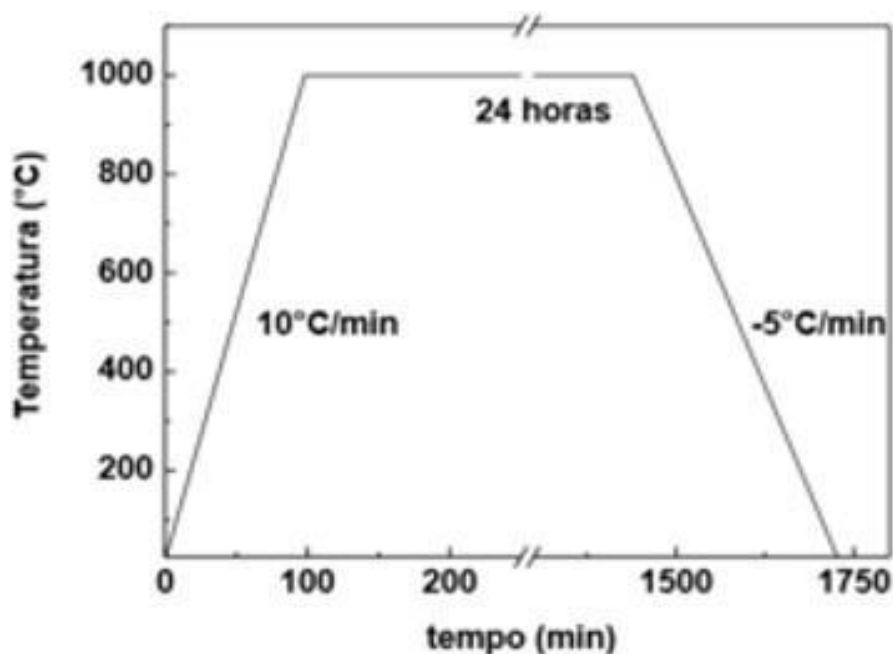


Figura 15: Esquema do tratamento térmico realizado.

Após o tratamento térmico, os lingotes passaram por um processo de laminação a quente para a obtenção de amostras em formato de lâminas. O tratamento térmico

realizado na etapa anterior é importante para diminuir a probabilidade de ocasionar trincas durante o processo de laminação (Kuroda *et al.*, 2019).

A laminação foi realizada em uma máquina FENN, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. A amostra foi mantida até 1000 °C aproximadamente durante a laminação, e em seguida foi resfriada no ar. A amostra foi finalizada com aproximadamente 4 mm de espessura. A Figura 16 mostra uma fotografia da máquina utilizada para a laminação das amostras e a Figura 17 mostra o lingote após o tratamento térmico seguido de laminação.



Figura 16: Laminadora utilizada neste trabalho.



Figura 17: Lingote tratado e laminado, pronto para futuras análises.

Após a laminação da liga, algumas medidas foram realizadas novamente, com o intuito de analisar o comportamento do mesmo sob nova condição. Parte do lingote que foi cortado passou por medidas da microdureza para analisar se o processo de laminação influiria no valor de dureza da liga.

3.11 Módulo de Elasticidade

Para as medidas de módulo de elasticidade, foi utilizada a técnica de excitação por impulso, onde a amostra é posicionada no suporte em seus pontos nodais e é medida a frequência de ressonância do sistema e a partir deste dado é possível obter o módulo de elasticidade.

As medidas foram efetuadas utilizando um equipamento Sonelastic da ATPC Engenharia Física, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru. As medidas foram baseadas na técnica de excitação por impulso, seguindo a norma ASTM E1876-01 (Astm, 2002). Para realizar a medida, o material foi cortado, posicionado nos pontos nodais para que a frequência de ressonância fosse medida. A Figura 18 mostra uma fotografia do equipamento utilizado.



Figura 18: Equipamento utilizado para medidas de módulo de elasticidade.

3.12 Viabilidade e Adesão celular

Por fim, foi feita a caracterização biológica gerenciando ensaios de viabilidade celular e adesão celular, utilizando células pré-osteoblásticas (Mc3t3-E1, subclone 4). Para testar a viabilidade celular, as ligas foram condicionadas ao meio de cultura por 24 horas, seguindo as normas da ISO:10993-5 (Iso, 2009). Após a coleta, o meio foi suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (FBS) e utilizado para tratamento de pré-osteoblastos por 24h; a viabilidade foi medida pelo teste de citotoxicidade indireta (MTT), adicionando 1 mg/mL de sal Brometo de Azul de Tiazolil Tetrazólio (Sigma Aldrich #M5455-1G) ao meio de cultura, colocado em estufa de ar quente por mais 3 horas. Adiciona-se 0,1 ml de DMSO para solubilizar o corante formado pelas células viáveis. Absorvância medida a 570 nm com leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, EUA. Para o ensaio de adesão celular, os pré-osteoblastos foram tratados e condicionados diretamente às ligas por 24h. As células aderentes foram mergulhadas em PBS quente e fixadas em etanol-ácido acético glacial absoluto (3:1, v/v) por 10 minutos. As células aderentes foram coradas com violeta cristal a 0,1% (p/v) durante 10 minutos; o excesso de corante foi removido e o meio foi extraído, a absorvância celular foi medida a 540 nm. A análise estatística foi feita com o programa GraphPad Prism 7, usando One-Way ANOVA (paramétrica) com pós-teste de Tukey. As análises foram realizadas no Laboratório de Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu, sob a responsabilidade do Prof. Willian Fernando Zambuzzi,

4 Resultados e Discussões

4.1 Análise Química

4.1.1 Densidade

A Tabela 2 mostra os valores obtidos por intermédio das medidas de densidade utilizando o método de Arquimedes e calculada teoricamente.

Tabela 2: Densidade experimental e teórica para a liga Zr-25Ta-5Ti

Zr (Lide, 2004)	Experimental (g/cm ³)	Teórico (g/cm ³)
6,52	7,60 ± 0,02	7,69

Estes resultados mostram que há pouca discrepância entre as densidades experimental e teórica, indicando que a liga teve uma boa fusão, respeitando a estequiometria, mostrando que não houve grandes perdas ou contaminações durante este processo. Ao analisar e comparar estas duas densidades com a densidade do Zr-CP, que é o elemento em maior quantidade na liga, 70% em peso, observa-se um acréscimo, que é resultado da adição dos outros elementos, 25%p de Ta e 5%p de Ti, pois o tântalo tem a densidade de 16,6 g/cm³ e o titânio possui densidade de 4,5 g/cm³ (Lide, 2004). O valor da densidade é baixa quando comparada com outros metais utilizados como implantes ortopédicos (aço inoxidável e ligas de Co-Cr). Um resultado de baixa densidade para uso biomédico é preferível, pois este indica uma redução no peso, consequentemente na tensão do tecido que estiver ao redor do implante (Araújo *et al.*, 2016).

4.1.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva

A Tabela 3 e a Figura 19 apresentam os dados de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), que fornece uma análise semi-quantitativa dos elementos que compõem a liga.

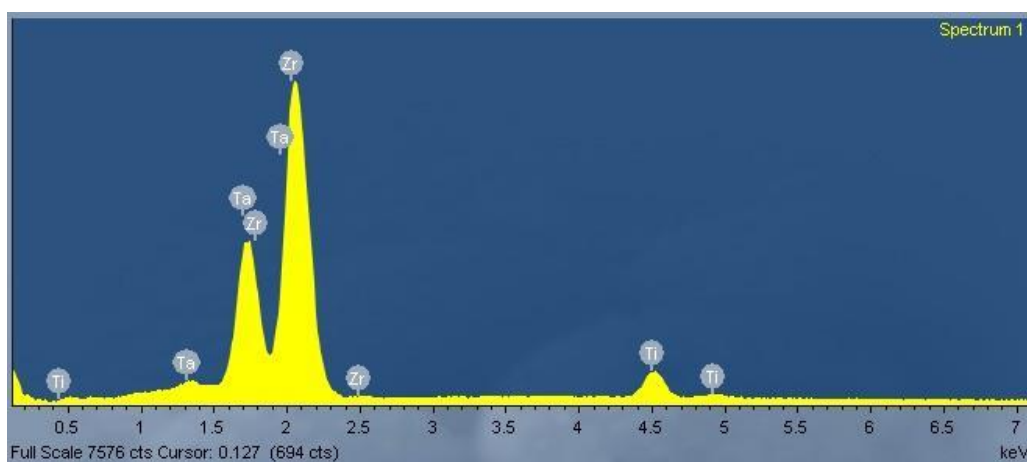


Figura 19: Resultados de espectroscopia por energia dispersiva para a amostra da liga Zr-25Ta-5Ti.

Tabela 3: Resultado da análise semi-quantitativa dos elementos que compõem a liga

Elemento	(%p)	(%at)
Zr	67,74	74,43
Ta	27,25	15,09
Ti	5,01	10,47

Os resultados indicaram que a fusão foi adequada, observando apenas picos referentes às energias dos elementos titânio, tântalo e zircônio. Já para os valores de composição química, a concentração detectada dos elementos presentes na liga, estão próximos dos valores nominais propostos. Ao analisar os dados obtidos, pode-se concluir que a estequiometria proposta foi respeitada, o que sugere uma boa fusão e manutenção dos elementos presentes na liga.

Na Figura 20 tem-se os resultados das imagens do mapeamento realizado via EDS, onde o elemento titânio está representado por pontos com a cor vermelha, o zircônio com pontos na cor azul e o tântalo com pontos na cor verde. Pode-se observar que não há a aglomeração ou segregação dos elementos que compõem a liga, principalmente do tântalo que possui o maior ponto de fusão. Conclui-se que a distribuição dos elementos é homogênea, indicando um resultado positivo para a fusão da liga.

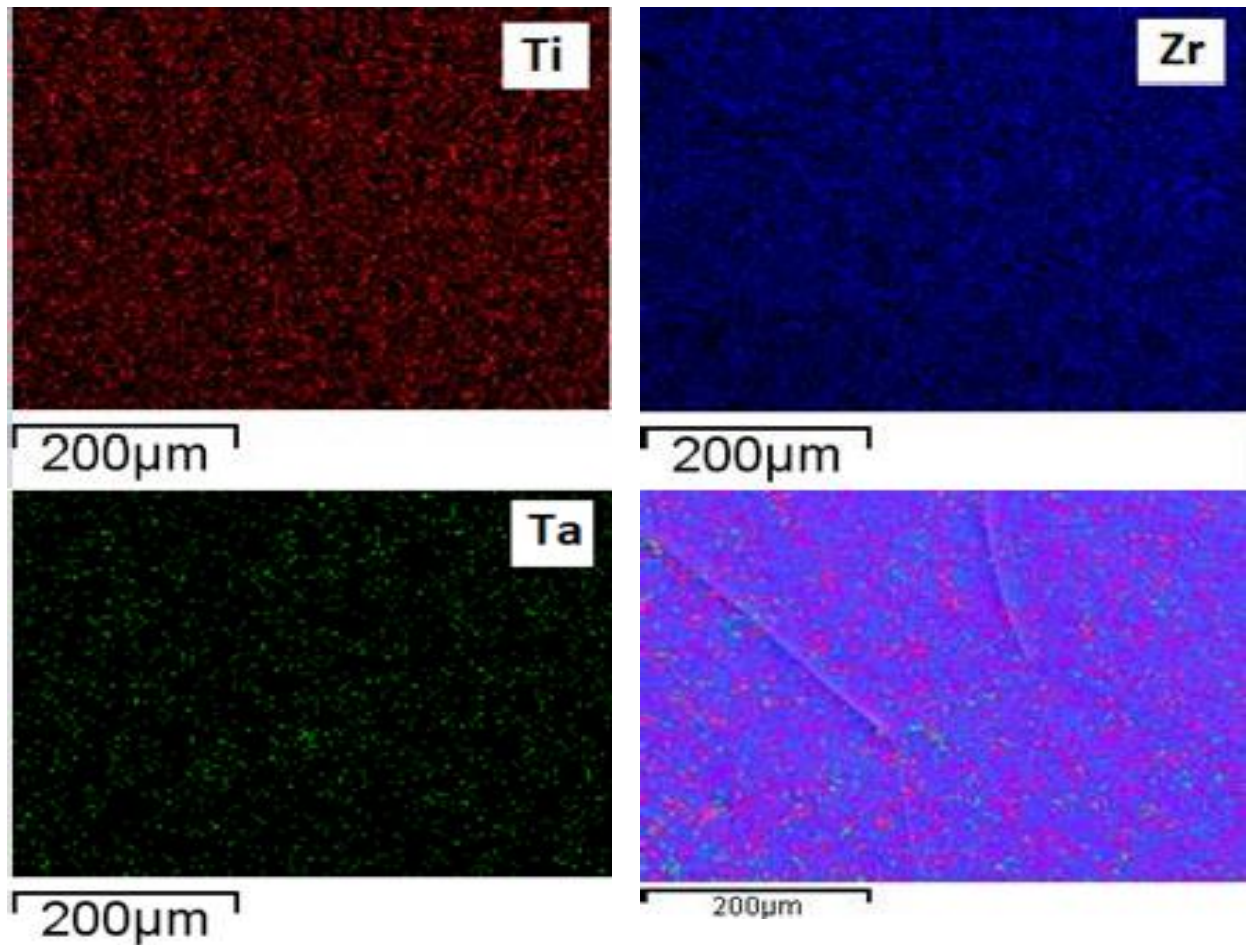


Figura 20: Resultados do mapeamento por EDS dos elementos químicos para a amostra da Zr-25Ta-5Ti, após a fusão.

4.2 Caracterização Estrutural e Microestrutural

4.2.1 Difração de Raios X

Na Figura 21, tem-se os difratogramas de raios X obtidos para a amostra da liga. Analisando o difratograma do Zr-CP é possível observar somente picos característicos de fase alfa, com estrutura cristalina hexagonal compacta (Kuroda, De Freitas Quadros, *et al.*, 2020).

Já no difratograma do lingote Zr-25Ta-5Ti após a fusão, observa-se picos característicos da fase beta, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e alguns picos da fase ômega. A fase cristalina cúbica de corpo centrado é a fase do zircônio estável em temperaturas elevadas e o tântalo é um material beta estabilizador, ou seja,

contribuiu para a precipitação da fase beta em baixas temperaturas, diminuindo a temperatura de transformação alotrópica do zircônio e titânio (Kuroda *et al.*, 2021). A presença de picos das fases ômega pode indicar que a liga Zr-25Ta-5Ti possui alto valor de dureza, pois a fase ômega tem como característica endurecer e fragilizar ligas de titânio e zircônio (Du *et al.*, 2020).

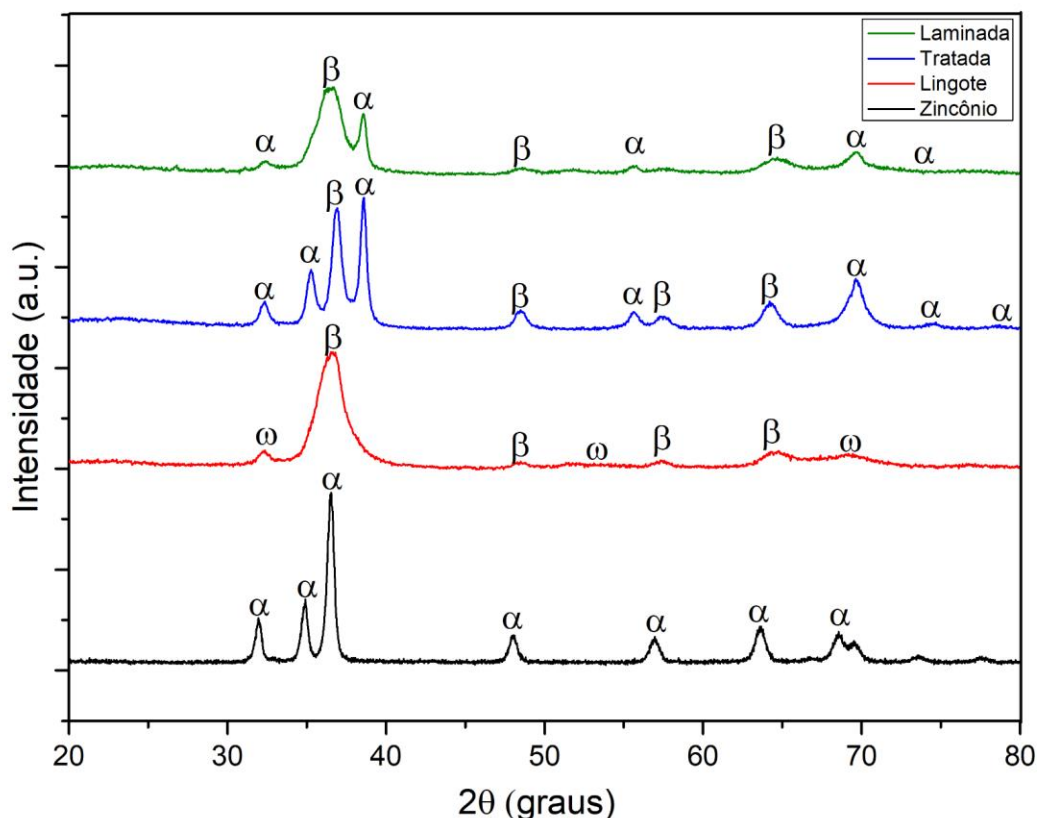


Figura 21: Difratomogramas de Raios X, para as amostras da liga Zr-25Ta-5Ti, em todas as condições estudadas neste trabalho, comparado com o Zr-CP.

No difratograma da liga Zr-25Ta-5Ti tratada, pode-se observar a presença de fase beta e alfa. Com o tratamento térmico houve a manutenção da fase beta, já a fase ômega foi suprimida com o tratamento e assim a aparição da fase alfa, justificando assim a diminuição da dureza da liga (Du *et al.*, 2020).

Finalmente ao analisar o difratograma da liga Zr-25Ta-5Ti LAMINADA observa-se a manutenção das fases alfa e beta, com uma quantidade menor de picos beta, quando comparada a liga Zr-25Ta-5Ti tratada.

4.2.2 Microscopia Óptica

A Figura 22 mostra as micrografias da amostra da liga Zr-25Ta-5Ti, após a fusão. Analisando as micrografias, podemos observar a presença de contorno de grãos, mais especificamente a "fronteira de três grãos, nas duas imagens, os quais são característicos da fase β (Collings, 1989).

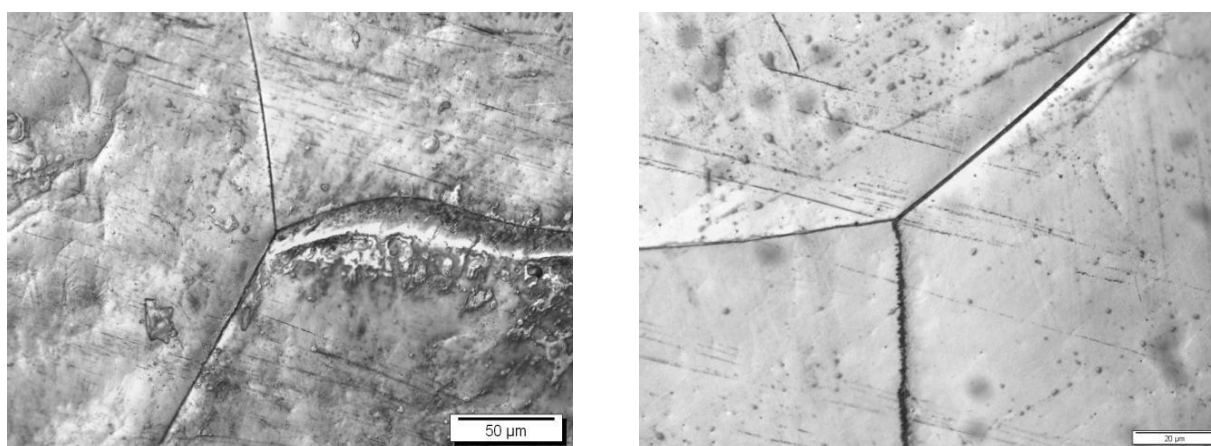


Figura 22: Micrografias ópticas para amostras da liga Zr-25Ta-5Zr, após a fusão.

A Figura 23 mostra as micrografias da amostra da liga Zr-25Ta-5Ti, após o tratamento térmico de homogeneização. Analisando a Figura 23, observa-se os mesmos contornos de grãos, mas com eles há a presença de agulhas laminares, as quais são caracterizadas pela presença de fase α (Collings, 1989), corroborando os resultados obtidos por difração de raios X.

Em função da baixa ampliação, não é possível se observar informações com relação à presença da fase ômega. Para tanto, será necessário realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (Collings, 1989).

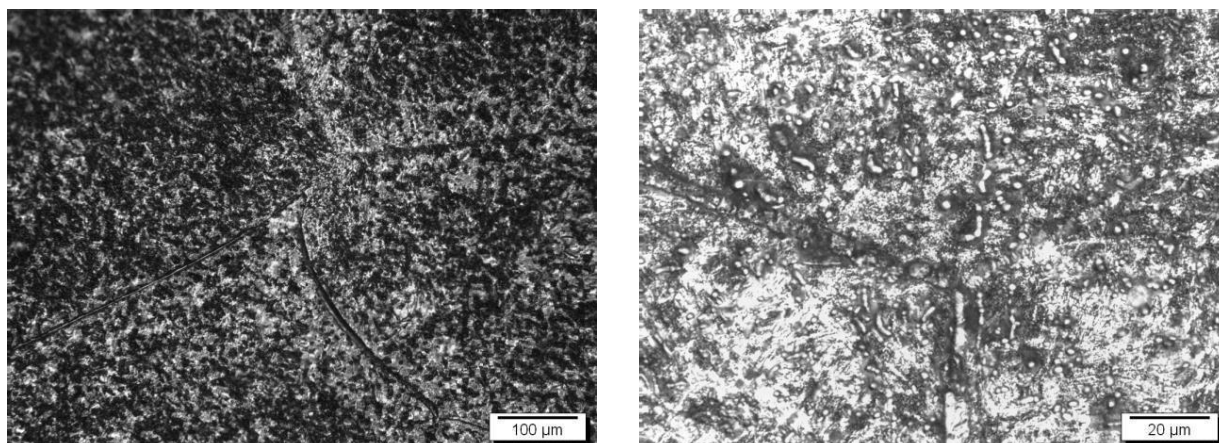


Figura 23: Micrografias ópticas para amostras da liga Zr-25Ta-5Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 24 e 25 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para amostras da liga Zr-25Ta-5Ti, após a fusão e após o tratamento térmico de homogeneização, respectivamente.

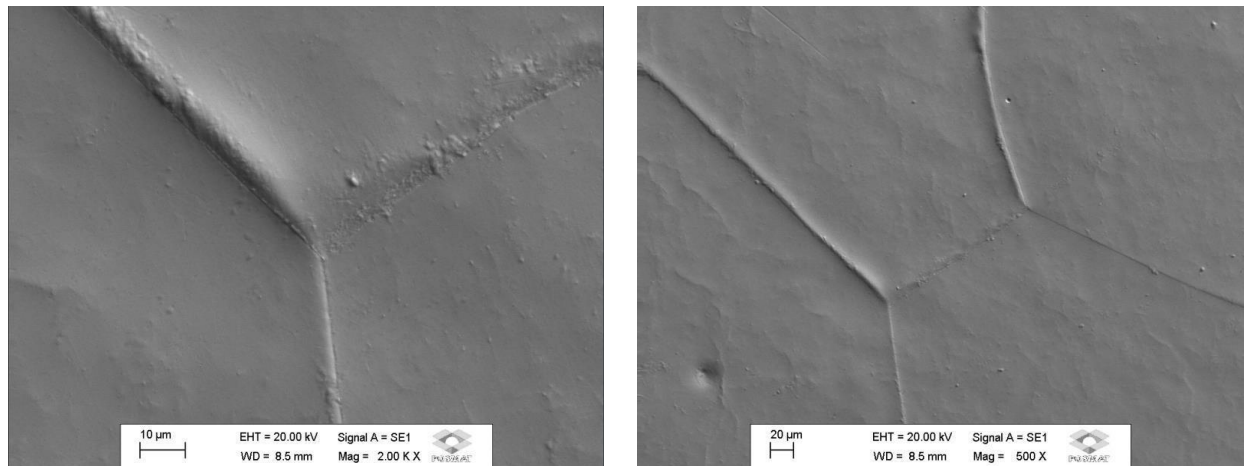


Figura 24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para amostras da liga Zr-25Ta-5Zr, após a fusão.

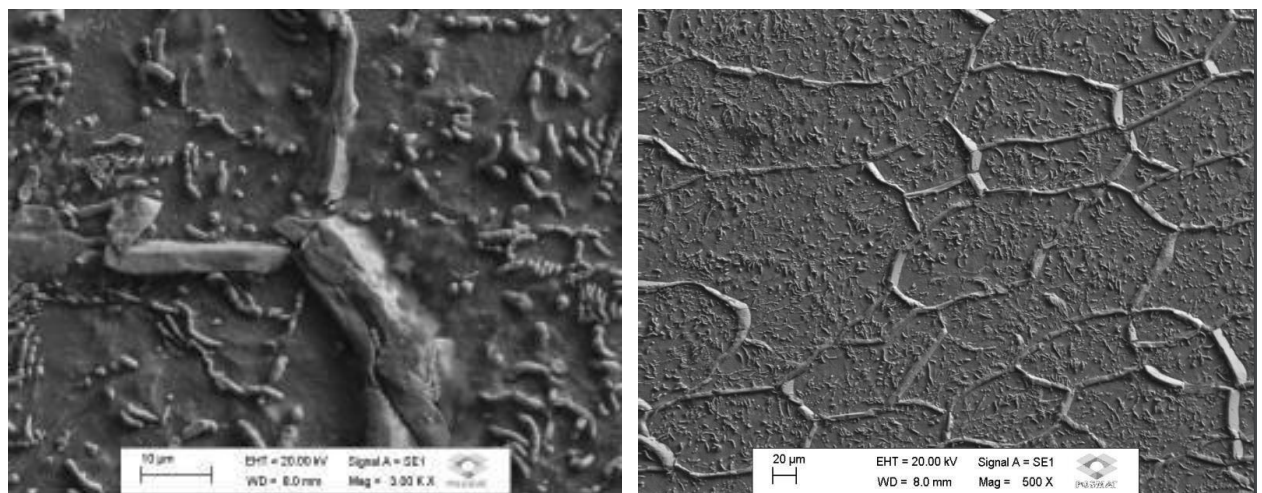


Figura 24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para amostras da liga Zr-25Ta-5Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

Analisando a Figura 24, pode-se observar uma morfologia composta por contornos de grãos, característicos da fase β , na amostra após a fusão, onde é possível identificar as fronteiras de três grãos, e na segunda, as fronteiras de quatro grãos (Collings, 1989).

Da análise da microestrutura da liga Zr-25Ta-5Ti tratada termicamente, Figura 25, pode-se observar que há grãos, porém, também é possível observar alguns precipitados, formando pequenos aglomerados de material (Collings, 1989).

Da mesma maneira, em função da baixa ampliação, não é possível se observar informações com relação à presença da fase ômega. Para tanto, será necessário realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (Collings, 1989).

4.3 Caracterização Mecânica

4.3.1 Dureza

A Figura 26 mostra os resultados obtidos nas medidas de microdureza Vickers, para as amostras da liga Zr-25Ta-5Ti, após a fusão, após tratamento térmico de homogeneização e após a laminação à quente, comparadas ao Zr-CP.

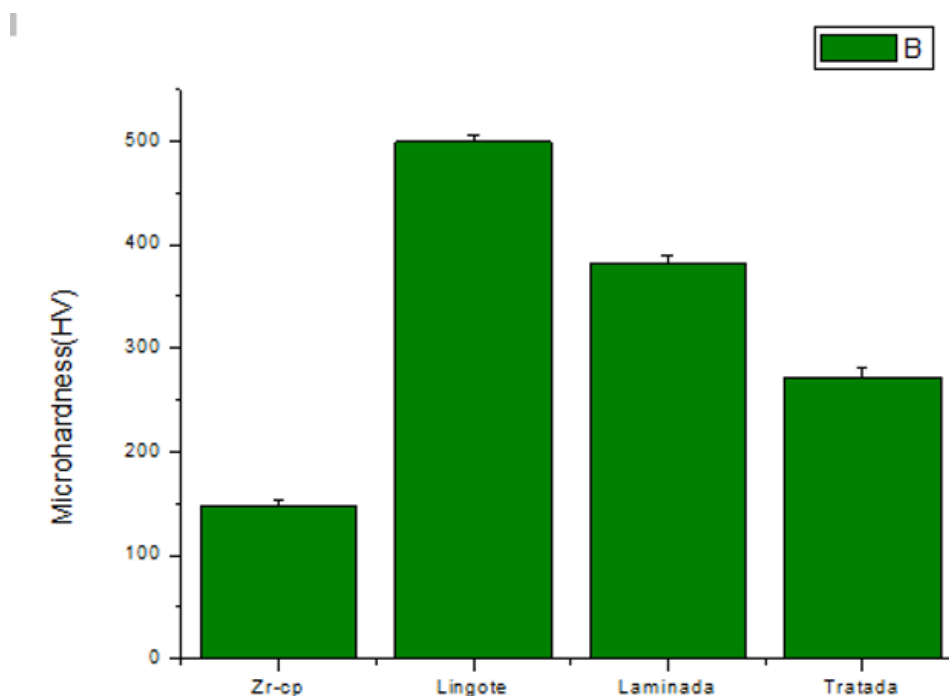


Figura 26: Resultados do teste de dureza para as amostras da liga Zr-25Ta-5Ti em todas as condições estudadas neste trabalho, comparado ao Zr-CP.

Os resultados de microdureza Vickers mostram que a liga após a fusão possui um valor de dureza de aproximadamente 500 HV, valor superior comparado com o elemento Zr-CP (150 HV). De acordo com Gabriel e colaboradores (Gabriel *et al.*,

2008), ligas que apresentam fase ω em sua microestrutura tendem a ter microdureza maior se comparado com ligas que apresentam outras fases. Em ligas a base de Ti, a dureza da fase $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. Kuroda e colaboradores (Kuroda, De Freitas Quadros, *et al.*, 2020) que conforme a quantidade de zircônio aumenta na liga Ti-25Ta-%Zr, o valor da microdureza também aumenta. Este valor muito alto obtido na liga após a fusão, a inviabiliza para ser utilizada como ligas biomédicas, pois alta dureza dificulta o forjamento mecânico para a produção de parafusos ou lâminas para a aplicação ortopédica e odontológica (Lee *et al.*, 2021). O valor da dureza pode ser reduzido com tratamentos térmicos e laminação, tornando a dureza da liga mais satisfatória para aplicações biológicas.

4.3.2 Módulo de Elasticidade

Na Figura 27 é apresentado um gráfico comparativo dos módulos de elasticidade da liga Zr-25Ta-5Ti, medidos após a laminação e após o tratamento térmico de alívio de tensões. É possível observar que o valor do módulo para a liga tratada está muito alto quando se visa uso para biomateriais, porém após laminação é possível observar diminuição do valor, fazendo com que a liga seja promissora para uso como biomaterial, principalmente quando comparada com o Zr-CP. Este aumento, provavelmente está associado com a presença da fase ômega (Kuroda *et al.*, 2021).

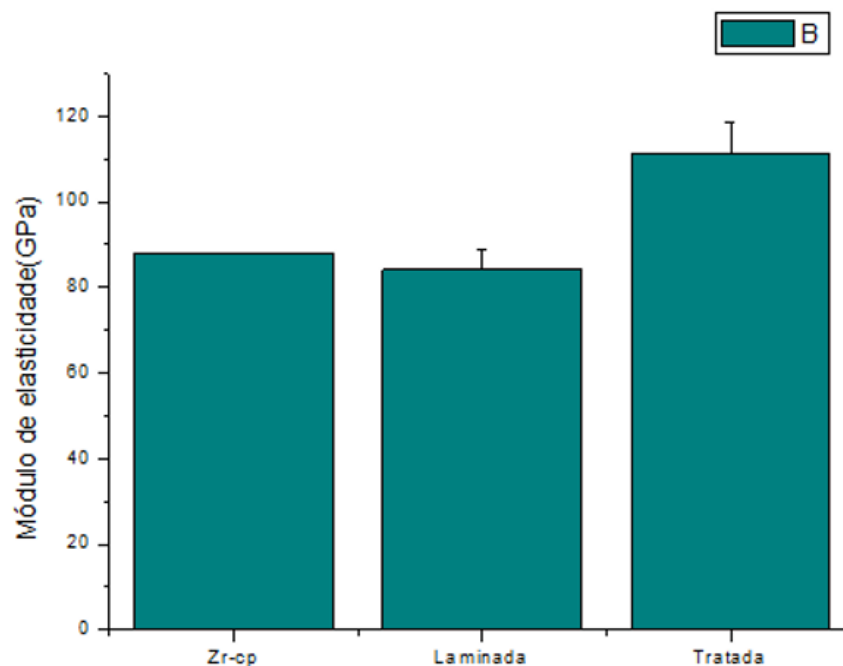


Figura 27: Módulo de elasticidade para as amostras da liga Zr-25Ta-5Ti após a laminação e após o tratamento térmico de alívio de tensões, comparado ao Zr-CP.

4.4 Caracterização Biológica

A Figura 28 mostra o resultado do teste de viabilidade celular para a amostra da liga Zr-25Ta-5Ti, após a fusão e a Figura 29 mostra o resultado do teste de adesão celular para a amostra da liga Zr-25Ta-5Ti, na mesma condição, comparados com o controle negativo para citotoxicidades, no caso a placa de cultura.

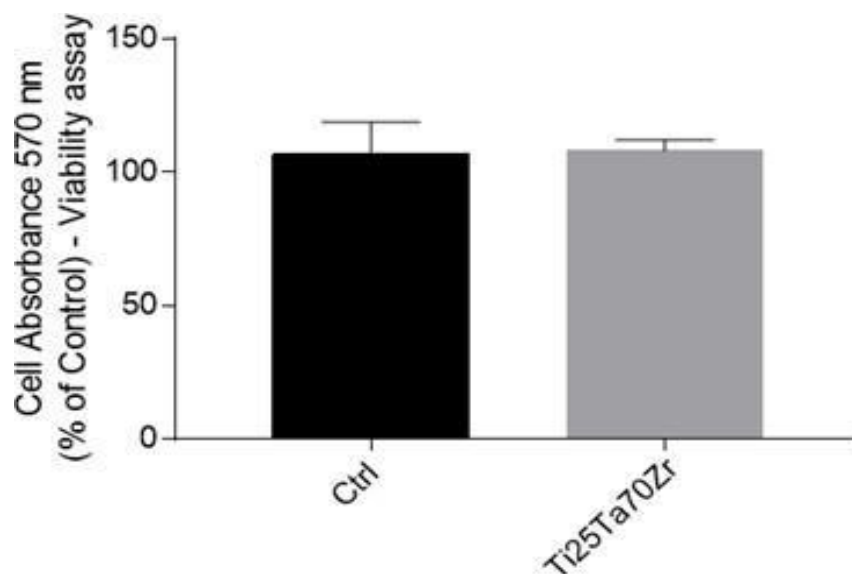


Figura 28: Resultados do ensaio de Viabilidade Celular para a amostra da liga Zr-25Ta- 5Ti, após a fusão.

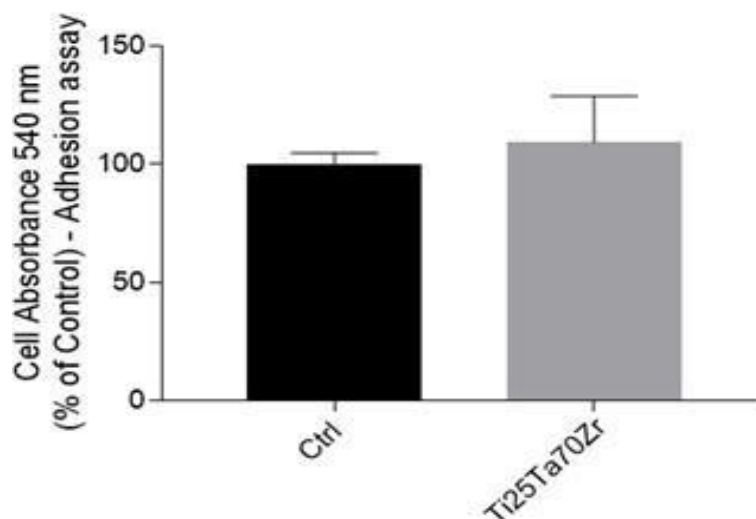


Figura 29: Resultados do ensaio de Adesão Celular para a amostra da liga Zr-25Ta- 5Ti, após a fusão.

Tanto o ensaio de viabilidade quanto o ensaio de adesão celular determinarão a sobrevivência celular, e os resultados devem ser observados em conjunto para verificar se determinada liga apresenta ou não citotoxicidade (Ou *et al.*, 2021).

Nos testes para determinar a citotoxicidade da liga, pode-se observar que em nenhum dos testes o material apresentou ação citotóxica quando em contato com o meio de cultura. Segundo a norma ISO10993-5 (Iso, 2009), é necessário uma diferença percentual de absorbância celular superior a 70% em relação ao grupo controle, para que o material seja considerado citotóxico. Assim, é possível observar que no teste de viabilidade e no teste de adesão, os resultados ficaram acima do grupo controle, mostrando efeito não citotóxico. Assim, a liga apresentou potencial primário para ser utilizada como biomaterial (Santos *et al.*, 2008).

5. Conclusões

A partir da análise desse trabalho pode-se concluir que a fusão foi bem-sucedida, pela uniformidade da cor prata da liga, a mesma apresenta baixo teor de impurezas.

Os resultados de composição química (EDS e densidade) mostraram que a liga produzida possui ótima qualidade e estequiometria.

A liga produzida mostra uma predominância de fase beta, com a coexistência de fase ômega. As micrografias mostram estruturas de grãos equiaxiais, os quais são característicos da fase beta β . Após tratamento térmico e laminação observa-se que a fase ômega foi suprimida e assim houve a aparição da fase alfa, assim observa-se a presença de fase beta e alfa. As micrografias além de mostrarem estruturas de grãos equiaxiais, os quais são característicos da fase beta β , mostraram também a estrutura de agulhas laminares, as quais são características da fase alfa.

O valor de microdureza da liga bruta está muito acima do valor do Ti-cp, o que impossibilita o uso do material para aplicação biomédica, devido à dificuldade de forjamento. Contudo, após o tratamento térmico, o valor de dureza diminuiu, o que viabiliza o uso da liga para biomateriais, e motiva novas análises dessa liga.

A liga tratada termicamente apresentou resultado de módulo de elasticidade alto para aplicações biomédicas, entretanto observa-se um valor menor e mais promissor para esse tipo de aplicação na liga após laminação, se aproximando consideravelmente do valor de módulo do Zr cp.

Em termos biológicos, a liga apresentou potencial para ser utilizada como biomaterial, levando em consideração o teste *in vitro* que fornece resultados preliminares sobre biocompatibilidade.

6. Referências

ARAÚJO, R. O. D.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 940--945, aug 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.869.940> >.

ASTM. **E1876-01 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. E1876-01 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. Philadelphia (USA): ASTM International. E1876-01 2002.

_____. **E92-82 - Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. E92-82 - Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International. E92-82 2003.

_____. **F67-13 - Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)**. F67-13 - Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). West Conshohocken: ASTM International. F67-13 2013.

CHEN, Y.-Y. et al. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, n. Supplement 2, p. s824- s828, 2006. ISSN 1003-6326. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B82XX-4KHCTPC-2V/2/d9d55082cd32c49d1cd02bc7ce377103> >.

COLLINGS, E. W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. Ohio: ASM International, 1989.

CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of Ti-Zr-Mo Alloys for Biomedical Applications. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 75--80, may 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.922.75> >.

CORREA, D. R. N. et al. Effect of Heat Treatment in the Structure and Microstructure of Ti-15Zr-XMo Alloys. **Defect and Diffusion Forum**, v. 365, p. 305-310, 2015.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. 2nd Edition. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 978-0-87170-686-7.

DONALDSON, L. Bio-inspired structures help provide bone replacement materials. **Materials Today**, v. 35, p. 2-3, 2020/05/01/ 2020. ISSN 1369-7021. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702120300924> >.

DU, P. J. et al. Omega transition accompanied by mechanically-induced twinned martensite. **Materials Research Express**, v. 7, n. 10, p. 106530, 2020/10/30 2020. ISSN 2053-1591. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/abc375> >.

GABRIEL, S. B.; NUNES, C. A.; SOARES, G. D. A. Production, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of As-Cast Ti-10Mo-xNb Alloys. **Artificial**

Organs, v. 32, n. 4, p. 299-304, 2008. ISSN 0160-564X. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1525-1594.2008.00546.x> >.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009. ISSN 0079-6425. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TX1-4V47C93-1/2/8a7ac634c79162a0bdcc5b67533bdc95> >.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física - Mecânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2016. ISBN 9788521613039. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=APNRtwAACAAJ> >.

HO, W.-F. et al. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti–Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 185-189, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808004830> >.

HSU, H.-C. et al. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 279-283, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWY-4X3DMV8-J/2/6535aaca93ea47d1957ccf96f3c5ccab> >.

HUISKES, R.; WEINANS, H.; RIETBERG, B. V. The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 274, p. 124-134, 1992.

ISO. **10993-5 - Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity**. 10993-5 - Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. Geneva: International Organization for Standardization 2009.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 844-862, 2019/09/01/ 2019. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118338232> >.

KOLLI, R.; DEVARAJ, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. **Metals**, v. 8, n. 7, p. 506, 2018. ISSN 2075-4701. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/7/506> >.

KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation, microstructural characterization, and selected mechanical properties of Ti-20Zr-2.5Mo and Ti-20Zr-7.5Mo used as biomaterial. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 946-951, 2016 2016. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84988446588&partnerID=MN8TOARS> >.

KURODA, P. A. B. et al. Preparation, structural, microstructural, mechanical, and cytotoxic characterization of Ti-15Nb alloy for biomedical applications. **Artificial Organs**, v. 44, n. 8, p. 811-817, 2020. ISSN 0160-564X. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/aor.13624> >.

KURODA, P. A. B. et al. Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 31, n. 2, p. 19, 2020/01/21 2020. ISSN 1573-4838. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6350-7> >.

KURODA, P. A. B. et al. Effect of Titanium Addition on the Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of As-Cast Zr-25Ta-xTi Alloys. **Metals**, v. 11, n. 10, p. 1507, 2021. ISSN 2075-4701. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2075-4701/11/10/1507> >.

KURODA, P. A. B. et al. Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys. **Materials**, v. 12, n. 19, p. 3210, 2019. ISSN 1996-1944. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/19/3210> >.

LEE, S. W. et al. Alloy design of metastable $\alpha+\beta$ titanium alloy with high elastic admissible strain. **Materials Science and Engineering: A**, v. 802, p. 140621, 2021/01/20/ 2021. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509320316841> >.

LEVINE, B. R. et al. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. **Biomaterials**, v. 27, n. 27, p. 4671-4681, 9// 2006. ISSN 0142-9612. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014296120600439X> >.

LIDE, D. **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 85th. Boca Raton, USA: CRC Press, 2004. 2712 ISBN 9780849304859. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=WDI8hA006AC> >.

MARKETS, M. A. **Biomaterials Market - Global Forecast to 2025**. Northbrook, USA, p.47. 2020

NASSER, S. Tantalum. In: NARAYAN, R. J. (Ed.). **Materials for Medical Devices**: ASM International, v.23, 2012. cap. 22, p.278–280. ISBN 978-1-62708-198-6.

OU, P. et al. Cytocompatibility of Ti-xZr alloys as dental implant materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 32, n. 5, p. 50, 2021/04/23 2021. ISSN 1573-4838. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06522-w> >.

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3rd. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-37879-4.

PRASAD, K. et al. Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 884, 2017. ISSN 1996-1944. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/884> >.

QUADROS, F. D. F. et al. Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4108-4114, 2019/09/01/ 2019. ISSN 2238-7854. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S223878541930777X> >.

SANTOS, D. R. et al. Isochronal sintering of the blended elemental Ti-35Nb alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 472, n. 1-2, p. 193-197, 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXD-4NC38X7-B/2/c50eb65aee02fea4179869659aafa203> >.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6a. Pearson Universidades, 2008. 576 ISBN 9788576051602. Disponível em: <

<http://books.google.com.br/books?id=RJzCPgAACAAJ> >.

SHI, R. et al. α phase growth and branching in titanium alloys. **Philosophical Magazine**, v. 102, n. 5, p. 389-412, 2022/03/04 2022. ISSN 1478-6435. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/14786435.2021.1998693> >.

STRAUMAL, B. B. et al. β -Ti-Based Alloys for Medical Applications. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 62, n. 1, p. 54-63, 2021/01/01 2021. ISSN 1934-970X. Disponível em: < <https://doi.org/10.3103/S1067821221010156> >.

WANG, W.; POH, C. K. Titanium Alloys in Orthopaedics. In: SIENIAWSKI, J. e ZIAJA, W. (Ed.). **Titanium Alloys - Advances in Properties Control**: IntechOpen, 2013. cap. 1, p.1- 20.

YUMAK, N.; ASLANTAŞ, K. A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 15360-15380, 2020/11/01/ 2020. ISSN 2238-7854. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420319475> >.