INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TÉCNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS FUNCIONAIS DO SISTEMA Ti-x(Ta-Nb-Zr) PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

NAHUEL EDUARDO MALDONADO

Foz do Iguaçu
2025

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TÉCNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS FUNCIONAIS DO SISTEMA Ti-x(Ta-Nb-Zr) PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

NAHUEL EDUARDO MALDONADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda

Foz do Iguaçu
2025

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

NAHUEL EDUARDO MALDONADO

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS FUNCIONAIS DO SISTEMA Ti-x(Ta-Nb-Zr) PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

BANCA EXAMINADORA

gov.br Documento assinado digitalmente
PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA
Data: 30/12/2025 14:26:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Orientador: Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda
UNILA

gov.br Documento assinado digitalmente
MARIANA CORREA ROSSI
Data: 30/12/2025 14:29:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Prof. Dr. Mariana Correa Rossi
UFSCar

gov.br Documento assinado digitalmente
DIEGO DAVID PINZON MORENO
Data: 02/01/2026 12:42:04-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Prof. Dr. Diego David Pinzon Moreno
UNILA

Foz do Iguaçu, 30 de dezembro de 2025.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a minha família. O amor da minha mãe, o apoio do meu irmão e a disciplina do meu pai foram tudo o que me trouxe até aqui. Fui abençoado não com uma, mas com várias famílias maravilhosas. Agradeço também a que soube me acompanhar este processo de formatura, com um café, uma saída, uma janta ou simplesmente uma *charla* quando meu coração mais precisou.

Logo, agradeço especialmente ao meu professor orientador, o Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda, não só pela constante orientação neste e outros trabalhos, mas também pela sua amizade. Desejo para ele o maior dos êxitos nesta nova etapa que estará afrontando.

Aos professores da banca pelas orientações e pela atenção durante a escuta deste trabalho. Espero que este trabalho esteja a altura das expectativas para um trabalho de conclusão de curso.

E finalmente a quem estiver acompanhando esta defesa, agradeço seu interesse e tempo para escutar ao respeito do trabalho desenvolvido ao longo destes últimos anos.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

RESUMO

Este trabalho investiga o desenvolvimento e a caracterização de novas ligas do sistema Ti-x(Ta-Nb-Zr), com x = 10, 20 e 30% em massa, visando aplicações biomédicas. As ligas de titânio do tipo β têm despertado grande interesse na área de biomateriais devido à sua elevada biocompatibilidade, resistência à corrosão e, principalmente, à possibilidade de obtenção de módulos de elasticidade reduzidos, por meio da transformação de fase, minimizando o efeito de *stress shielding* em implantes ortopédicos. Nesse contexto, a adição de elementos β-estabilizadores não tóxicos, como nióbio, tântalo e zircônio, mostra-se uma estratégia promissora para a obtenção de ligas com melhor compatibilidade mecânica. O objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente, estrutural e mecanicamente as ligas Ti-x(Ta-Nb-Zr) e promover a funcionalização superficial dessas ligas por meio de uma oxidação por plasma eletrolítico (PEO), visando melhorar suas propriedades superficiais para aplicações biomédicas. As ligas foram produzidas por fusão a arco elétrico em atmosfera controlada de argônio, com múltiplas fusões para garantir homogeneidade química. A caracterização química foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), enquanto a estrutura cristalina foi analisada por difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e o módulo de elasticidade dinâmico foi determinado pelo método de excitação por impulso. Além destes testes, após do PEO, foram medidas a dureza (Vickers), energia de superfície e molhabilidade por ângulo de contato. Os resultados indicaram que o aumento do teor de Ta, Nb e Zr favorece a estabilização da fase β, resultando em redução significativa do módulo de elasticidade, com destaque para a liga Ti-20Ta-20Nb-20Zr, que apresentou o menor valor entre as composições estudadas. O tratamento superficial por PEO promoveu a formação de camadas cerâmicas porosas compostas principalmente por óxidos de titânio e zircônio, com incorporação de cálcio e fósforo, apresentando elevada dureza, boa molhabilidade e alta energia superficial. De forma geral, os resultados demonstram que a composição Ti-20Ta-20Nb-20Zr, apresenta um elevado potencial para aplicações biomédicas, combinando baixa rigidez, estabilidade estrutural e química, além das superfícies funcionalizadas adequadas para favorecer a osseointegração.

Palavras-chave: ligas de titânio; biomateriais; módulo elástico; fase β; oxidação por plasma eletrolítico.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

RESUMEN

Este trabajo investiga el desarrollo y la caracterización de nuevas aleaciones del sistema Ti-x(Ta-Nb-Zr), con x = 10, 20 y 30% en masa, orientadas a aplicaciones biomédicas estructurales. Las aleaciones de titanio de tipo β han despertado un gran interés en el campo de los biomateriales debido a su elevada biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y, principalmente, a la posibilidad de obtener un módulo de elasticidad reducido mediante la transformación de fases, minimizando el efecto de stress shielding en implantes ortopédicos. En este contexto, la adición de elementos β-estabilizadores no tóxicos, como el niobio, el tantalio y el circonio, se presenta como una estrategia prometedora para la obtención de aleaciones con una mejor compatibilidad mecánica. El objetivo de este trabajo fue caracterizar química, estructural y mecánicamente las aleaciones Ti-x(Ta-Nb-Zr) y promover la funcionalización superficial de estas aleaciones mediante un proceso de oxidación por plasma electrolítico (PEO), con el fin de mejorar sus propiedades superficiales para aplicaciones biomédicas. Las aleaciones fueron producidas por fusión por arco eléctrico en una atmósfera controlada de argón, con múltiples fusiones para garantizar la homogeneidad química. La caracterización química se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS), mientras que la estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X (DRX) con refinamiento de Rietveld. La microestructura fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (MEB), y el módulo de elasticidad se determinó mediante el método de excitación por impulso. Además de estos ensayos, tras el tratamiento PEO se midieron la dureza (Vickers), la energía superficial y la mojabilidad mediante el análisis del ángulo de contacto. Los resultados indicaron que el aumento del contenido de Ta, Nb y Zr favorece la estabilización de la fase β, lo que conduce a una reducción significativa del módulo de elasticidad, destacándose la aleación Ti-20Ta-20Nb-20Zr por presentar el valor más bajo entre las composiciones estudiadas. El tratamiento superficial por PEO promovió la formación de capas cerámicas porosas compuestas principalmente por óxidos de titanio y circonio, con incorporación de calcio y fósforo, que presentan elevada dureza, buena mojabilidad y alta energía superficial. En términos generales, los resultados demuestran que la composición Ti-20Ta-20Nb-20Zr presenta un alto potencial para aplicaciones biomédicas, al combinar baja rigidez, estabilidad estructural y química, y superficies funcionalizadas adecuadas para favorecer la osteointegración.

Palabras clave: aleaciones de titanio; biomateriales; módulo elástico; fase β; oxidación por plasma electrolítico.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

ABSTRACT

This work investigates the development and characterization of new alloys of the Ti-x(Ta-Nb-Zr) system, with x = 10, 20, and 30 wt.%, aiming at structural biomedical applications. β-type titanium alloys have attracted considerable interest in the field of biomaterials due to their high biocompatibility, corrosion resistance, and, mainly, the possibility of achieving reduced elastic modulus through phase transformation, thereby minimizing the stress shielding effect in orthopedic implants. In this context, the addition of non-toxic β-stabilizing elements such as niobium, tantalum, and zirconium represents a promising strategy for obtaining alloys with improved mechanical compatibility. The objective of this work was to chemically, structurally, and mechanically characterize Ti-x(Ta-Nb-Zr) alloys and to promote their surface functionalization through plasma electrolytic oxidation (PEO), aiming to enhance their surface properties for biomedical applications. The alloys were produced by electric arc melting under a controlled argon atmosphere, with multiple remelts to ensure chemical homogeneity. Chemical characterization was performed by energy-dispersive spectroscopy (EDS), while the crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement. The microstructure was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), and the elastic modulus was determined using the impulse excitation method. In addition to these tests, after the PEO treatment, hardness (Vickers), surface energy, and wettability were measured by contact angle analysis. The results indicated that increasing the Ta, Nb, and Zr contents favors the stabilization of the β phase, resulting in a significant reduction in elastic modulus, with the Ti-20Ta-20Nb-20Zr alloy exhibiting the lowest value among the studied compositions. The PEO surface treatment promoted the formation of porous ceramic layers mainly composed of titanium and zirconium oxides, with calcium and phosphorus incorporation, exhibiting high hardness, good wettability, and high surface energy. Overall, the results demonstrate that the Ti-20Ta-20Nb-20Zr composition presents high potential for biomedical applications, combining low stiffness, structural and chemical stability, and suitably functionalized surfaces to promote osseointegration.

Keywords: titanium alloys; biomaterials; elastic modulus; β phase; plasma electrolytic oxidation.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 *- Distribuição heterogênea da carga num modelo de fémur interditado com 2 tipos de prótese.* *20*
Figura 2 *- Efeito de elementos de liga nas fases do titânio e suas ligas* *23*
Figura 3 *- Esquema do tratamento PEO* *26*
Figura 4 *- Lingotes sintetizados. Da esquerda a direita: TTZN10 (a), TTZN20 (b) e TTZN30 (c).* *28*
Figura 5 *- Mapeamento químico de Ti, Ta, Zr e Nb para as ligas TTZN10, TTZN20 e TTZN30.* *34*
Figura 6 *- Diagrama Bo-Md* *35*
Figura 7 *- Relação linhas de transformação com a adição de elementos de liga* *37*
Figura 8 *- Picos da difração de raios X das três amostras.* *38*
Figura 9 *- Refinamento Rietveld para as três amostras* *39*
Figura 10 *- MEV das amostras em diferentes ampliações.* *41*
Figura 11 *- Modulo de elasticidade das amostras e referências* *42*
Figura 12 *- Resultados do EDS das superfícies oxidadas* *43*
Figura 13 *– Variação da composição química das superfícies oxidadas para cada amostra* *45*
Figura 14 *- DRX das amostras após o revestimento e MEV da secção transversal* *46*
Figura 15 *- Porosidade por porcentagem de área.* *47*
Figura 16 *- Espessura do tratamento superficial para cada amostra* *48*
Figura 17 *- Comparação da dureza Vickers das amostras naturais e revestidas* *49*
Figura 18 *- Ângulo de contato para a água e glicerol* *50*
Figura 19 *- Energia livre de superfície para cada amostra* *50*

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

1.1. OBJETIVO GERAL 15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 17

2.1. TITÂNIO 17
2.1.1. Propriedades e biocompatibilidade do titânio 17
2.1.2. Problema do módulo elástico em implantes metálicos 19
2.2. FASES CRISTALINAS DO TITÂNIO 21
2.2.1. Fases martensíticas 22
2.2.2. Elementos β estabilizadores nas ligas TTZN 23
2.2.3. O papel do Zr nas ligas TTZN 23
2.2.4. Teoria do equivalente de molibdênio (Mo_{eq}) 24
2.2.5. Teoria do orbital molecular (Bo–Md) 24
2.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS 25
2.3.1. Correlação entre estrutura cristalina e módulo elástico 25
2.4. TRATAMENTO SUPERFICIAL DE LIGAS DE TITÂNIO 26

3. MATERIAIS E MÉTODOS 28

3.1. SÍNTESE DAS LIGAS Ti-x(Ta-Nb-Zr) 28
3.2. OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO) 28
3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 28
3.3.1. Análise por EDS e mapeamento químico 28
3.3.2. Análise de molhabilidade e energia de superfície 29
3.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 29
Difração de raios X (DRX) 29
3.4.1 29
3.4.2. Refinamento de Rietveld e estimações 29
3.4.3. Cálculo do equivalente de molibdênio (Mo_{eq}) 30
3.4.4. Simulações termodinâmicas (Thermo-Calc) 30
3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 30
3.5.1. Preparação metalográfica e ataque químico 30
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 31
3.5.3. Estimação da porosidade 31
3.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 31
3.6.1. Módulo de elasticidade 31
3.6.2. Dureza (HV) 32

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 33

4.1. ANÁLISE QUÍMICA E DE HOMOGENEIDADE DAS LIGAS 33
4.2. FASES CRISTALINAS E PARÂMETROS TEÓRICOS 34
4.2.1. Cálculo da equivalência de molibdênio 34
4.2.2. Interpretação pelo diagrama Bo–Md 35
4.2.3. Transformações de fases 36
4.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL 37
4.3.1. Difração de raios X 37
4.3.2. Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede 38
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura 40
4.4. ANÁLISE MECÂNICA 41
4.4.1. Variação do módulo elástico com a composição 42

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

4.5. ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES TRATADAS POR PEO 43
4.5.1. Formação e composição das camadas de óxidos 43
4.5.2. Propriedades de dureza, molhabilidade e energia superficial 48

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 52

5.1.1. Principais conclusões do estudo 52
5.1.2. Sugestões para futuros trabalhos acadêmicos 53

6. REFERÊNCIAS 55

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais metálicos representam uma classe fundamental de materiais empregados em aplicações ortopédicas e odontológicas, onde a combinação de propriedades mecânicas mais eficientes com biocompatibilidade é essencial para o sucesso clínico de dispositivos implantáveis de longa duração. Entre os materiais metálicos disponíveis, as ligas de titânio destacam-se pela sua capacidade única de combinar resistência mecânica elevada, módulo de elasticidade reduzido em comparação com aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), excelente resistência à corrosão em fluídos corpóreos e biocompatibilidade inerente. Atualmente, os implantes biomédicos metálicos são utilizados predominantemente em aplicações de carga, incluindo substituições totais de articulações (quadril e joelho), fixação óssea e implantes dentários, onde o titânio e suas ligas representam aproximadamente 45% da produção global de implantes (ASHISH *et al.*, 2024). A preferência por ligas de titânio em relação a outros materiais metálicos tradicionais como aço inoxidável 316L e as ligas de cobalto-cromo, fundamenta-se em características estruturais e propriedades físico-químicas que as tornam particularmente adequadas para interfaceamento com tecido ósseo vivo (SARRAF et al., 2022; WU et al., 2025).

O titânio apresenta uma estrutura cristalina alotrópica, transformando-se da fase hexagonal compacta (HCP) de baixa temperatura, designada como fase α, para uma estrutura cúbica de corpo centrado (BCC) de alta temperatura, denominada fase β, em aproximadamente 882°C. Esta transformação alotrópica é fundamental na metalurgia do titânio, permitindo o desenvolvimento de ligas com uma vasta gama de estruturas cristalinas (α, β, α+β) que podem ser otimizadas conforme as exigências da aplicação biomédica.

A adição de elementos de liga ao titânio modula a temperatura de transição de fase α→β e a estabilidade relativa das fases, classificando-se os elementos estabilizadores em duas categorias principais: estabilizadores de fase β isomorfos como vanádio, nióbio, molibdênio e tântalo, com solubilidade limitada na fase α e estabilizadores de fase β eutectóides como ferro, manganês, cromo, níquel, cobre e silício, com solubilidade em ambas as fases α e β (BALTATU *et al.*, 2021).

Para aplicações de implantes de longa duração, as ligas de titânio tipo β metaestável apresentam vantagens significativas em relação às ligas convencionais, particularmente devido ao seu módulo de elasticidade reduzido. O módulo elástico da fase β apresenta valores substancialmente menores comparados à fase α, aproximando-se mais das propriedades mecânicas do osso cortical humano. Essa compatibilidade de módulo

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

elástico minimiza o efeito de *stress shielding*, fenômeno onde o implante assume a maior parte da carga mecânica em relação com o osso, resultando em atrofia óssea, perda de integridade óssea adjacente ao implante e soltura asséptica de longo prazo (NADAMMAL *et al.*, 2022; QUADROS *et al.*, 2024),

A investigação contemporânea em biomateriais tem se direcionado para o desenvolvimento de ligas de titânio que incorporam elementos não-tóxicos biocompatíveis com capacidade de estabilizar a fase β em temperatura ambiente. Entre os elementos mais promissores identificam-se o nióbio (Nb), zircônio (Zr) e tântalo (Ta), todos reconhecidos por sua excelente biocompatibilidade e capacidade de reduzir significativamente o módulo de elasticidade do material por meio da estabilização da fase β (KURODA et al., 2020; MARTINS JUNIOR et al., 2024; MATULA et al., 2023; NADAMMAL et al., 2022; QUADROS et al., 2024).

Ligas quaternárias e quinarias de titânio com composições como Ti-Ta-Zr-Nb (TTZN) e variantes com silício adicional (Ti-Mo-Zr-Ta-Si) demonstram propriedades mecânicas notavelmente melhoradas. A adição de silício em concentrações controladas (0.5-1.0% em peso) atua como estabilizador de fase β adicional, aumentando a dureza e o módulo de elasticidade de forma controlada, enquanto mantém a biocompatibilidade. Em investigações recentes que analisou a adição de Si na liga Ti-15Mo-7Zr-15Ta-Si, observou-se que o módulo de elasticidade aumenta progressivamente com a concentração de Si: de 23,17 GPa para Ti-15Mo-7Zr-15Ta até 71,13 GPa para Ti-15Mo-7Zr-15Ta-1Si (BALTATU *et al.*, 2021). A incorporação de Si visa ajustar finamente a estabilidade da fase β e as propriedades mecânicas com baixos teores de adição, reduzindo a dependência de elementos mais custosos como Ta e Mo, mantendo a biocompatibilidade e evitando elementos potencialmente tóxicos, como Al, V e Cr.

Este intervalo de propriedades permite a otimização estrutural para aplicações específicas de implantes. Paralelamente, ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade como Ti-35Nb-7Zr-5Ta ("TNZT") manufaturadas via técnicas de fusão seletiva à laser (SLM) demonstram densidades de até 99.5% da densidade teórica, com módulo de elasticidade na faixa de 75-85 GPa, ductilidade superior a 25% e resistência à tração máxima de aproximadamente 660 MPa. Essas propriedades mecânicas, combinadas com resistência à corrosão elevada em solução fisiológica simulada e excelente biocompatibilidade demonstrada por testes de proliferação de osteoblastos, posicionam estas ligas como candidatas promissoras para implantes ortopédicos personalizados (NADAMMAL *et al.*, 2022).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

A caracterização microestrutural de ligas de titânio para aplicações biomédicas é crucial para compreender a relação entre composição, processamento e propriedades. Para isso é necessário valer-se de técnicas de análise como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mas também de ferramentas preditivas como a equivalência de molibdênio e a teoria do orbital molecular. Investigações utilizando técnicas de nanoindentação têm permitido determinar o módulo de elasticidade local e dureza em escala micrométrica, revelando variações nas propriedades em diferentes regiões microestruturais (BALTATU *et al.*, 2021).

A resistência à corrosão em ambientes fisiológicos constitui um parâmetro crítico para o sucesso de implantes metálicos de longa duração. As ligas de titânio desenvolvem espontaneamente uma camada de óxido passiva (TiO_2) de 3-10 nanômetros na sua superfície quando expostas a soluções fisiológicas, oferecendo proteção catódica e prevenindo a dissolução do material e a libertação de íons metálicos que podem ser citotóxicos (ASHISH *et al.*, 2024).

Investigações eletroquímicas em solução fisiológica simulada (*simulated body fluid* - SBF) demonstram que ligas de titânio como Ti-35Nb-7Zr-5Ta exibem comportamento de passivação comparável ao titânio comercialmente puro (CP-Ti), com potenciais de corrosão entre -0.25 e -0.16 V (NADAMMAL *et al.*, 2022). A biocompatibilidade destas ligas foi verificada através de ensaios de citotoxicidade *in vitro* utilizando células de osteoblastos (MC3T3-E1 e MG63), demonstrando que estas novas formulações suportam a adesão e proliferação celular de forma comparável ou superior ao titânio puro comercial. Adicionalmente, ensaios de integração óssea *in vivo* em modelos animais ("osseointegração") confirmam a formação de uma interface osso-implante robusta, com indicadores de formação óssea como a osteopontina, MMP-2 e MMP-9, evidenciando ativa participação do tecido ósseo no processo de adesão implante-osso (BALTATU *et al.*, 2021; NADAMMAL *et al.*, 2022).

Avanços recentes em tecnologias de manufatura aditiva, particularmente a fusão de pó por feixe laser (*Laser Powder Bed Fusion* ou L-PBF) e fusão seletiva à laser (SLM), possibilitam a fabricação de implantes personalizados em titânio e suas ligas com geometrias complexas e elevada densidade (superior a 99% da densidade teórica). Estas técnicas permitem otimizar características geométricas (porosidade, tamanho do poro, conectividade) para melhorar a integração óssea enquanto se reduzem riscos de inflamação. Estudos sistemáticos sobre o efeito da densidade de energia (*energy density*,

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

ED) durante L-PBF de ligas quaternárias de titânio revelam transformações microestruturais significativas, incluindo transições entre morfologias dendríticas celulares e colunares, com implicações diretas nas propriedades mecânicas finais. Valores de ED otimizados (aproximadamente 50 J/mm³) resultam em partes com máxima densidade e mínima proporção de defeitos (NADAMMAL et al., 2022).

Para processamento convencional de ligas de titânio, técnicas como *vacuum arc remelting* (VAR) em atmosfera controlada de argônio permitem obter lingotes homogêneos com composição química uniforme, requisito fundamental para a reprodutibilidade de propriedades em aplicações clínicas (BALTATU et al., 2021). Apesar dos avanços significativos, persistem desafios na otimização de ligas de titânio para implantes biomédicos. Entre os principais, citados por ASHISH et al., (2024), se destacam:

1. Balanceamento entre resistência mecânica suficiente e módulo de elasticidade reduzido para aproximação às propriedades ósseas;
2. Otimização de técnicas de processamento para redução de defeitos estruturais e contaminação por oxigênio, nitrogênio e hidrogênio;
3. Desenvolvimento de tratamentos de superfície que combinem bioatividade com propriedades antimicrobianas;
4. Investigação sistemática de propriedades de fadiga em regime de ciclagem fisiológica.

Pesquisas emergentes exploram ligas de titânio com alta entropia (*high-entropy alloys*), ligas com elementos bioativos como gálio ou silício em concentrações controladas, e modificações superficiais por meio de reações termoquímicas ou deposição de camadas nanoestruturadas que podem aprimorar uma resposta osteogênica superior e propriedades antimicrobianas inerentes (MA *et al.*, 2020).

Mesmo com as propriedades mecânicas aprimoradas, as ligas de titânio ainda precisam apresentar características superficiais favoráveis para a promoção da ossointegração, redução de processos inflamatórios e resistência à corrosão. Isso é essencial, sobretudo em aplicações como implantes ortopédicos, onde a interação entre o biomaterial e o tecido ósseo circundante determina diretamente o sucesso clínico. Nesse contexto, torna-se imprescindível que a superfície da liga seja bioativa, biocompatível e

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

apresente topografia e energia superficial adequadas, capazes de induzir adesão celular, proliferação de osteoblastos e formação de matriz óssea. Tratamentos como anodização, jateamento, deposição de hidroxiapatita, funcionalização com biomoléculas ou revestimentos cerâmicos bioativos têm sido amplamente estudados como estratégias para otimizar a resposta biológica.

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é uma técnica de anodização avançada aplicada ao titânio e suas ligas. O material, imerso em solução eletrolítica, funciona como ânodo e recebe corrente elétrica de alta tensão, formando descargas de micro-arcos sobre a superfície. Essas descargas promovem rapidamente a formação de um revestimento cerâmico espesso e aderente composto principalmente por óxido de titânio (TiO_2), podendo incorporar outros elementos provenientes da solução eletrolítica, como cálcio e fósforo. O processo resulta em superfícies com topografia porosa, química modificada e maior rugosidade, fatores que favorecem a fixação óssea e a bioatividade dos implantes de titânio, sendo uma das técnicas mais promissoras para bio-funcionalização de implantes utilizados em ortopedia e odontologia (MENDES *et al.*, 2021).

1.1. OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar três ligas inéditas do sistema Ti-Ta-Zr-Nb com baixo módulo de elasticidade por meio da adição de elementos de liga e promover a funcionalização da superfície das amostras para possível aplicação em implantes biomédicos.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar 3 lingotes por meio de fusão a arco elétrico, variando a composição em peso de elementos de liga em 10, 20 e 30%.
- Caracterizar as amostras por meio de técnicas de análises de materiais, sendo estas:
    - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS);

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

- Difração de raios X (DRX);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Tecnica de excitação por impulso (Sonelastic);

- Funcionalizar as superfície dos lingotes por meio de oxidação por plasma eletrolítico (PEO).
- Caracterizar as amostras oxidadas por meio das técnicas mencionadas anteriormente, adicionando:
  - Espessura da camada oxidada;
  - Análise da microdureza (Vickers);
  - Porosidade;
  - Molhabilidade, calculada pelo estudo do ângulo de contato.
- Determinar a viabilidade das ligas para aplicações biomédicas em função das propriedades estudadas neste trabalho.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. TITÂNIO

O titânio foi inicialmente identificado no final do século XVIII, quando William Gregor realizou experimentos com ilmenita ($FeTiO_3$) utilizando ácidos fortes. Trata-se de um metal pouco reativo à temperatura ambiente, mas que, quando submetido ao aquecimento, passa a formar compostos estáveis, duros e refratários. Diversas aplicações industriais fazem uso desse metal, desde componentes aeronáuticos, como turbinas de aviões supersônicos, até dispositivos biomédicos, como próteses dentárias, além de sistemas expostos a ambientes severos, como tubulações em água do mar, conforme discutido por Kane (1987). O emprego do titânio está associado às suas propriedades, dentre elas se destacam: alta tenacidade, elevado ponto de fusão, boa resistência à corrosão, comparável à da platina; resistência mecânica semelhante à do aço; estabilidade térmica e elevado brilho. Por esses atributos, o material é frequentemente classificado como de grande relevância estratégica (MAGALHÃES BALTAR *et al.*, 2008).

2.1.1. Propriedades e biocompatibilidade do titânio

O titânio e suas ligas apresentam propriedades que os tornam particularmente adequados para aplicações em implantes biomédicos de longa duração. A densidade relativamente baixa do titânio (4.5 g/cm³) combinada com resistência mecânica elevada resulta em uma excelente relação resistência-peso, superior à de aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo. A resistência à tração do titânio comercialmente puro (CP-Ti) varia entre 240-550 MPa dependendo do grau de pureza, enquanto ligas de titânio podem alcançar valores superiores a 900 MPa, atendendo aos requisitos mecânicos para aplicações de carga em ambiente fisiológico. O módulo de elasticidade do titânio puro (aproximadamente 105-110 GPa) é significativamente menor que o do aço inoxidável 316L (200 GPa) e ligas de cobalto-cromo (230 GPa), o que constitui uma vantagem importante para redução do fenômeno de "*stress shielding*" em implantes ósseos (ZHOU et al, 2004).

A biocompatibilidade excepcional do titânio é atribuída principalmente à formação espontânea de uma camada passiva de óxido de titânio (TiO_2) na superfície do metal quando exposto a ambientes fisiológicos. Esta camada de óxido, com espessura típica de 3-10 nanômetros, é termodinamicamente estável, quimicamente inerte e apresenta excelente aderência ao substrato metálico, proporcionando proteção efetiva contra a corrosão e prevenindo a liberação de íons metálicos para os tecidos circundantes

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

(ASHISH *et al.*, 2024). A composição e estrutura cristalina desta camada de óxido influenciam significativamente as interações entre o implante e o tecido ósseo. Estudos recentes demonstram que superfícies de titânio com camadas de óxido predominantemente compostas por anatase (fase cristalina do TiO_2) promovem maior hidrofilia superficial e aceleram processos de biomineralização, onde o osso cresce sobre sua superfície, formando uma ligação forte, especialmente quando modificado com compostos como fosfato de cálcio, imitando a formação de tecido ósseo natural. A osseointegração, definida como a conexão direta estrutural e funcional entre o osso vivo organizado e a superfície do implante, é o fenômeno biológico fundamental que determina o sucesso clínico de implantes de titânio em aplicações ortopédicas e dentárias (WANG et al., 2023).

O processo de osseointegração envolve uma cascata complexa de eventos celulares e moleculares que se iniciam após a implantação do material. Na fase inicial, proteínas plasmáticas adsorvem rapidamente à superfície do óxido de titânio, formando uma matriz que media a subsequente adesão de osteoblastos. A topografia da superfície, rugosidade e propriedades químicas da camada de óxido influenciam o padrão de adsorção proteica e, consequentemente, o comportamento celular. Superfícies de titânio com topografia micro-nano estruturada promovem a ação de marcadores osteogênicos[1] como fosfatase alcalina (ALP), osteocalcina (OCN) e Runx2 em osteoblastos, indicando uma pronta afinidade entre o implante e o osso. Estudos *in vivo* demonstram que modificações de superfície de implantes de titânio, incluindo texturização micro-nano e incorporação de elementos bioativos como estrôncio, podem melhorar significativamente a velocidade e qualidade da osseointegração, com maior formação de tecido ósseo na interface implante-osso em períodos de 45 dias pós-implantação (COSTA FILHO et al., 2024; WANG et al., 2016).

A resposta imunológica ao titânio é caracterizada predominantemente por um perfil de macrófagos tipo M2 (anti-inflamatório e pró-regenerativo), em contraste com a resposta M1 (pró-inflamatória) observada em materiais com biocompatibilidade inferior. Ensaios de biocompatibilidade *in vitro* utilizando cultivos de osteoblastos (hFOB 1.19, MG63) e células-tronco mesenquimais derivadas de medula óssea (BMSCs) demonstram consistentemente que superfícies de titânio suportam adesão celular, proliferação e diferenciação osteogênica de forma comparável ou superior a controles positivos,

[1] Substâncias específicas liberadas na corrente sanguínea durante a formação (osteogênese) ou reabsorção óssea

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

confirmando a ausência de citotoxicidade e as propriedades osteogênicas do material (BIGUETTI *et al.*, 2021).

2.1.2. Problema do módulo elástico em implantes metálicos

O fenômeno de *stress shielding* (blindagem de tensão) representa um dos desafios biomecânicos mais significativos associados ao uso de implantes metálicos em aplicações ortopédicas, resultando diretamente da incompatibilidade entre o módulo de elasticidade do material do implante e o módulo do osso cortical adjacente. Este fenômeno fundamenta-se nos princípios da Lei de Wolff, que estabelece que o tecido ósseo se adapta às cargas mecânicas às quais é submetido: o osso submetido a cargas aumentadas tende a aumentar sua densidade e resistência (remodelação óssea positiva), enquanto o osso descarregado ou insuficientemente carregado sofre reabsorção óssea progressiva (remodelação óssea negativa) (ASHISH *et al.*, 2024). Quando um implante com módulo de elasticidade muito superior ao do osso é inserido, o implante assume a maior parte da carga mecânica aplicada, resultando na redução do estímulo mecânico sobre o osso adjacente. Esta redução de esforço no osso desencadeia processos de reabsorção, levando à perda progressiva de densidade óssea, deterioração da interface osso-implante e, em casos severos, soltura asséptica do implante que pode requerer cirurgia de revisão (NADAMMAL *et al.*, 2022).

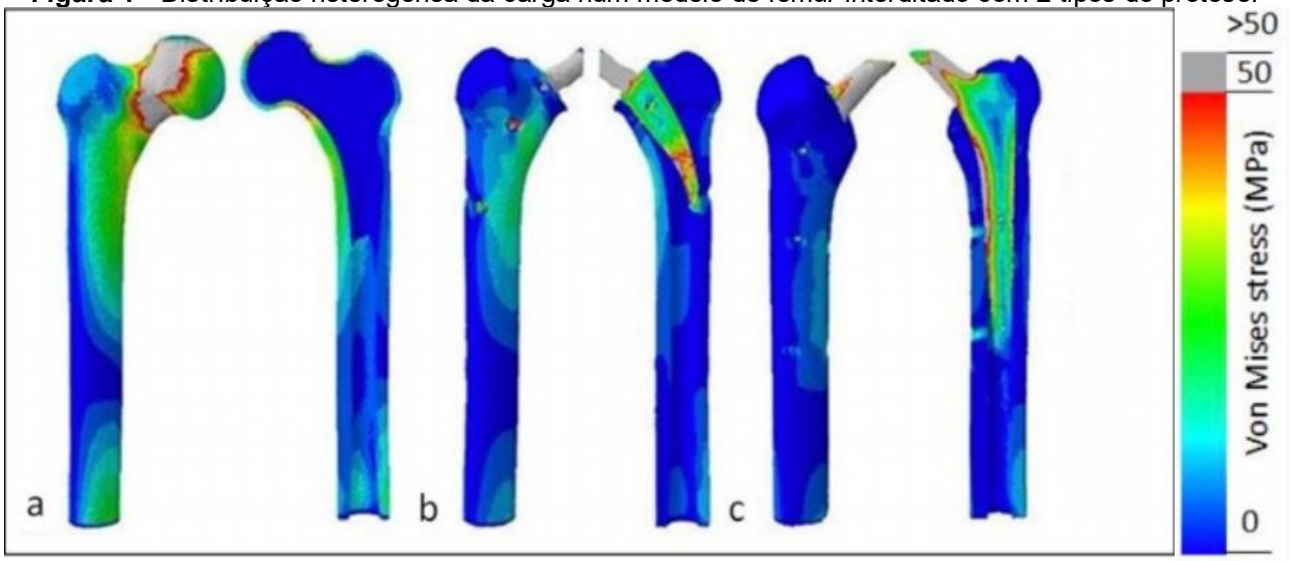
As propriedades mecânicas do tecido ósseo variam consideravelmente dependendo do tipo de osso e a direção da aplicação da carga, isto devido à natureza anisotrópica e heterogênea do tecido. O osso cortical humano apresenta módulo de elasticidade na faixa de 15-30 GPa, com variações dependendo da região anatômica, idade do paciente e presencia e orientação de defeitos como porosidade e osteomas[2] (BALTATU *et al.*, 2021). Em contraste, o osso trabecular (esponjoso) apresenta módulo de elasticidade significativamente menor, tipicamente na faixa de 0.1-5 GPa, refletindo sua estrutura porosa com alta fração de volume vazio. Materiais metálicos convencionalmente utilizados para implantes ortopédicos apresentam módulos de elasticidade substancialmente superiores aos do osso: aço inoxidável 316L (~200 GPa), ligas de cobalto-cromo (~230 GPa) e a liga de titânio comercial Ti-6Al-4V (~110-120 GPa). Esta disparidade de rigidez de 4 a 15 vezes entre o implante e o osso cortical resulta em distribuição não fisiológica de tensões mecânicas na região periimplantar. Análises por elementos finitos demonstram que a

[2] Tumores de crescimento lento no osso.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

introdução de um implante rígido em tecido ósseo resulta em concentração de tensões na interface distal do implante e redução de tensões (*stress shielding*) nas regiões ósseas proximais adjacentes ao corpo do implante, onde a carga deveria ser fisiologicamente transferida (YAN *et al.*, 2020). A **Figura 1** intenta ilustrar este fenômeno, observando-se do lado esquerdo a superfície do osso e do lado direito a seção transversal do mesmo. Na imagem se identificou como a) à distribuição da carga no fémur original (sem implante); b) a distribuição esperada para um implante menor e c) a distribuição para um implante maior. Destaca-se como a absorção da carga é ainda mais polarizada em função do comprimento do implante.

Figura 1 - Distribuição heterogênea da carga num modelo de fémur interditado com 2 tipos de prótese.



Fonte: (YAN *et al.*, 2020).

As consequências clínicas do stress shielding incluem reabsorção óssea periimplantar progressiva, perda de integridade da interface osso-implante, micromovimentos na interface que podem induzir formação de tecido fibroso em vez de tecido ósseo, e soltura asséptica tardia do implante. Estudos clínicos em artroplastia total de quadril (THA) documentam que o stress shielding proximal do fêmur é uma das principais causas de falha de implantes a longo prazo, com reabsorção óssea observada em até 20-30% dos pacientes em acompanhamento de 10 anos. A preservação do estoque ósseo é particularmente crítica em pacientes jovens que podem requerer cirurgias de revisão futuras, nas quais a perda óssea prévia compromete as opções de ancoragem e fixação de novos implantes. Modelagem computacional através de análise por elementos finitos tem sido utilizada para prever e quantificar o stress shielding, demonstrando que a redução do módulo de elasticidade do implante de 110 GPa (Ti-6Al-4V) para 75-85 GPa (ligas β de

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

titânio) pode reduzir significativamente o grau de stress shielding proximal, promovendo padrões de distribuição de tensões mais fisiológicos e preservando a densidade óssea periimplantar (NADAMMAL *et al.*, 2022).

O desenvolvimento de ligas de titânio tipo β com módulo de elasticidade reduzido representa uma estratégia promissora para mitigar o problema do *stress shielding*. Ligas quaternárias e quinárias contendo elementos estabilizadores β como Nb, Ta e Mo têm demonstrado capacidade de alcançar módulos de elasticidade na faixa de 55-85 GPa, aproximando-se significativamente das propriedades mecânicas do osso cortical. A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta manufaturada via fusão seletiva por laser (L-PBF) apresenta módulo de elasticidade de aproximadamente 75-85 GPa, ductilidade superior a 25%, e resistência à tração de ~660 MPa, combinando compatibilidade de rigidez com propriedades mecânicas adequadas para aplicações de carga. Ligas ricas em titânio do sistema Ti-Nb-Zr-Ta-Hf desenvolvidas recentemente demonstram módulos de elasticidade tão baixos quanto 61.5 GPa, mantendo resistência ao escoamento de 839 MPa e plasticidade excepcional com alongamento até fratura superior a 25%, representando um avanço significativo no desenvolvimento de materiais com compatibilidade de rigidez melhorada. Adicionalmente, o processamento de ligas de titânio na forma de estruturas porosas controladas através de técnicas de manufatura aditiva permite a redução adicional do módulo efetivo do implante, com valores tão baixos quanto 10-30 GPa sendo alcançáveis mediante controle adequado da porosidade, tamanho de poro e arquitetura da estrutura, ao mesmo tempo que se promove crescimento ósseo interno (*ingrowth*) nos poros interconectados, melhorando a fixação biológica do implante (NADAMMAL et al., 2022; WANG et al., 2023).

2.2. FASES CRISTALINAS DO TITÂNIO

O titânio (Ti) apresenta alotropia, exibindo duas principais fases cristalinas que desempenham papéis fundamentais no comportamento estrutural e mecânico de suas ligas: fase alfa (α) e fase beta (β). A fase α possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP, do inglês *hexagonal close-packed*), sendo estável em temperaturas ambiente e caracterizada por parâmetros de rede típicos com relação c/a próxima ao valor ideal[3]. Esta fase apresenta excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, porém com menor

[3] A relação c/a ideal para uma estrutura HCP é 1,633 (ou $\sqrt{8/3}$), que corresponde ao valor teórico para um empacotamento perfeito de esferas rígidas com simetria hexagonal.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

ductilidade em comparação à fase β. A fase β, por sua vez, apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês *body-centered cubic*) e é estável acima de 882 °C (no Ti puro). Esta fase pode ser estabilizada à temperatura ambiente mediante a adição de elementos β-estabilizadores como nióbio (Nb), tântalo (Ta), molibdênio (Mo) e vanádio (Va), ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), entre outros, formando ligas β metaestáveis que apresentam módulo de elasticidade significativamente inferior ao da fase α. A estabilidade da fase β pode ser projetada através de parâmetros como o equivalente de molibdênio (Mo_{eq}) e a teoria do orbital molecular, os quais serão discutidos em 2.2.4. e 2.2.5 respetivamente (GAO et al., 2024; GUO et al., 2015; JIANG et al., 2019).

2.2.1. Fases martensíticas

Além das fases α e β, ligas de Ti podem formar fases intermediárias metaestáveis conhecidas como fases martensíticas. A fase α' (alfa linha) é uma estrutura martensítica com simetria hexagonal que forma via transformação displaciva (sem difusão) da fase β durante resfriamento rápido, particularmente em ligas contendo baixas concentrações de β-estabilizadores. Possui estrutura cristalina hexagonal distorcida proveniente da transformação da fase β para a fase α por difusão atômica limitada, sendo caracterizada por uma formação acicular na microestrutura (KURODA, 2019; ZHANG et al., 2022).

Por outro lado, a fase α'' (alfa duas linhas) é uma estrutura martensítica ortorrômbica que surge como intermediária em transformações de decomposição controladas por difusão durante aquecimento de ligas β-Ti contendo Nb (9-19 at.%). Diferentemente da α', a fase α'' forma-se através de um mecanismo misto difusivo-displacivo, apresentando estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede ligeiramente distorcidos em relação à α hexagonal (BÖNISCH, STOICA e CALIN 2020; ZHANG et al., 2022).

Do mesmo jeito, também se tem a fase ω que representa uma estrutura metaestável com simetria hexagonal distinta da fase α, formando-se como fase intermediária durante transformações β → α em ligas de titânio. Esta fase pode ser induzida por deformação mecânica, resfriamento rápido (ω atermal) ou tratamento isotérmico (ω isotermal), manifestando-se tipicamente em escalas nanométricas. A presença desta fase geralmente resulta em aumento do módulo de elasticidade e redução da ductilidade, sendo considerada indesejável em aplicações biomédicas. Estudos recentes demonstram que a

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

supressão da fase ω pode ser alcançada através do controle preciso da composição química (LI et al., 2020; WONG et al., 2023).

2.2.2. Elementos β estabilizadores nas ligas TTZN

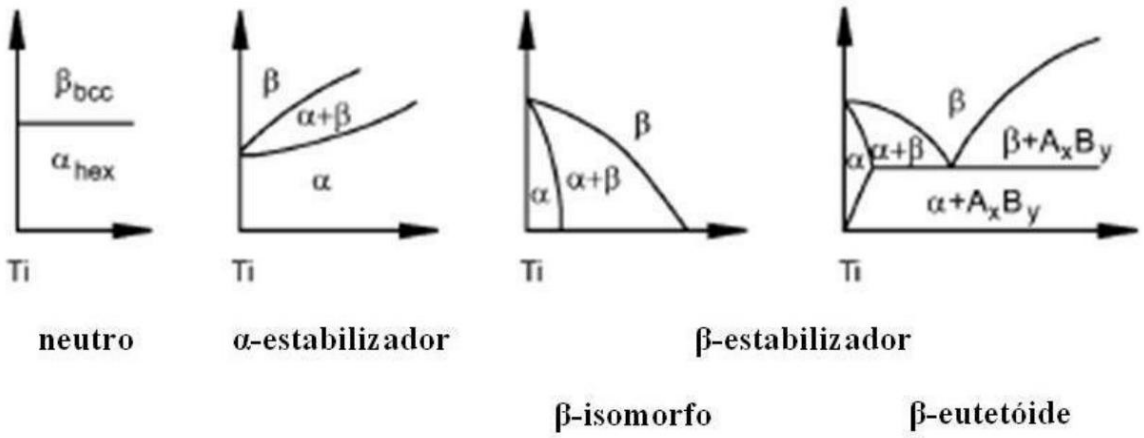
Uma liga é denominada β-metaestável quando, apesar de apresentar estrutura predominantemente β à temperatura ambiente ela se encontra fora do equilíbrio termodinâmico. Sendo não completamente estável, esta fase pode se transformar em outras estruturas martensíticas (α', α'') ou fase ω sob estimulação térmica ou mecânica. Já uma liga β estável mantem sua configuração estrutural a temperatura ambiente e após tratamentos térmicos induzidos (MARTINS JUNIOR, KURODA, GRANDINI, 2024). Isto é logrado por meio da adição de elementos de liga como os mencionados anteriormente, que conferem uma maior estabilidade à estrutura. Do ponto de vista estrutural, esses elementos se dissolvem na matriz de titânio, provocando distorção reticular e impedindo a ordenação dos átomos de Ti em sua configuração hexagonal compacta típica da fase α. No caso de elementos como Nb e Ta são β estabilizadores isomorfos, a substituição direta na rede de Ti contribui para essa estabilidade, enquanto β estabilizadores eutetóides (como Fe, Cr, Mn) favorecem a formação da fase β e compostos intermetálicos dependentes da composição local (JAWED *et al.*, 2022; PREISLER *et al.*, 2020).

2.2.3. O papel do Zr nas ligas TTZN

Até esse ponto, o papel do Zr nas ligas TTZN não teve sido mencionado. Isto é devido a que o zircônio é considerado um elemento neutro em relação as fases do Ti. Isto significa que não interfere diretamente com a estabilização da fase β, se não que toma outro papel. A adição de elementos como Zr, Hf e Sn inibem a formação da fase ω, que como foi discutido antes, possui propriedades indesejáveis para aplicações biomédicas (KURODA, 2019). A **Figura 2** apresenta a interação dos tipos de elementos na transformação de fases do titânio. Neste estudo, o foco estará nos estabilizadores β isomorfos, que permitem a estabilização da fase β em temperatura ambiente.

Figura 2 - Efeito de elementos de liga nas fases do titânio e suas ligas

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55



Fonte: (KURODA BAZAGLIA, 2019).

2.2.4. Teoria do equivalente de molibdênio (Mo_{eq})

A teoria do equivalente de molibdênio permite calcular a equivalência de certos elementos de liga com o amplamente estudado sistema Ti-Mo. Assim, é possível intuir quais fases serão presentes nas ligas projetadas por meio do resultado da **Equação 1** e a concentração em massa dos elementos de liga. Para uma liga totalmente β estável, se requer um Mo_{eq} > 8, enquanto, um Mo_{eq} < 5 resultará numa liga totalmente composta da fase α (CHEN, CUI, ZHANG, 2020; KURODA, 2019; MOSAS et al., 2022). Os resultados dos cálculos de Mo_{eq} serão apresentados no capitulo 4.

Equação 1 - Cálculo da equivalência de molibdênio

$$Moeq = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3{,}6} + \frac{[W]}{2{,}5} + \frac{[V]}{1{,}5} + 1{,}25[Cr] + 1{,}25[Ni] + 1{,}7[Mn] + 1{,}7[Co] + 2{,}5[Fe] - [Al] \quad (1)$$

Fonte: (CHEN, CUI, ZHANG, 2020)

2.2.5. Teoria do orbital molecular (Bo–Md)

Na produção de novas ligas de titânio, a aplicação da teoria dos orbitais moleculares serve como uma ferramenta fundamental para projetar novas ligas com predominância da fase β, permitindo a previsão e controle da estabilidade estrutural com base em parâmetros eletrônicos. Os parâmetros Bo (ordem de ligação) e Md (energia do orbital d) são parâmetros eletrônicos amplamente usados para prever a estrutura cristalina de ligas metálicas, especialmente no sistema Ti e suas ligas β. Valores mais altos de Md e Bo mais baixos geralmente estão associados à estabilização da fase alfa. Valores de Md

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

mais baixos e Bo mais altos, por outro lado, estão dentro da região típica de estabilidade da fase β.

2.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de ligas de titânio, como resistência à tração, limite de escoamento, ductilidade e módulo de elasticidade (módulo de Young), são atributos fundamentais para aplicações biomédicas. O módulo de Young caracteriza especificamente a rigidez do material, ou seja, sua resistência à deformação elástica sob carregamento. Em ligas de Ti utilizadas clinicamente (como Ti-6Al-4V), o módulo elástico varia tipicamente entre 110–120 GPa, enquanto o osso humano (cortical) apresenta módulo muito inferior, na faixa de 11–30 GPa. (GHAVIDELNIA, BODAGHI, HEDAYATI, 2020; GUO et al., 2015; ITO et al., 2022; NIINOMI, NAKAI, 2011). Como visto anteriormente, o resultado dessa diferença de rigidez é que o osso pode não receber estímulo mecânico suficiente para manter sua integridade, o que os estudos de GHAVIDELNIA et al (2020) e NIINOMI, NAKAI (2011) indica que leva a 4 possibilidades:

- Reabsorção óssea, ou seja quando existe uma perda mineral da densidade do osso;
- Restrição da carga;
- Falha do implante;
- Comprometimento da osteointegração e a fixação do implante.

Estudos recentes demonstram que implantes com menor módulo de elasticidade (mais próximo ao do osso) promovem melhor distribuição de cargas e transferência de esforços ao tecido ósseo, estimulando sua remodelação e favorecendo a regeneração óssea (ITO *et al.*, 2022; RAMAGLIA AMADASI *et al.*, 2025). É assim que foi definido o objetivo deste trabalho.

2.3.1. Correlação entre estrutura cristalina e módulo elástico

As propriedades mecânicas são determinadas pela sua microestrutura, ou seja, pela composição de fases cristalinas, tamanho de grão, distribuição espacial das fases e presença de defeitos estruturais (PARAMORE *et al.*, 2017; SALVADOR *et al.*, 2022; SIENIAWSKI *et al.*, 2013). Particularmente, a composição das fases de uma liga está fortemente relacionada com sua *performance*. Isso ocorre porque, por exemplo a estrutura CCC oferece mais sistemas de escorregamento disponíveis, facilitando deformação

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

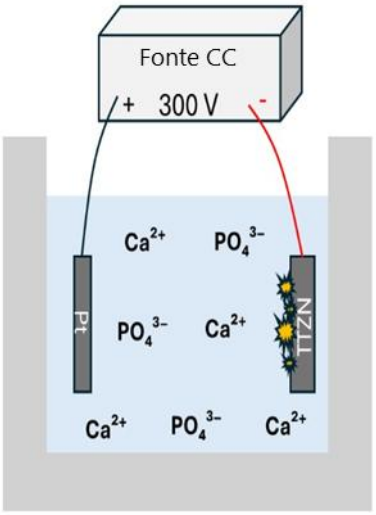
elástica com menor rigidez, por isso que uma liga β metaestável exibe módulo elástico significativamente menor (~50–80 GPa) comparado a ligas α+β ou completamente α (~100–120 GPa) (ITO *et al.*, 2022; RAMAGLIA AMADASI *et al.*, 2025).

2.4. TRATAMENTO SUPERFICIAL DE LIGAS DE TITÂNIO

Tratamentos superficiais são processos realizados sobre a superfície de biomateriais metálicos, como as ligas de titânio, com o objetivo de modificar suas propriedades superficiais sem alterar suas características internas do substrato. Entre seus propósitos centrais estão aumentar a resistência ao desgaste, promover a osseointegração e melhorar a interação com tecidos vivos, fatores essenciais para o sucesso clínico de implantes (FEMENÍA et al., 2016; PERGHER, FERNANDES, 2017).

A biofuncionalização refere-se à modificação da superfície de um material para otimizar sua resposta biológica, isto é, favorecer adesão, proliferação e crescimento celular, além de reduzir risco de rejeição e infecções. Superfícies biofuncionalizadas podem receber camadas de óxidos, nanopartículas ou moléculas bioativas que aumentam a biocompatibilidade, promovendo a integração do implante ao tecido ósseo e minimizando complicações como o afrouxamento do implante ou resposta inflamatória excessiva. Após tratamentos superficiais, é comum encontrar elementos como oxigênio (O), fósforo (P), cálcio (Ca) e elementos presentes no eletrólito, além de modificações topográficas e químicas nas camadas superficiais das ligas de titânio (PERGHER; FERNANDES, 2017).

Figura 3 - Esquema do tratamento PEO



Fonte: Elaboração própria.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é uma técnica de anodização avançada aplicada ao titânio e suas ligas. Um desenho esquemático é apresentado na **Figura 3.** O material, imerso em solução eletrolítica, funciona como ânodo e recebe corrente elétrica de alta tensão, formando descargas de micro-arcos sobre a superfície. Essas descargas promovem rapidamente a formação de um revestimento cerâmico espesso e aderente composto principalmente por óxido de titânio (TiO_2), podendo incorporar outros elementos provenientes da solução eletrolítica, como cálcio e fósforo. O processo resulta em superfícies com topografia porosa, química modificada e maior rugosidade, fatores que favorecem a fixação óssea e a bioatividade dos implantes de titânio, sendo uma das técnicas mais promissoras para biofuncionalização de implantes utilizados em ortopedia e odontologia (MENDES *et al.*, 2021).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DAS LIGAS Ti-x(Ta-Nb-Zr)

As amostras Ti-10Ta-10Nb-10Zr (TTZN10), Ti-20Ta-20Nb-20Zr (TTZN20) e Ti-30Ta-30Nb-30Zr (TTZN30) foram fundidas em um forno a arco elétrico, com um cadinho de cobre resfriado com água e uma atmosfera controlada com gás argônio. Para garantir uma boa homogeneidade química, o processo de fusão foi repetido cinco vezes. A Figura 4 mostra os lingotes fundidos. Os lingotes têm uma cor prateada, indicando que não ocorreu contaminação por gás durante o processo de fusão.

Figura 4 - Lingotes sintetizados. Da esquerda a direita: TTZN10 (a), TTZN20 (b) e TTZN30 (c).

Fonte: elaboração própria.

3.2. OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO (PEO)

Os tratamentos PEO foram realizados usando uma fonte de alimentação de corrente contínua (Keysight, N5751A) a aproximadamente temperatura ambiente (~20 °C), 300 V, 2,5 A e 60 segundos. O eletrólito utilizado foi composto por 0,35 M de acetato de cálcio monohidratado $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$) e fosfato de β-glicerol pentahidratado 0,02 M ($C_3H_7Na_2O_6P \cdot 5H_2O$) (KURODA, et al., 2024; KURODA et al., 2023)

3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

3.3.1. Análise por EDS e mapeamento químico

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO MA10. Essa técnica fornece uma composição semiquantitativa elementar da amostra, permitindo a identificação de inclusões e a dispersão de elementos dentro dela. Além disso, o EDS facilita a detecção

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

de heterogeneidade química, como aglomerados, que podem influenciar o comportamento e o desempenho microestrutural da liga.

3.3.2. Análise de molhabilidade e energia de superfície

A análise de molhabilidade foi conduzida usando o método de gota séssil para avaliar a hidrofilicidade e estimar a energia livre superficial. Um microscópio digital USB equipado com software de captura de imagens foi usado para registrar os ângulos de contato estáticos. Gotas de água destilada e glicerol foram depositadas suavemente nas superfícies da amostra usando uma micropipeta calibrada sob condições ambientais controladas (25 °C), com o intuito de, imediatamente, tirar uma imagem para medir o ângulo de contato entre a gota e o substrato. Para análise das imagens foi utilizado o software ImageJ, que permite medições mais precisas entre os softwares disponíveis.

3.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A análise foi realizada utilizando-se um difratômetro EMPYREAN da PANalytical, empregando-se o método do pó com radiação-Kα (λ = 1,544 Å), corrente de 20 mA e tensão de 40 kV. A coleta de dados abrangeu de 20° a 100° (ROCHA, DA et al., 2006). As amostras uma vez revestidas também foram caracterizadas por difração de raios X com difratometria Bruker D8 Advanced-ECO, com radiação Kα. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 20° a 90°.

3.4.2. Refinamento de Rietveld e estimações

As fases α, α' e α" em ligas de titânio exibem estruturas cristalinas semelhantes, resultando em picos sobrepostos durante a DRX, o que complica a identificação e quantificação de fases por meio de técnicas convencionais. Para resolver isso, o método de refinamento de Rietveld foi aplicado para decompor os picos sobrepostos, determinando com precisão as frações volumétricas de cada fase. Essa abordagem facilita a análise quantitativa de fases, fornecendo insights estruturais detalhados, incluindo parâmetros de rede e posições atômicas, que contribuem para uma compreensão abrangente da microestrutura e propriedades da liga. A análise do difratograma foi realizada

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

usando o software GSAS e a interface EXPIGUI, incorporando dados cristalográficos do Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD), assim obteve-se uma simulação computacional que permitiu estimar medidas como os parâmetros de rede e a porcentagem de cada fase (KURODA, GRANDINI, AFONSO, 2023).

3.4.3. Cálculo do equivalente de molibdênio (Mo_{eq})

O equivalente de molibdênio foi calculado para cada liga adaptando a **Equação 1** para as amostras presentes neste trabalho, dado como resultado a **Equação 2**. À medida que o equivalente de Mo aumenta, a fase β torna-se mais estável. Ligas com equivalentes de Mo mais altos, acima de 10 tendem a reter mais fase β à temperatura ambiente (LI, H. et al., 2022).

Equação 2 - Forma adaptada da equação de equivalente de molibdênio

$$Moeq = \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3{,}6} \quad (2)$$

Ho et al. (1999) estudaram ligas Ti-xMo (x = 6; 7,5; 9; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20% em peso). Segundo os autores, para níveis de Mo abaixo de 10% em peso, as fases α e α" estão presentes nas ligas. Em torno de 10% em peso, a fase β começa a se estabilizar; no entanto, as ligas tornam-se totalmente β-estáveis apenas ao redor de 15% em peso de Mo.

3.4.4. Simulações termodinâmicas (*Thermo-Calc*)

Para determinar as temperaturas de transformação de fase (***β-transus*** e transição líquida), foi realizada uma simulação termodinâmica computacional utilizando o software *ThermoCalc* e o banco de dados *PURE 5*.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1. Preparação metalográfica e ataque químico

Os metais foram lixados e polidos seguindo o processo tradicional de preparação metalográfica para metais. A sequência de lixas utilizada foi de malha 220, 300, 400, 600, 1200 e 2000. Após o lixamento, os materiais foram polidos com uma suspensão de alumina de 1 µm por aproximadamente 15 minutos. O ataque químico foi realizado com

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

solução de Kroll, que consiste em água, ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção volumétrica de 80:15:5, respectivamente.

Para análise transversal, as amostras revestidas por PEO foram embebidas em resina acrílica para garantir a estabilidade mecânica durante o preparo da amostra. Os corpos de prova montados foram lixados sequencialmente usando lixas de SiC com tamanhos de grão progressivamente mais finos (de 320 a 1500), seguido de polimento final com uma suspensão de alumina de 1 µm para obter um acabamento superficial espelhado. Após o polimento, cada amostra foi atacada com a mesma solução de Kroll para revelar a microestrutura do substrato metálico. Esta preparação permitiu a visualização detalhada das características da superfície e da espessura do revestimento.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises micrografias das ligas foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio modelo Zeiss EVO-MA10. Procurou-se tomar uma mesma região em diferentes ampliações para observar mais a fundo as microestruturas.

3.5.3. Estimação da porosidade

A densidade dos poros (número de poros por unidade de área) na superfície dos revestimentos foi quantificada usando o software ImageJ por meio do sistematização das micrografias obtidas, binarizadas, sob condições idênticas de ampliação e contraste.

3.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.6.1. Módulo de elasticidade dinâmico

O equipamento Sonelastic foi utilizado para coletar informações sobre o módulo de elasticidade longitudinal de cada liga. Para a realização dos ensaios os lingotes foram cortados com disco diamantado para obtenção de peças uniformes em forma de lâminas com dimensões de aproximadamente 30 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura. Para isso, as lâminas foram fixadas em seus pontos nodais e um atuador magnético forneceu um impulso em cada liga, permitindo que os metais vibrassem livremente até serem amortecidos. A partir da resposta acústica das vibrações, o módulo de elasticidade longitudinal foi obtido (COSSOLINO; PEREIRA, 2010; HO, JU; CHERN LIN, 1999).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

3.6.2. Dureza (HV)

As medições de microdureza Vickers (HV) foram realizadas nas superfícies revestidas PEO usando um testador de microdureza Shimadzu HMV-2. Uma carga de 0,5 kgf (4,90 N) foi aplicada por 15 s, seguindo procedimentos de indentação padrão para garantir medições reprodutíveis (ASTM, 2003).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE QUÍMICA E DE HOMOGENEIDADE DAS LIGAS

Os resultados semiquantitativos da composição química obtidos por meio da EDS são apresentados na **Tabela 1**. As concentrações dos elementos (Ti, Ta, Zr e Nb) estão de acordo com suas proporções nominais, uma vez que se esperava que as amostras TTZN10, TTZN20 e TTZN30 contenham 10, 20 e 30% em peso de elementos de liga, respectivamente. Observa-se que o teor de Ta nas ligas excede ligeiramente os valores pretendidos, provavelmente devido ao seu elevado ponto de fusão, o que dificulta o processo de produção da liga.

Entretanto, em ligas de titânio o Ta atua como um estabilizador fraco da fase β, e pequenas variações em seu teor não resultam em mudanças relevantes nas fases cristalinas. Por exemplo, ligas contendo até 25% em peso de Ta ainda não exibem a fase β, permanecendo essencialmente na fase α (KURODA, Pedro Akira Bazaglia; MATTOS, DE; et al., 2023). No sistema Ti-Ta, a formação predominante de uma fase β metaestável ocorre apenas em ligas ricas em Ta, acima do teor de 50% em peso (MATULA *et al.*, 2023). Mais ainda, outras pesquisas (ZHANG et al., 2024; ZHOU, NIINOMI, AKAHORI, 2004) se focaram no sistema Ti-Ta e também destacaram o Ta como um elemento β-estabilizador fraco, indicando que a liga se torna estável na fase β, apenas com teor de Ta em torno de 70% em peso. No caso da liga TTZN30, embora o Ta detectado esteja acima do valor nominal, a liga se encontra no campo β estável conforme a teoria do Mo equivalente, o que significa que toda a microestrutura já foi transformada em BCC pelo qual um incremento indesejável de outros elementos estabilizadores da fase β não gera alterações estruturais. Deste modo, de acordo com os estudos mencionados, conclui-se que as flutuações observadas no teor de Ta não são suficientes para alterar significativamente a estrutura cristalina das amostras.

Tabela 1 - Resultados semiquantitativos da composição química das amostras.

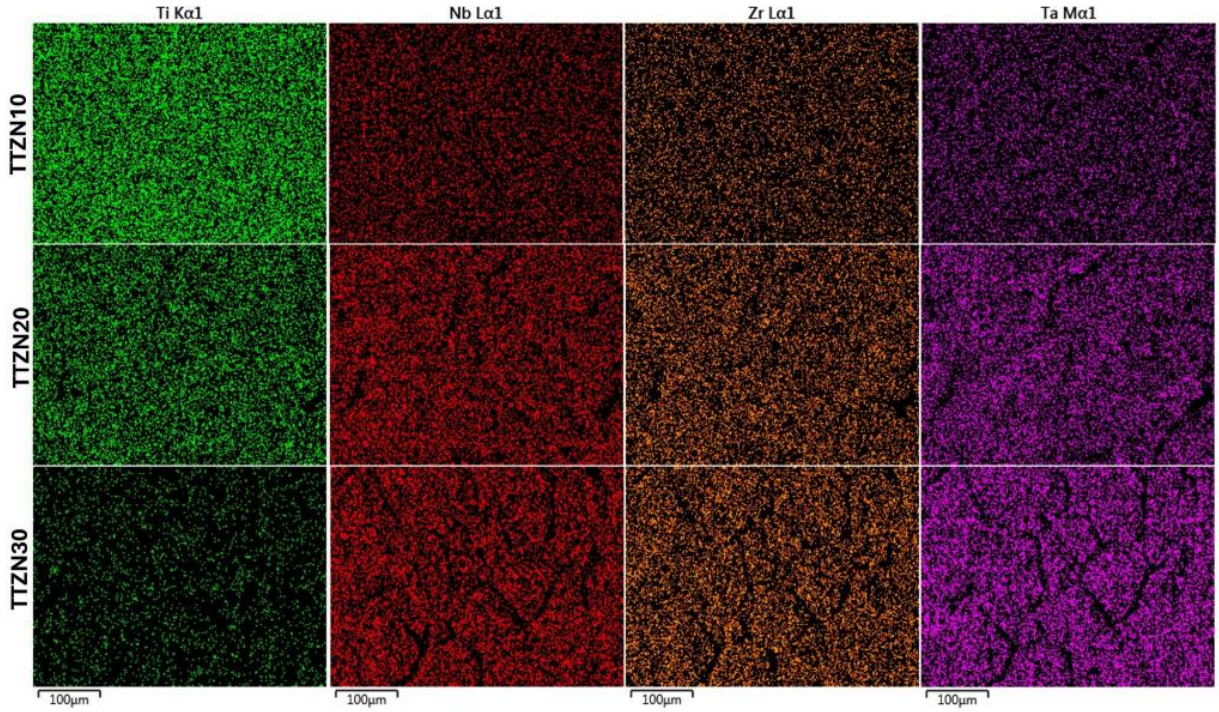
Liga	Ti (%)	Ta (%)	Zr (%)	Nb (%)
TTZN10	62.5 ± 0.8	14.3 ± 0.5	10.8 ± 0.5	12.4 ± 0.6
TTZN20	32.3 ± 0.6	26.8 ± 0.6	20.4 ± 0.7	20.5 ± 0.9
TTZN30	7.4 ± 0.4	39.3 ± 0.8	28.8 ± 0.8	24.6 ± 1.0

Fonte: elaboração própria

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

Para verificar a homogeneidade química, foi realizado o mapeamento elementar de Ti, Ta, Zr e Nb nas ligas produzidas neste estudo. Os resultados do mapeamento são mostrados na **Figura 5**. O titânio (Ti) é destacado em verde, o nióbio (Nb) em vermelho, o zircônio (Zr) em laranja e o tântalo (Ta) em roxo. A análise revelou que as ligas produzidas apresentam boa homogeneidade química, sem sinais de conglomerados, o que se considera satisfatório, principalmente para o Ta, que tem um ponto de fusão significativamente maior[4] do que outros elementos.

Figura 5 - Mapeamento químico de Ti, Ta, Zr e Nb para as ligas TTZN10, TTZN20 e TTZN30.



Fonte: elaboração própria.

4.2. FASES CRISTALINAS E PARÂMETROS TEÓRICOS

A seguir se apresentam os resultados teóricos referentes aos estudos das fases presentes nas ligas TTZN10, TTZN20 e TTZN30. Foram calculados a equivalência de molibdênio, os parâmetros Bo-Md e as curvas de transformação de fase.

4.2.1. Cálculo da equivalência de molibdênio

Os resultados da Equação 2 são apresentados na na **Tabela 3**. Dita tabela

[4] A temperatura de fusão do tântalo puro está entre 2980 °C (SOUSA, R. M. F. DE *et al.*, 2013) e 3017 °C (KURODA BAZAGLIA, 2019; KURODA, Pedro Akira Bazaglia; SANTOS, Rafael F.M. DOS; *et al.*, 2023).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

mostra que o valor equivalente de molibdênio aumenta com a adição dos elementos de liga escolhidos, sugerindo o efeito β-estabilizador e α/ω-inibidor desses elementos. De acordo com a teoria, a liga TTZN10 tem a mesma estrutura cristalina que a liga binária Ti-4.7Mo, TTZN20 corresponde a Ti-9.6Mo e TTZN30 corresponde a Ti-14.3Mo. Com base nos estudos de Ho *et al*.(1999) e os resultados obtidos, pode-se inferir que a liga TTZN10 provavelmente contém a fase α" martensítica, TTZN20 é predominantemente uma liga β metaestável e TTZN30 é uma liga totalmente formada por β estável.

Tabela 3 - Cálculo do equivalente de Mo para cada amostra

Liga	Equivalência de Mo (wt%)	Fase esperada
TTZN10	4.7	Alfa
TTZN20	9.6	Beta metaestável
TTZN30	14.3	Beta estável

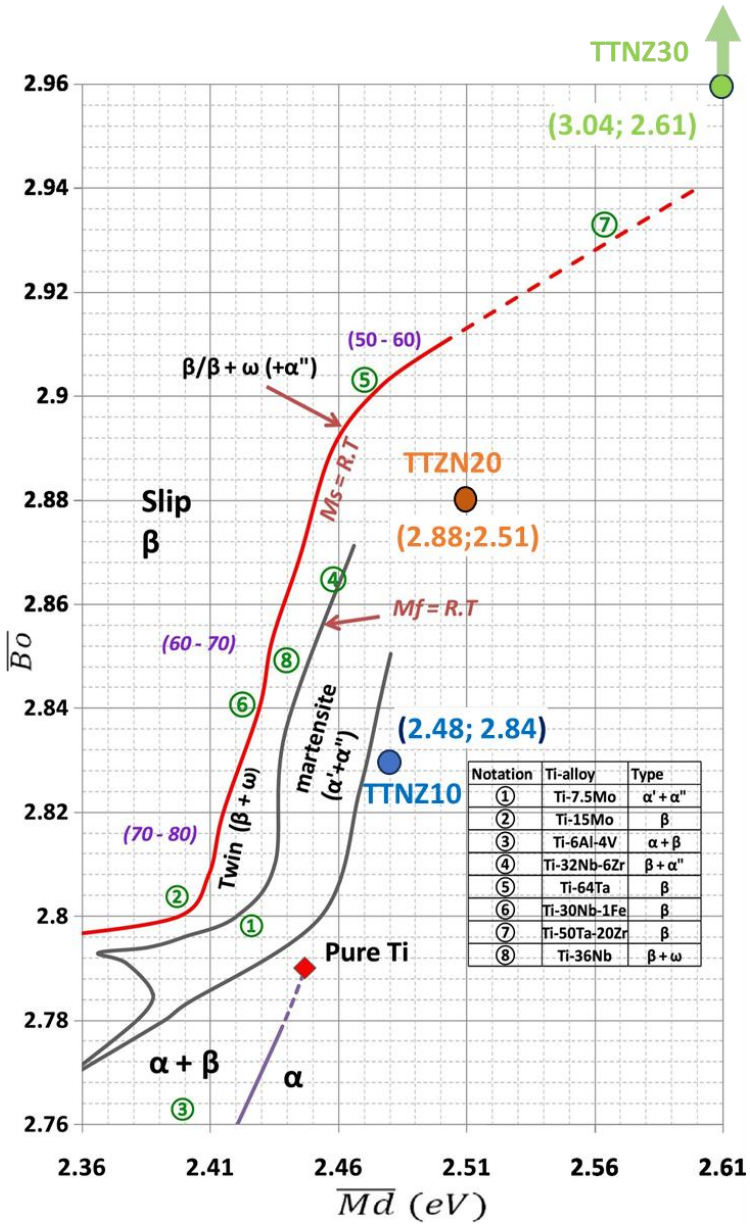
Fonte: elaboração própria.

4.2.2. Interpretação pelo diagrama Bo–Md

Os parâmetros Bo–Md foram calculados para as ligas TTZN10, TTZN20 e TTZN30. Assim, foi revelando que a adição de Ta, Nb e Zr promove um aumento significativo nos valores de Bo e Md, conforme mostrado na **Figura 6**. Esse aumento está associado à possibilidade de obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade, característica desejável em implantes ortopédicos. Além disso, a análise do diagrama Bo-Md revelou que as ligas TTZN20 e TTZN30 estão em regiões não definidas pelo mapeamento convencional, enquanto a liga TTZN10 se enquadra dentro da região da fase α.

Figura 6 - Diagrama Bo-Md.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55



Fonte: (PEDE *et al.*, 2025)

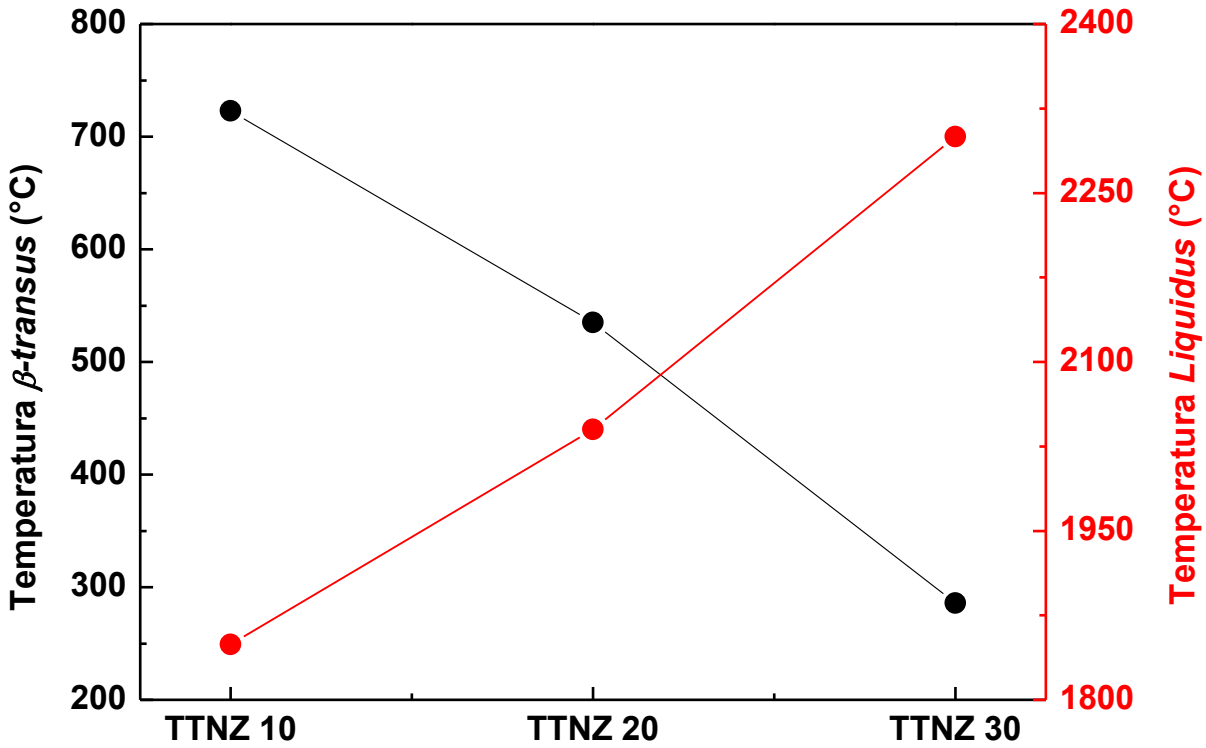
4.2.3. Transformações de fases

As curvas apresentadas na **Figura 7** foram obtidas usando o software ThermoCalc para estudar o comportamento das curvas de transição (*β-transus* e *liquidus*) em relação à adição de elementos de liga. Esta figura mostra uma diminuição na temperatura β-transus quando Nb, Ta e Zr são adicionados, indicando o efeito estabilizador β de Ta e Nb. Além disso, observa-se um aumento na temperatura da linha *liquidus* devido aos altos pontos de fusão dos elementos substitucionais—Ta (3000 °C), Nb (2477 °C), e Zr (1855 °C) — em comparação com o Ti (1668 °C). O aumento do ponto de fusão das ligas é uma desvantagem para a produção em larga escala, pois temperaturas de fusão mais

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

altas dificultam alcançar uma boa homogeneidade química durante o processamento das ligas.

Figura 7 - Relação linhas de transformação com a adição de elementos de liga



Fonte: elaboração própria.

4.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise microestrutural consistiu basicamente em 3 técnicas muito conhecidas na caraterização de materiais. Estas foram: difração de raios X, refinamento de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados, assim como suas interpretações são trazidos na sequência.

4.3.1. Difração de raios X

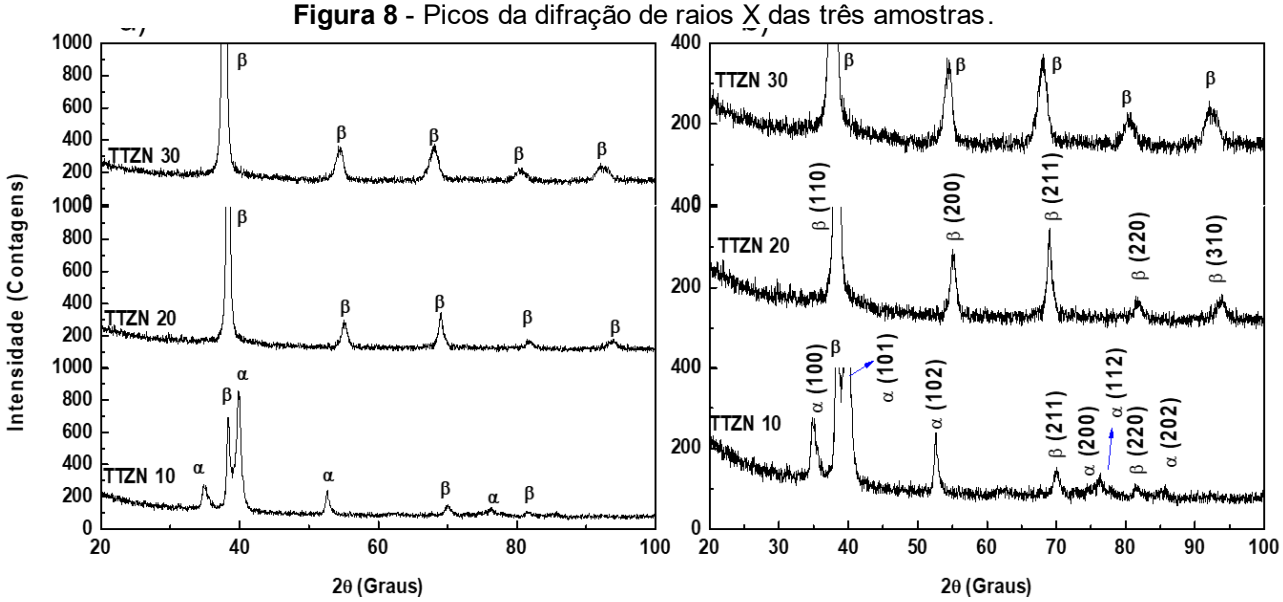
Os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos para as ligas TTZN10, TTZN20 e TTZN30 são mostrados na **Figura 8**. Na análise de difração da liga TTZN10, são observados sete picos associados à difração da fase hexagonal compacta (α) e três picos da fase cúbica centrada no corpo (β), indicando que essa liga consiste em uma liga bifásica,

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

com predominância da fase α. Isto contrasta com as predições realizadas na seção 4.2 e será calculado com maior grau de certeza no final da secção 4.3.2.

Para as ligas TTZN20 e TTZN30, todos os picos correspondem à fase β. Além disso, os picos de difração em fase β se deslocam levemente à esquerda com a adição de Nb, Ta e Zr. Esse deslocamento é atribuído especificamente à presença de Zr, que possui um raio atômico maior (aproximadamente 160 pm) em comparação com os demais elementos da rede[5]. De acordo com a lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, uma diminuição em θ leva a uma diminuição em sin (θ). Como nλ é constante, o espaçamento interplanar (d) deve aumentar para manter essa relação. Consequentemente, o parâmetro da rede deve estar aumentando em função da adição de Zr, assim como esperado (KURODA; GRANDINI; AFONSO, 2023).

Figura 8 - Picos da difração de raios X das três amostras.



Fonte: elaboração própria.

4.3.2. Refinamento de Rietveld e parâmetros de rede

Os dados quantitativos do DRX foram curados por meio de um refinamento de Rietveld, os resultados foram agrupados e apresentados na **Figura 9**. Em dita figura, pode-se observar a seguinte distinção de cores: os dados experimentais são representados em preto, os dados simulados em vermelho, o fundo em verde e o residual, que é a diferença entre os dados simulados e experimentais, em azul. Em um refinamento ideal, a

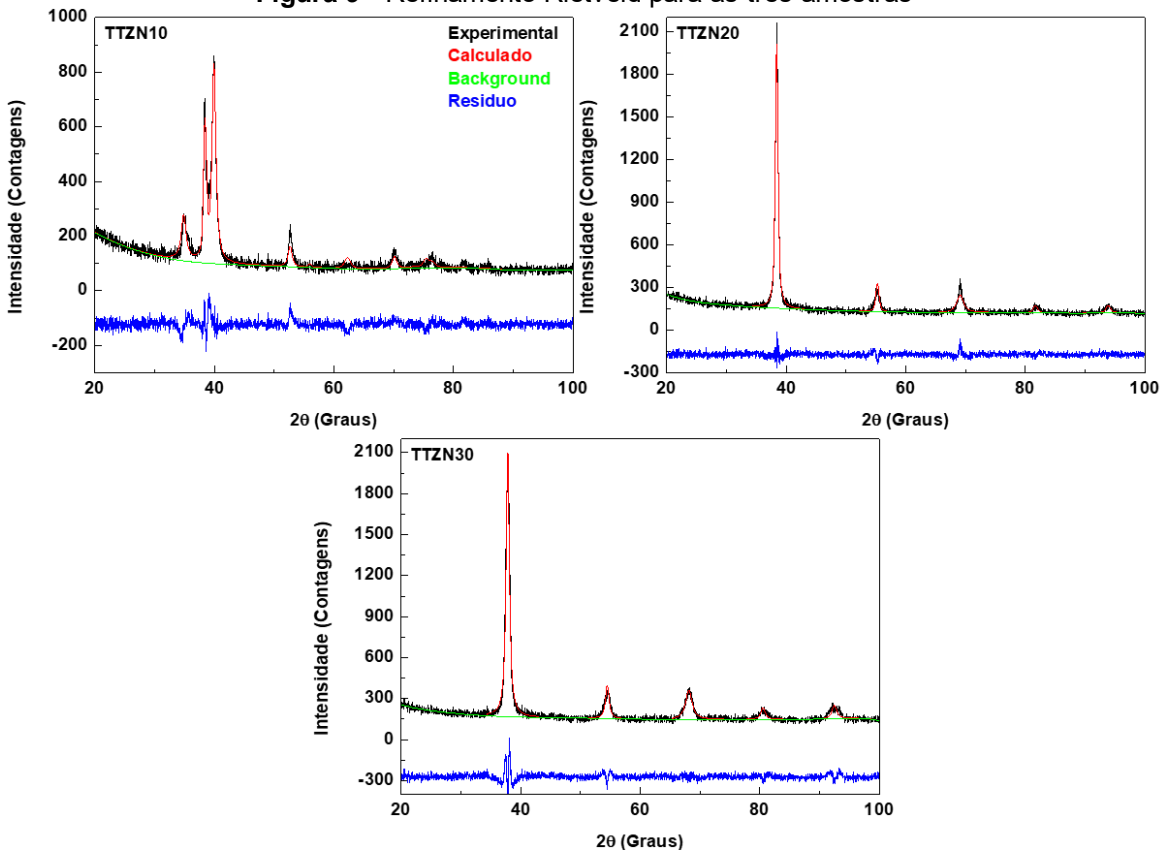
[5] Raio atómico do Ti, Ta e Nb se encontram na faixa de 145 ± 5 pm.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

linha azul é reta. Os refinamentos realizados mostram um baixo resíduo, indicando um bom encaixe.

Com base no refinamento, foi confirmado que a liga TTZN10 é uma mistura das fases α+β, compreendendo 82% da fase α e 17% da fase β, reforçando a predominância da fase α. Em contraste, as ligas TTZN20 e TTZN30 são exclusivamente de fase β. Com base nos resultados da caracterização estrutural, incluindo difração de raios X e refinamento estrutural de Rietveld, conclui-se que o cálculo de equivalência de molibdênio aplica-se às ligas do sistema TTZN. Essa teoria consegue prever as fases cristalinas nas ligas desenvolvidas neste estudo, provando ser uma ferramenta inicial valiosa para a projeção de novas ligas de titânio.

Figura 9 - Refinamento Rietveld para as três amostras



Fonte: Elaboração própria.

Como visto na seção 4.3.1, espera-se que as ligas TTZN20 e TTZN30 tenham um módulo de elasticidade menor do que a liga TTZN10 devido a sua configuração β e ao aumento do parâmetro de rede pela adição de Zr. O parâmetro de rede de cada amostra foi calculado utilizando o refinamento de Rietveld e é apresentado na **Tabela 3**.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

A liga Ti-10Nb-10Ta-10Zr apresenta parâmetros de rede superiores aos observados na fase α do titânio puro, fenômeno diretamente relacionado à incorporação de elementos com maiores raios atômicos na estrutura cristalina. Durante a formação da liga, parte dos átomos de Ti são substituídos por Nb, Ta e, principalmente, Zr, que possui o maior raio atômico entre os constituintes. Essa substituição causa deformações locais na rede cristalina, promovendo a expansão do reticulado.

Com relação aos parâmetros de rede da fase β, também é observado um aumento significativo à medida que se eleva o teor em massa de Nb, Ta e Zr para 20% e 30%. Isso ocorre porque esses elementos não apenas estabilizam a fase β, como também intensificam a distorção da rede cristalina devido à sua maior diferença de tamanho atômico em relação ao Ti. O Zr, por apresentar o maior raio atômico entre os elementos adicionados, contribui de forma mais expressiva para a expansão da cela unitária. Assim, o incremento da concentração desses elementos promove maior dilatação da estrutura de corpo centrado (CCC) característica da fase β, resultando em parâmetros de rede ainda mais elevados conforme o aumento gradual do conteúdo de liga. Esse comportamento confirma a forte influência das adições químicas tanto na estabilização quanto na ampliação volumétrica da fase β.

Tabela 2 - Parâmetros de rede de cada amostra

Amostras	Fase α		Fase β
	a (Å)	*c* (Å)	*a* (Å)
TTZN10	2,99 ± 0,01	4,73 ± 0,01	3,26 ± 0,01
TTZN20	-	-	3,35 ± 0,01
TTZN30	-	-	3,38 ± 0,01

Fonte: elaboração própria.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

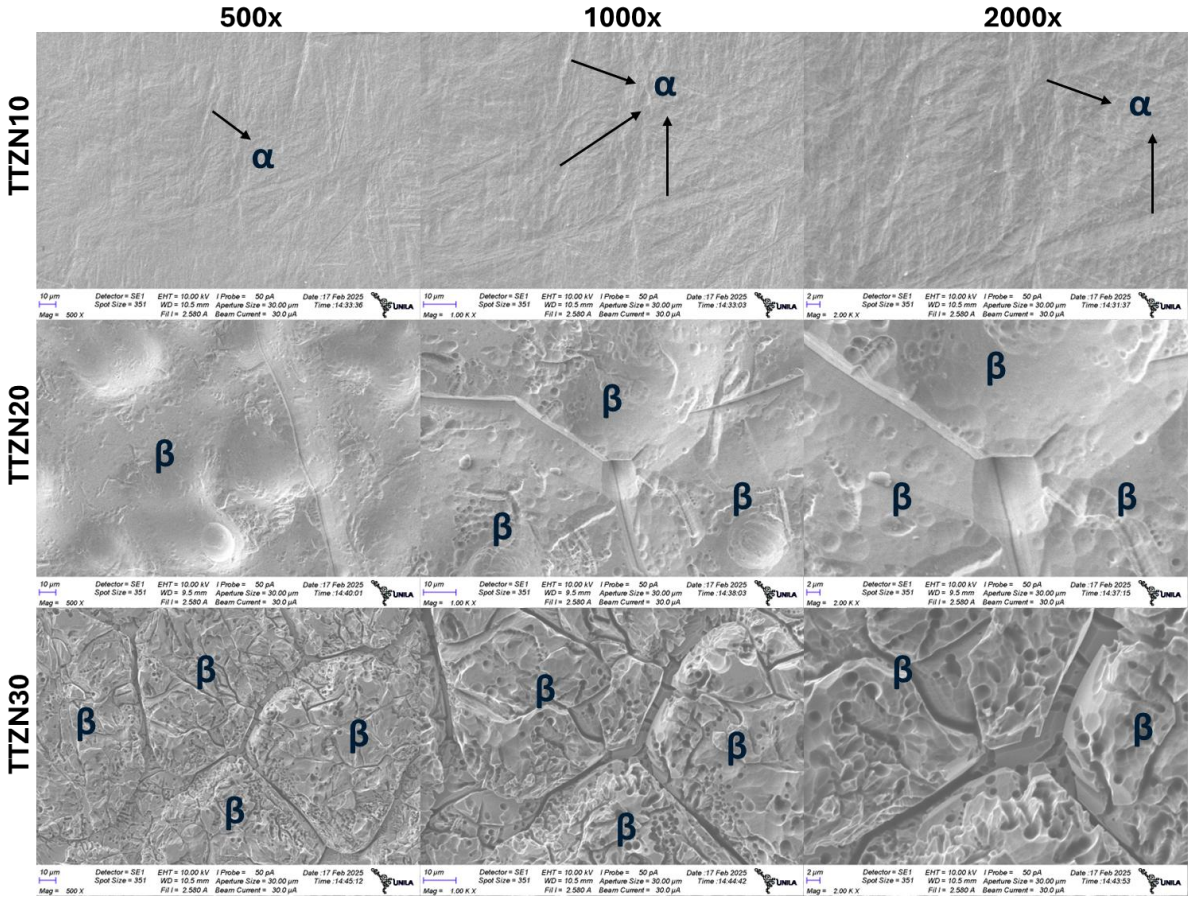
Micrografias com ampliações de 500x, 1000x e 2000x, obtidas usando o MEV, são apresentadas na **Figura 10**. Nas micrografias da liga TTZN10, são observadas estruturas lamelares aciculares finas características das ligas de titânio do tipo α (indicadas por setas), indicando que a liga TTZN10 é altamente rica em fase α, em concordância com as predições anteriores (82% da liga).

Por outro lado, as micrografias das ligas TTZN20 e TTZN30, também presentes na **Figura 10**, revelam que suas superfícies consistem exclusivamente em

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

contornos de grão, que são característicos das ligas de titânio do tipo β (COSSOLINO, PEREIRA, 2010; KURODA, GRANDINI, AFONSO, 2023; LI et al., 2022; ROCHA et al., 2006). Nenhuma lamela em fase α foi observada nas micrografias, confirmando que as ligas TTZN20 e TTZN30 são ligas totalmente do tipo β, o que corrobora os resultados obtidos com a difração de raios X. A porosidade aparente observada na superfície do TTZN30 pode ser atribuída ao momento em que a amostra foi atacada quimicamente para revelar sua microestrutura já que requiriu maior tempo de exposição a reagente de Kroll, pois a liga apresenta uma maior resistência à corrosão.

Figura 10 - MEV das amostras em diferentes ampliações.



Fonte: elaboração própria.

4.4. ANÁLISE MECÂNICA

Nesta seção radica o coração deste trabalho, finalmente avaliando o modulo de elasticidade das amostras para observar se este se condisse com tudo o que foi

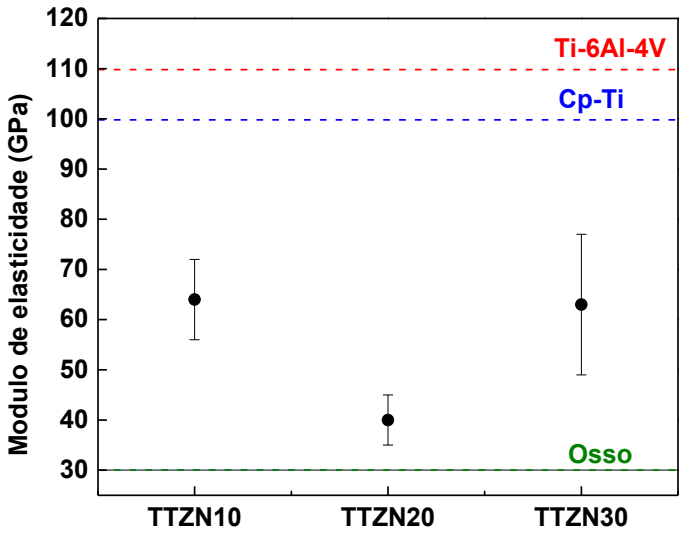
Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

apresentado até este ponto. Neste momento, a única analise mecânica que será apresentada será o modulo de elasticidade, obtido pela técnica de impulso.

4.4.1. Variação do módulo elástico com a composição

Os resultados do módulo de elasticidade são apresentados na **Figura 11**. A liga TTZN20 tem o menor módulo de elasticidade, cerca de 40 ± 5 GPa. A liga TTZN10 tem um valor de módulo de elasticidade mais alto devido a sua estrutura predominantemente composta da fase α, que possui apenas três planos de escorregamento. Em comparação, a fase β tem seis planos de escorregamento, permitindo mais movimento atômico, o que diminui a rigidez. Em comparação, a amostra TTZN30 tem apenas a fase β estável e seus grãos são menores do que os da liga TTZN20, como se pode apreciar na **Figura 10**. Metais com grãos pequenos tendem a ter maior rigidez porque os contornos de grãos também são barreiras ao movimento de deslocamentos atômicos.

Figura 11 - Modulo de elasticidade das amostras e referências



Fonte: Elaboração própria.

Outro ponto a destacar é que a liga TTZN20 exibe as características de uma liga β metaestável. Ao mesmo tempo, a amostra TTZN30 é caracterizada como uma liga β estável, conforme previsto e confirmado pelas seções 4.1 até 4.3. Em geral, as ligas de Ti β metaestáveis tendem a exibir valores de módulo de elasticidade mais baixos em comparação com as ligas de β estáveis. Isso ocorre porque, nas estruturas metaestáveis, os átomos têm força de ligação mais baixa em relação as estruturas estáveis. Lembrando que o módulo de elasticidade do material é uma manifestação macroscópica da força de

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

ligação entre os átomos daquele material. (KURODA, NASCIMENTO, GRANDINI, 2020; LOURENÇO et al., 2024; MARTINS JUNIOR; KURODA, GRANDINI, 2024).

O fato da liga TTZN20 ter um módulo de elasticidade de apenas 40 GPa é uma conquista notável, pois este trabalho teve como objetivo desenvolver uma liga de titânio com um módulo de elasticidade comparável ao dos ossos corticais (em torno de 30 GPa). A **Figura 11** também compara o módulo de elasticidade de outros materiais aplicados a implantes dentários, cirúrgicos e articulares.

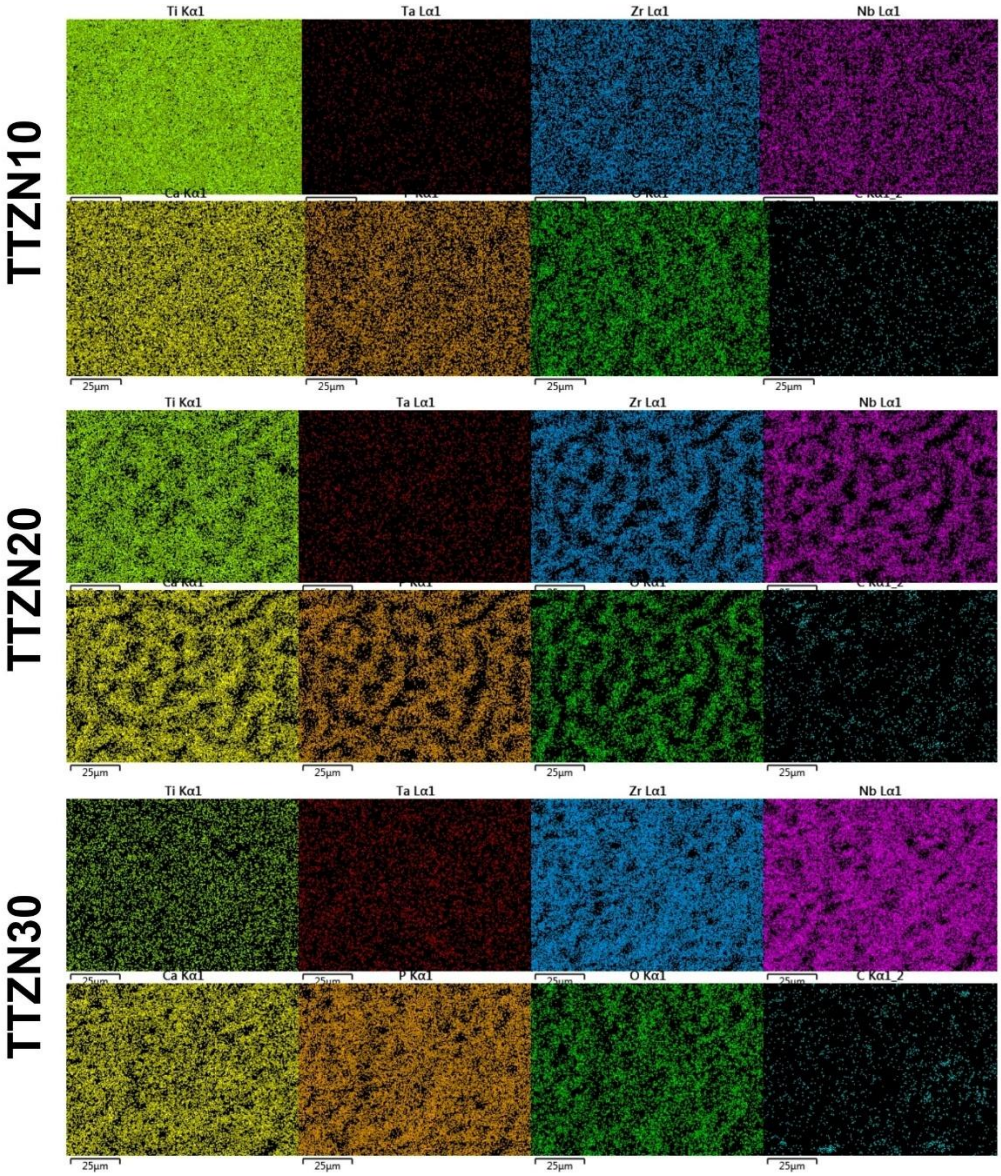
4.5. ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES TRATADAS POR PEO

4.5.1. Formação e composição das camadas de óxidos

Primeiramente a análise semiquantitativa EDS acoplada ao MEV foi realizada na superfície oxidada de cada liga é mostrada na **Figura 12**. Revelou-se um alto teor de oxigênio, indicando a formação de uma camada superficial rica em óxidos o que poderia ser benéficioso para propriedades como a resistência ao desgaste ou a resistência à corrosão. Além disso, cálcio, fósforo e carbono foram incorporados, o que muitas vezes é benéfico em aplicações biomédicas, pois esses elementos induzem a formação de hidroxiapatita e com isso, a osteointegração. No geral, o alto teor de oxigênio e a deposição uniforme indicam que a camada oxidada é quimicamente estável e homogênea.

Figura 12 - Resultados do EDS das superfícies oxidadas

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55



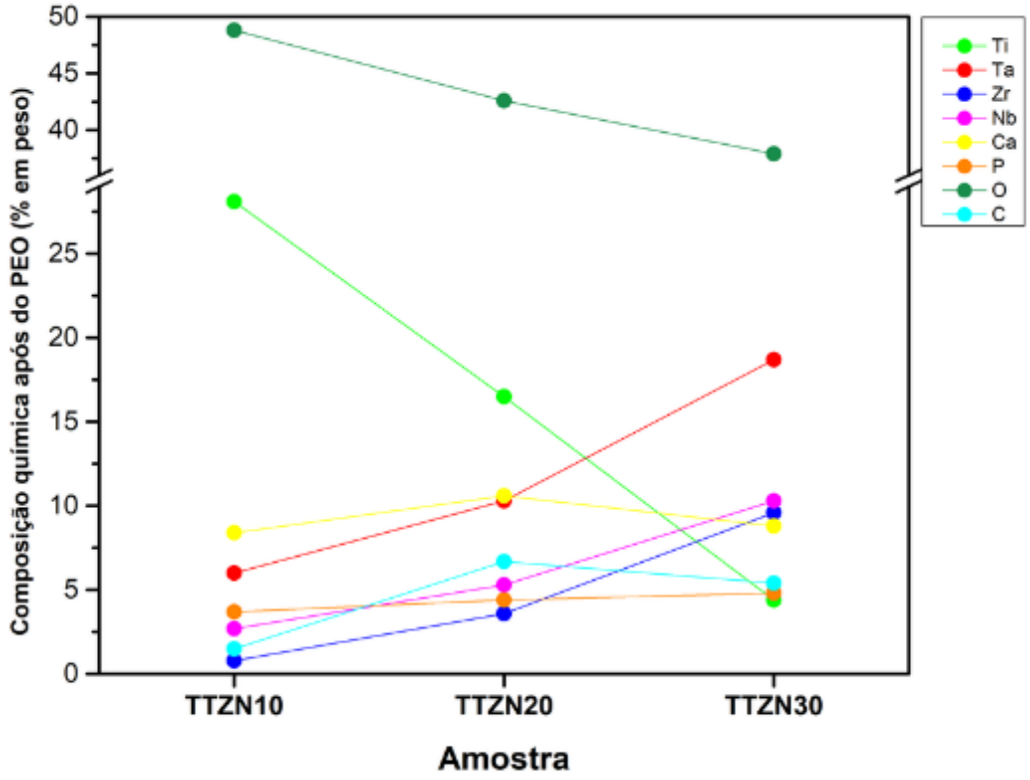
Fonte: Elaboração própria.

Para observar a variação da absorção dos elementos superficiais desenvolveu-se a **Figura 13**, que compara a taxa de aderência de cada elemento na superfície do substrato. Quanto ao teor de Ti detectado nos revestimentos, observou-se que a quantidade de Ti na superfície foi diminuindo com o aumento dos elementos de liga (28%, 17% 4% em peso, respectivamente), enquanto o conteúdo de Nb, Ta e Zr aumenta. Esse comportamento está associado ao efeito substitucional desses elementos na liga, que reduz a fração de Ti presente no substrato metálico. Consequentemente, há menos Ti disponível para oxidação durante o processo PEO, o que explica sua diminuição relativa no revestimento final.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

Outra observação interessante pode se isolar da absorção de Ca e C nas ligas, a liga TTZN20 teve uma maior assimilação destes elementos, provavelmente isto seja devido a sua maior energia de superfície em relação as demais amostras.

Figura 13 – Variação da composição química das superfícies oxidadas para cada amostra



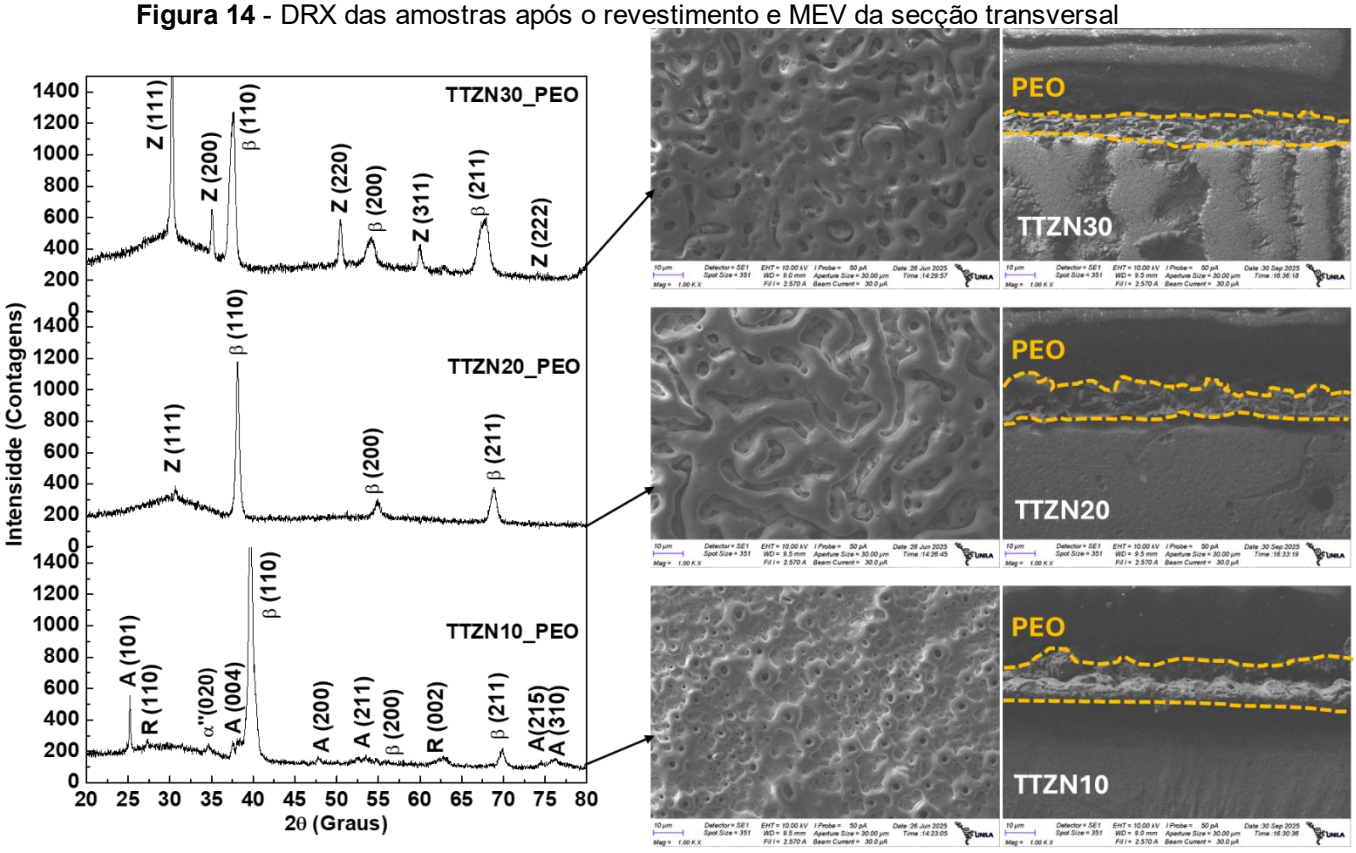
Fonte: Elaboração própria.

A formação de óxidos é evidenciada na **Figura 14**, que apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) de todas as amostras. Na liga TTZN10, foram observados picos correspondentes tanto às fases anatase (denotado por A) quanto rutilo (denotada por R), que correspondem a formação de TiO_2, refletindo o comportamento típico de oxidação de superfícies ricas em Ti. Pequenos vestígios de fase α" (ortorrômbica) do substrato metálico subjacente também foram detectados. Em contraste, TTZN20 e TTZN30 apresentaram picos de difração associados à fase cúbica β (centrada no corpo) do substrato, juntamente com reflexões intensas correspondentes à zircônia cúbica, ZrO_2 (denotados por Z). Um amplo halo amorfo entre 20–30° é especialmente pronunciado nas ligas TTZN20 e TTZN30, consistente com a formação de óxidos de tântalo e nióbio (Ta_2O_5 e Nb_2O_5) durante o processo PEO. Em revestimentos PEO multicomponente contendo Zr, é comum observar superfícies predominantemente amorfas, junto com pequenas frações cúbicas de ZrO_2, conforme relatado por SANTOS et al., (2025).

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

A formação da fase cúbica ZrO_2 nas ligas TTZN20 e TTZN30 durante o tratamento superficial pode ser atribuída às altas temperaturas locais geradas, que são suficientes para estabilizar temporariamente essa estrutura. Estudos indicam que a aplicação de alta voltagem (300 V) durante a MAO promove a nucleação e formação de fases de alta energia, como o ZrO_2 cúbico. Além disso, a taxa de resfriamento rápida impede a transformação da fase cúbica para a fase monoclínica, resultando na retenção do ZrO_2 cúbico. A presença de elementos como Ti, Ta e Nb nas ligas TTZN20 e TTZN30 também contribui para a estabilização da fase cúbica ZrO_2 (SANTOS, et al., 2025).

Figura 14 - DRX das amostras após o revestimento e MEV da secção transversal



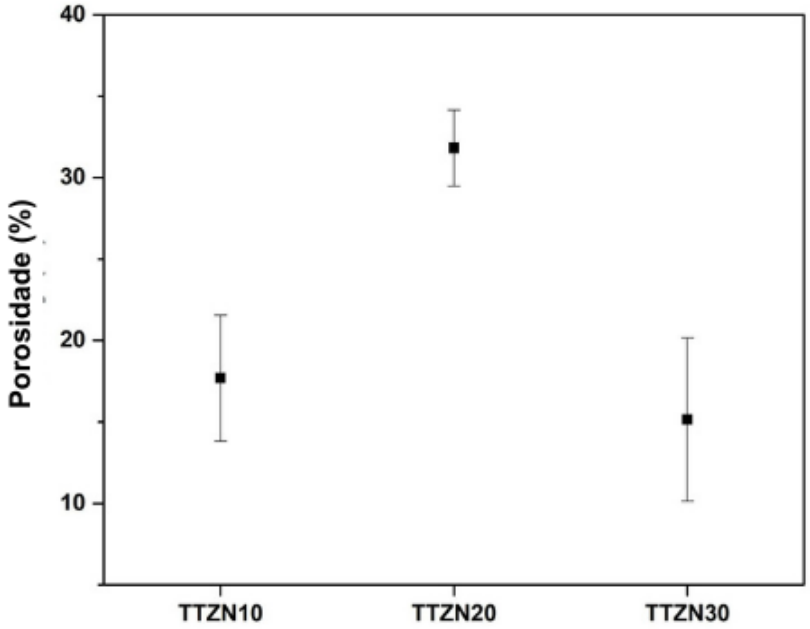
Fonte: Elaboração própria.

Também, a **Figura 14** mostra imagens do MEV das ligas revestidas. A amostra TTZN10 apresenta poros pequenos (~3,2 μm² e 17,7% de porosidade) e um substrato característico da fase α, formando uma parede lisa e agulhas no plano da superfície. Já na amostra TTZN20 se apresentam poros maiores e mais abundantes (até 48,6 μm² e porosidade de 31,8%), atribuídos à maior densidade de defeitos e entropia configuracional do volume metálico. Apenas a matriz β e os limites dos grãos são visíveis,

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

indicando, mais uma vez, que o aumento do conteúdo dos elementos β estabilizadores promoveu a retenção da fase β, reduzindo a formação de α". E finalmente, enquanto a liga TTZN30 foi quem apresentou menos poros e menores que TTZN20 (~4,5 μm² e porosidade de 15,1%). Observou-se também uma interessante aparição de dendritas, uma consequência da alta taxa de resfriamento do lingote e o teor de Zr, que apresenta baixa difusividade durante a solidificação. Para uma visualização mais clara foi confeccionada a **Figura 15** que compara a porosidade em porcentagem de área para cada amostra.

Figura 15 - Porosidade por porcentagem de área.



Fonte: elaboração própria.

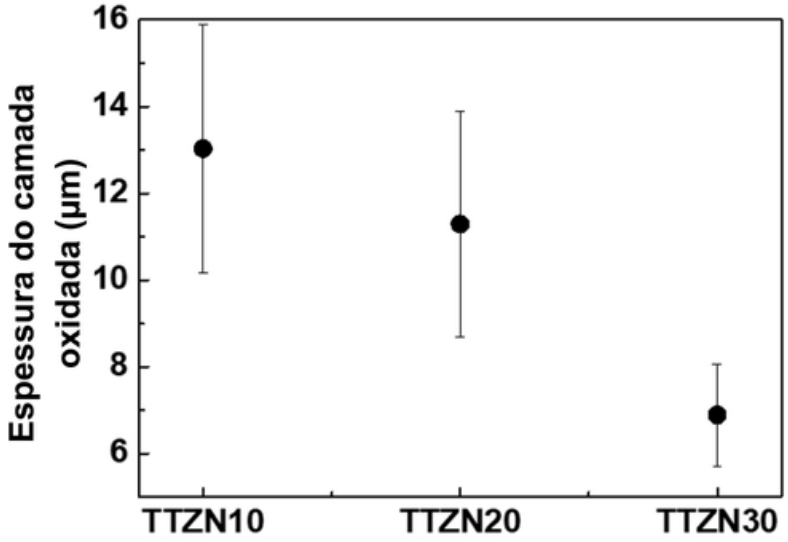
O estudo mostrou que o tamanho e a distribuição dos poros nos revestimentos dependem em grande medida da composição da liga. Um comportamento semelhante também foi observado por SANTOS et al., (2025).

Nesta mesma linha, a **Figura 16** mostra a espessura da camada oxidada para cada amostra. A espessura do revestimento de PEO diminuiu com a adição de Ta, Nb e Zr, pois esses elementos de liga promovem a formação de camadas de óxido mais compactas e estáveis compostas por Ta_2O_5 e Nb_2O_5. Esses óxidos apresentam condutividade iônica e eletrônica menor em comparação com o TiO_2, o que efetivamente dificulta a migração de íons de oxigênio e metais através do filme em crescimento. Consequentemente, como mostrado na **Figura 12** e **Figura 13**, foi observada uma diminuição no teor de oxigênio em revestimentos produzidos em substratos com maiores

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

quantidades de elementos de liga, com a liga TTZN30 apresentando o menor nível de oxigênio, já que a película mais fina formada contém menos oxigênio no total.

Figura 16 - Espessura do tratamento superficial para cada amostra



Fonte: elaboração prórpria.

4.5.2. Propriedades de dureza, molhabilidade e energia superficial

Na **Figura 17** são apresentados os resultados de microdureza avaliados tanto nas amostras submetidas ao tratamento de oxidação quanto no substrato. Estes resultados evidenciam que o tratamento térmico oxidativo promoveu uma alteração significativa na dureza superficial das ligas. A amostra TTZN10 apresentou o maior valor de dureza (561 HV), resultado associado à formação de uma camada oxidada constituída por uma fase mista de TiO_2 (anatase e rutilo), que confere elevada resistência mecânica à superfície.

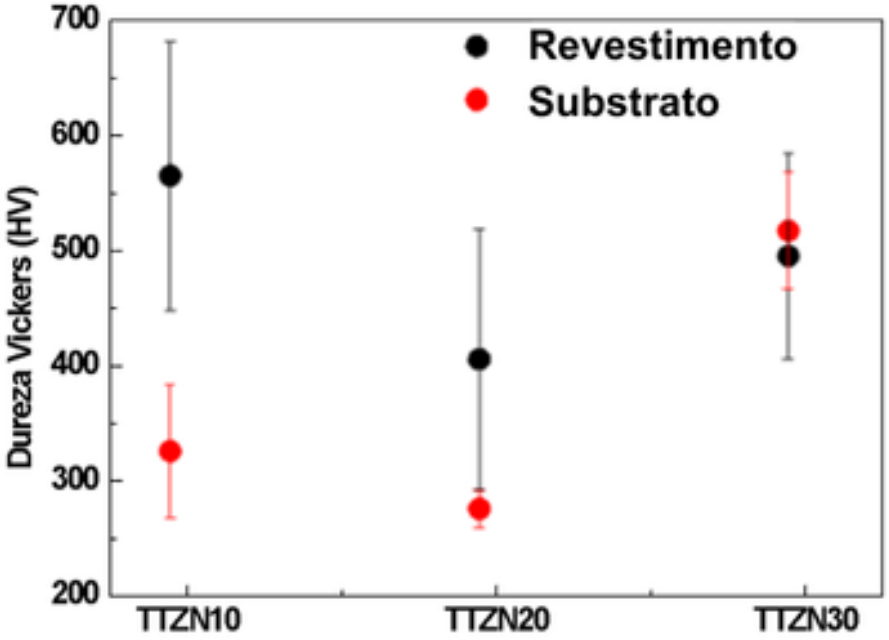
Com o aumento da concentração de Ta, Nb e Zr, observou-se uma redução gradual da dureza, fenômeno relacionado à supressão da formação de TiO_2 cristalino e ao surgimento predominante de óxidos amorfos, os quais tendem a apresentar menor resistência à deformação. Todavia, a amostra TTZN30 representa um comportamento particular, pois apresentou um leve aumento na dureza quando comparada à liga TTZN20. Esse incremento é atribuído à maior formação de ZrO_2 na fase cúbica (tetragonal/cúbica metaestável), reconhecida por sua elevada dureza e estabilidade mecânica. Dessa forma, o efeito combinado das adições químicas e da cinética de oxidação influenciou diretamente a formação e a natureza das fases de óxidos superficiais, refletindo nos valores de microdureza obtidos.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

Com relação à dureza do substrato, observa-se que a liga TTZN30 apresenta o maior valor (500 HV), resultado diretamente relacionado à maior quantidade de elementos de liga presentes em sua composição. A adição em níveis mais elevados de Nb, Ta e Zr intensifica os efeitos de solução sólida e gera maior distorção da rede cristalina, dificultando o movimento de discordâncias e, consequentemente, aumentando a resistência mecânica do material.

Além disso, conforme observado por meio de análise via MEV (**Figura 10**), a liga TTZN30 apresenta tamanho de grão significativamente reduzido quando comparada às demais composições. A redução do tamanho de grão contribui para o aumento da dureza, uma vez que, de acordo com o mecanismo Hall-Petch, os contornos de grão atuam como barreiras à movimentação das discordâncias. Assim, a combinação entre a maior concentração de elementos de liga e o refinamento microestrutural favorece o aumento da dureza do substrato da TTZN30, justificando o desempenho superior observado em relação às demais ligas estudadas.

Figura 17 - Comparação da dureza Vickers das amostras naturais e revestidas

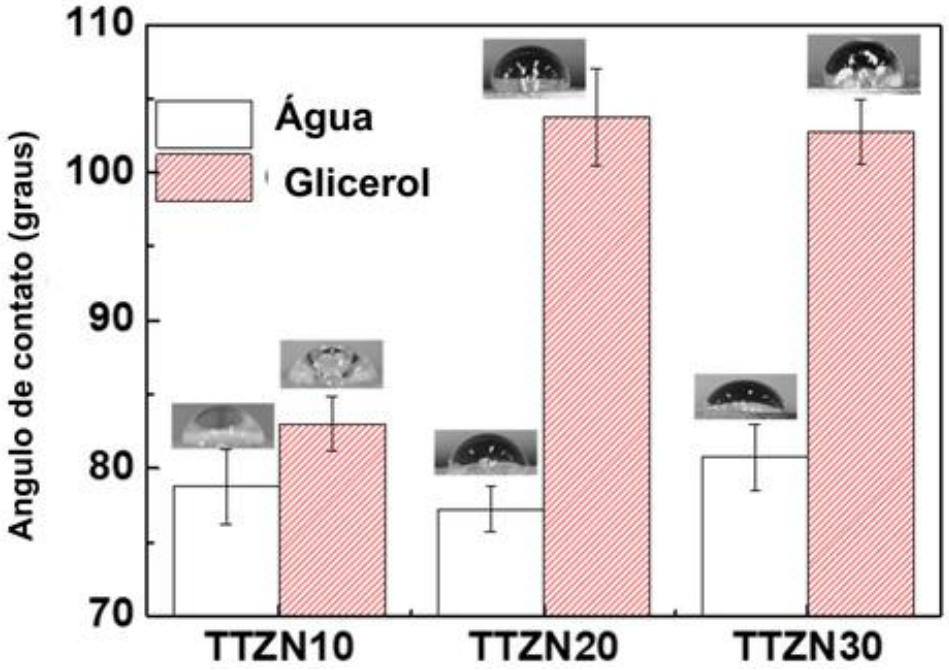


Fonte: Elaboração própria.

Com respeito ao teste de molhabilidade, ângulos de contato com água destilada foram semelhantes para todas as ligas (79°–81°), indicando boa hidrofilicidade. Estes resultados são comparados com os ângulos de contato obtidos para glicerol (líquido apolar) pela **Figura 18**.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

Figura 18 - Ângulo de contato para a água e glicerol



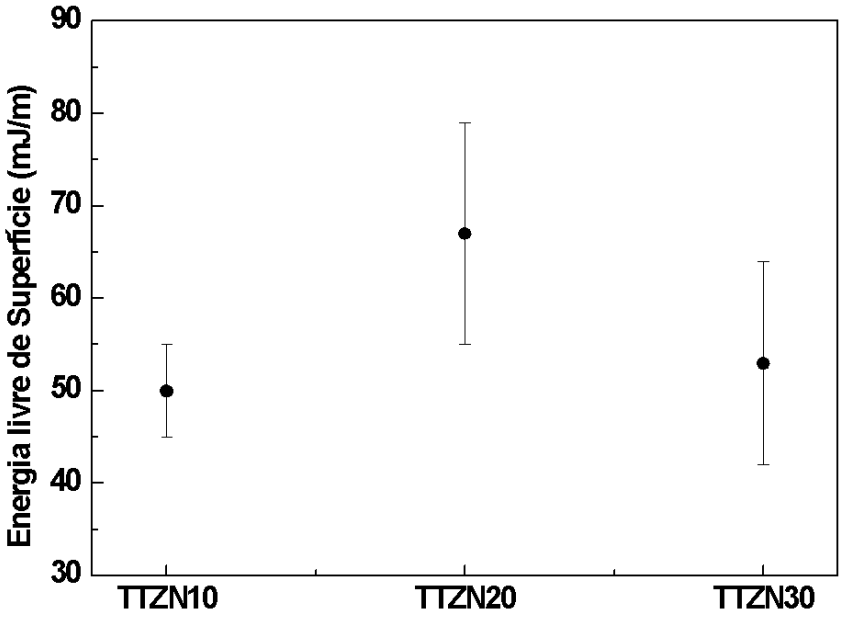
Fonte: Elaboração própria.

Em contraste com TTZ10, as ligas TTZN20 e TTZN30 apresentaram ângulos de contato mais altos com glicerol (104° e 103°), refletindo redução da molhabilidade. Isso é atribuído a camadas densas de ZrO_2, principalmente na fase cúbica, como visto no DRX, juntamente com óxidos de Ta e Nb, que alteram a polaridade da superfície. As superfícies de TiO_2 apresentam ângulos de contato mais baixos devido à maior afinidade química pelo glicerol, limitando os efeitos da microporosidade. No ZrO_2, uma atração química mais fraca permite que a microporosidade aumente o ângulo de contato, resultando em valores mais altos.

A natureza altamente reativa das camadas oxidadas é ainda evidenciada pelos valores consistentemente altos de energia livre na superfície, variando de aproximadamente 50 a 67 $mJ.m^{-2}$. TTZN10 e TTZN30 apresentaram valores um pouco menores, mas ainda elevados, enquanto TTZN20 alcançou a maior energia superficial (~67 mJ.m-2). Estes resultados podem ser observados na **Figura 19**.

Figura 19 - Energia livre de superfície para cada amostra.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55



Fonte: Elaboração própria.

Por fim, observa-se que existe uma relação entre energia livre da superfície, molhabilidade, porosidade e dureza. Como visto na **Figura 15**, TTZN20 apresentou a maior porosidade superficial (~31,8%) com poros maiores e interconectados, enquanto TTZN10 e TTZN30 apresentaram porosidade menor (~17,7% e ~15,1%, respectivamente) com poros mais compactos. A maior porosidade em TTZN20 está associada ao aumento da densidade de defeitos e à entropia configuracional, proporcionando locais mais ativos para descargas plasmáticas durante a PEO e promovendo a formação extensa de poros. Essas características aumentam a hidrofilicidade, devido ao aumento da energia livre da superfície, ao aumentar a área de contato efetiva e o número de sítios de adsorção. Em contraste, as superfícies mais compactas do TTZN10 e do TTZN30 contribuem para maior dureza (561 HV para TTZN10 e 491 HV para TTZN30), enquanto TTZN20 apresenta uma dureza menor (401 HV) devido à supressão do TiO_2 cristalino e à formação de óxidos amorfos. De modo geral, os resultados reforçam a importância da morfologia superficial e da composição dos óxidos no equilíbrio das propriedades interfaciais e mecânicas, o que, em última análise, determina a adequação dessas ligas para aplicações biomédicas.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1.1. Principais conclusões do estudo

Este estudo focou-se no desenvolvimento e caracterização de três novas ligas de titânio (TTZN10, TTZN20 e TTZN30) com baixo módulo de elasticidade e o desempenho do tratamento de PEO sobre elas para aumentar sua eficiência em aplicações biomédicas. A partir dos resultados obtidos, do marco teórico citado neste trabalho e dos conhecimentos adquiridos ao longo do curso, chegou-se as seguintes conclusões:

1. Os resultados da composição química confirmaram a eficácia da técnica de fusão por arco elétrico, mostrando que os lingotes produzidos neste trabalho (TTZN10, TTZN20 e TTZN30) são de boa qualidade, em termos de pureza e homogeneidade.
2. Os resultados mostram que a adição dos elementos Nb, Ta e Zr promoveu a formação da fase cúbica de corpo centrado (fase β).
3. A liga TTZN10 é bifásica α (82%) + β (17%) e as ligas TTZN20 TTZN30 são monofásicas β.
4. A teoria do equivalente Mo provou-se uma ferramenta confiavel para prever as fases presentes nas ligas do sistema TTZN.
5. Termocalc mostrou que adicionar elementos de liga promoveu um aumento na temperatura de fusão (1849 °C → 2300 °C) e uma diminuição da temperatura de transição β (723 °C → 286 °C).
6. A adição do elemento Zr promoveu o aumento do parâmetro da rede de fase β (3,26 Å → 3,38 Å).
7. Das três novas ligas de titânio desenvolvidas neste estudo, o módulo elástico da liga TTZN20 (Ti-20Ta-20Nb-20Zr) foi menor, cerca de 40 ± 5 GPa, próximo ao do osso humano (aproximadamente 30 GPa). Esses resultados sugerem que a liga TTZN20 oferece melhor compatibilidade mecânica com o tecido ósseo, indicando seu potencial para aplicações biomédicas.
8. A adição de elementos estabilizadores β, como Ta e Nb, reduz a quantidade de Ti disponível para oxidação, alterando a composição e a microestrutura dos revestimentos produzidos pela MAO.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

9. O revestimento em TTZN10 apresentou duas fases de TiO_2 na forma de anatase e rutilo. A adição de elementos de liga promoveu a formação ZrO_2 cúbico e óxidos amorfos.
10. A formação reduzida de TiO_2 e a maior estabilidade dos óxidos dos elementos β estabilizadores criam mais espaço e porosidade na camada de óxido. Consequentemente, a adição de Ta e Nb potencializa a incorporação de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} do eletrólito, promovendo a formação de revestimentos enriquecidos com elementos bioativos e facilitando a incorporação de espécies externas.
11. Todas as ligas TTZN apresentavam poros micrométricos. O TTZN20 apresentava os poros maiores e mais numerosos (~31,8%), associados a maior densidade de defeitos e entropia. TTZN10 e TTZN30 apresentavam poros menores e mais compactos (~17,7% e ~15,1%).
12. A espessura dos revestimentos de PEO diminuiu com a adição de elementos de liga, de 13 µm em TTZN10 para 7 µm em TTZN30.
13. A energia livre da superfície medida foi alta para todas as ligas (50–67 mJ.m-2). TTZN20 atingiu o maior valor (~67 mJ.m-2) e o menor ângulo de contato com a água.
14. A dureza aumentou para todas as ligas. A amostra TTZN10 atingiu 561 HV devido às fases de TiO_2. TTZN30 obteve 491 HV, beneficiando-se do ZrO_2 cúbico. TTZN20 mostrou 401 HV devido à sua superfície porosa e rica em óxidos amorfos.

5.1.2. Sugestões para futuros trabalhos acadêmicos

Os resultados obtidos neste projeto são promissores e cumpriram com sucesso os objetivos deste estudo. Espera-se que este estudo seja utilizado como ponto de partida ou definição de critérios de caracterização na hora de se projetarem novas ligas de titânio para aplicações biomédicas.

Estudos adicionais, como testes de biocompatibilidade, cultivo de osteoblastos na superfície das amostras e produção em longa escala das ligas, possuem um caráter obrigatório antes de ver qualquer liga sendo disponibilizadas no mercado dos

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

biomateriais. Além disso, outros estudos adicionais podem ser de grande interesse para esta mesma linha de pesquisa, por exemplo uma avaliação mais precisa da molhabilidade das ligas, com fluidos presentes no corpo como sangue

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

6. REFERÊNCIAS

ASHISH, D. S. *et al.* Advancement in biomedical implant materials: a mini review. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 3 jul. 2024. v. 12, p. 1400918. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/journals/bioengineering-and-biotechnology/articles/10.3389/fbioe.2024.1400918/full>. Acesso em: 3 nov. 2025.

[1] ASTM. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. *Em*: **Annual Book of ASTM Standards**. [S.l.]: [s.n.], 2003. V. 3, p. 1–9.

[2] BALTATU, M. S. *et al.* Design, Synthesis, and Preliminary Evaluation for Ti-Mo-Zr-Ta-Si Alloys for Potential Implant Applications. **Materials** 2021, Vol. 14, Page 6806, 11 nov. 2021. v. 14, n. 22, p. 6806. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/22/6806/htm>. Acesso em: 3 nov. 2025.

[3] BIGUETTI, C. C. *et al.* Effects of Titanium Corrosion Products on In Vivo Biological Response: A Basis for the Understanding of Osseointegration Failures Mechanisms. **Frontiers in Materials**, 14 maio. 2021. v. 8, p. 651970. . Acesso em: 16 nov. 2025.

[4] BÖNISCH, M.; STOICA, M.; CALIN, M. Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in Ti-alloys. **Scientific Reports**, 1 dez. 2020. v. 10, n. 1, p. 3045. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7033225/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[5] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. J. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Trad. de Sergio Murilo Stamile Soares. 9. ed. [S.l.]: LTC, 2016.

[6] CHEN, L. Y.; CUI, Y. W.; ZHANG, L. C. Recent development in beta titanium alloys for biomedical applications. **Metals**, 1 set. 2020. v. 10, n. 9, p. 1–29.

[7] COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP. [S.l.]: **ATCP Engenharia Física**, 2010. Disponível em: <www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais.html>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[8] COSTA FILHO, P. M. DA *et al.* Titanium micro-nano textured surface with strontium incorporation improves osseointegration: an in vivo and in vitro study. **Journal of applied oral science** : revista FOB, 2024. v. 32. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/39292113/>. Acesso em: 16 nov. 2025.

[9] FEMENÍA, J. L. *et al.* Development of titanium alloys and surface treatments to increase the implants lifetime. **Revista de Metalurgia**, 2016. v. 52, n. 4.

[10] GAO, K. *et al.* Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis. Coatings. **Multidisciplinary Digital Publishing Institute** (MDPI).

[11] GHAVIDELNIA, N.; BODAGHI, M.; HEDAYATI, R. Femur Auxetic Meta-Implants with Tuned Micromotion Distribution. **Materials**, 1 jan. 2020. v. 14, n. 1, p. 114. Disponível

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7795950/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[12] GUO, S. *et al.* Design and fabrication of a metastable β-type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. **Scientific Reports**, 5 out. 2015a. v. 5, p. 14688. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4592961/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[13] HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. **Biomaterials**, 1 nov. 1999. v. 20, n. 22, p. 2115–2122. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961299001143>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[14] ITO, K. *et al.* β-type TiNbSn Alloy Plates With Low Young Modulus Accelerates Osteosynthesis in Rabbit Tibiae. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, 1 set. 2022. v. 480, n. 9, p. 1817. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9384929/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[15] JAWED, S. F. *et al.* Effect of Alloying Elements on the Compressive Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys: A Systematic Review. **ACS Omega**, 30 ago. 2022. v. 7, n. 34, p. 29526. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9434758/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[16] JIANG, B. *et al.* Exploration of phase structure evolution induced by alloying elements in Ti alloys via a chemical-short-range-order cluster model. **Scientific Reports**, 1 dez. 2019. v. 9, n. 1, p. 3404. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6399271/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[17] KURODA BAZAGLIA, P. A. DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS LIGAS DO SISTEMA Ti-Ta-Zr PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS. Bauru: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2019.

[18] KURODA, Pedro Akira Bazaglia; MATTOS, F. N. DE; *et al.* Micro-abrasive wear behavior by ball cratering on MAO coating of Ti–25Ta alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, 1 set. 2023. v. 26, p. 1850–1855. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423018343>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[19] KURODA ; SANTOS, Rafael F.M. DOS; *et al.* Influence of Zr addition in β Ti-25Ta-xZr alloys on oxide formation by MAO-treatment. **Vacuum**, 1 nov. 2023. v. 217, p. 112541. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X23007388>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[20] KURODA *et al.* Unveiling the effect of Nb and Zr additions on microstructure and properties of β Ti-25Ta alloys for biomedical applications. **Materials Characterization**, 1 jan. 2024. v. 207, n. 113577. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580323009361>. Acesso em: 20 mar. 2025.

[21] KURODA ; GRANDINI, Carlos Roberto; AFONSO, Conrado Ramos Moreira. Structural

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

Characterization of the Hot-rolled Ti-25Ta-xZr Alloys by Rietveld Method. **Materials Research**, 2023. v. 26, n. suppl 1. . Acesso em: 27 dez. 2024.

[22] KURODA ; NASCIMENTO, M. V. DO; GRANDINI, Carlos Roberto. Preparation and characterization of a titanium alloy with the addition of tantalum and zirconium for biomedical applications. **Revista Materia**, 2020. v. 25, n. 2, p. 1–10.

[23] LI, H. *et al.* Effects of Mo equivalent on the phase constituent, microstructure and compressive mechanical properties of Ti–Nb–Mo–Ta alloys prepared by powder metallurgy. **Journal of Materials Research and Technology**, 1 jan. 2022a. v. 16, p. 588–598. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421014976>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[24] LI, M.; MIN, X. Origin of ω-phase formation in metastable β-type Ti-Mo alloys: cluster structure and stacking fault. **Scientific Reports**, 1 dez. 2020. v. 10, n. 1, p. 8664. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7251116/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[25] LOURENÇO, M. L. *et al.* Development of new β Ti-10-Mo-Mn alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 15 dez. 2024. v. 1008.

[26] MA, N. *et al.* Research Progress of Titanium-Based High Entropy Alloy: Methods, Properties, and Applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 11 nov. 2020. v. 8, p. 603522. Disponível em: <www.frontiersin.org>. Acesso em: 3 nov. 2025.

[27] MAGALHÃES BALTAR, C. A. *et al.* Minerais de Titânio. Rochas e minerais industriais. 2. ed. [S.l.]: **CETEM**, 2008, p. 841–863.

[28] MARTINS JUNIOR, J. R. S.; KURODA, Pedro Akira Bazaglia; GRANDINI, Carlos Roberto. Investigation of the Chemical Composition, Microstructure, Density, Microhardness, and Elastic Modulus of the New β Ti-50Nb-xMo **Alloys for Biomedical Applications. Materials**, 1 jan. 2024. v. 17, n. 1, p. 250. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10779851/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[29] MATULA, I. *et al.* SYNTHESIS OF Ti-Nb-Zr ALLOYS COMBINED POwDER METALLURGY AND ARC MELTING METHODS. **Archives of Metallurgy and Materials**, 2023. v. 68, n. 3, p. 1115–1120.

[30] MENDES, D. T. S. L. *et al.* Adição simultânea de nanopartículas de Cu e Sr em nanotubos de TiO2 sobre implantes de titânio: estudo de molhabilidade. **Conjecturas**, 5 nov. 2021. v. 21, n. 5, p. 251–269. . Acesso em: 19 nov. 2025.

[31] MOSAS, K. K. A. *et al.* Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants. **Gels**, 1 maio. 2022. v. 8, n. 5, p. 323. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9140433/>. Acesso em: 2 nov. 2025.

[32] NADAMMAL, N. *et al.* Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of a Low-Modulus Ti–35Nb–7Zr–5Ta Alloy for Orthopedic Applications. **ACS Omega**, 15 mar. 2022. v. 7, n. 10, p. 8506–8517. Disponível em:

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

</doi/pdf/10.1021/acsomega.1c06261?ref=article_openPDF>. Acesso em: 3 nov. 2025.

[33] NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. **International Journal of Biomaterials**, 2011. v. 2011, p. 836587. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3132537/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[34] PARAMORE, J. D. *et al.* Hydrogen-enabled microstructure and fatigue strength engineering of titanium alloys. **Scientific Reports**, 1 fev. 2017. v. 7, p. 41444. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5286406/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[35] PEDE, D. *et al.* Process development and microstructural evolution of laser powder bed fusion processed novel β Ti–42 Nb and Ti–20Nb–6Ta alloys. **Materials Today Communications**, 1 jan. 2025. v. 42, p. 111526. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492825000388>. Acesso em: 14 nov. 2025.

[36] PERGHER, I. J.; FERNANDES, B. L. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS POR VIA ÚMIDA EM BIOMATERIAIS METÁLICOS. **UFSCar**, jul. 2017. Disponível em: <https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2017/251.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[37] PREISLER, D. *et al.* Achieving high strength and low Young's modulus by controlling the beta stabilizers content in Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys. Web conferences, 2020. v. 321, n. 5013. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/matecconf/202032105013>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[38] QUADROS, F. De F. *et al.* Chemical, structural, microstructural, mechanical, and biological characterization of Ti–25Ta-xNb system alloys for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, 1 jan. 2024. v. 28, p. 3699–3706.

[39] RAMAGLIA AMADASI, R. *et al.* An integrated experimental and analytical approach for the analysis of the mechanical interaction between metal porous scaffolds and bone: implications for stress shielding in orthopedic implants. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 9 abr. 2025. v. 13, p. 1562367. . Acesso em: 19 nov. 2025.

[40] ROCHA, S. S. DA *et al.* Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments. **Brazilian dental journal**, 2006. v. 17, n. 2, p. 126–129. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16924339/>. Acesso em: 28 dez. 2024.

[41] SALVADOR, C. A. F. *et al.* A compilation of experimental data on the mechanical properties and microstructural features of Ti-alloys. **Scientific Data**, 1 dez. 2022. v. 9, n. 1, p. 188. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9042935/>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[42] SANTOS, Rafael F.M. DOS *et al.* New MAO coatings on multiprincipal equimassic β TiNbTaZr and TiNbTaZrMo alloys. **Biomedical Engineering Advances**, 1 jun. 2025. v. 9, p. 100139. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667099224000288>. Acesso em:

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

20 nov. 2025.

[43] SARRAF, M. *et al.* A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications. Bio-Design and Manufacturing. **Springer**.

[44] SIENIAWSKI, J. *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys. **Titanium alloys**. [S.l.]: [s.n.], 2013, p. 69–80.

[45] SOUSA, R. M. F. DE *et al.* Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. Educación Química, 1 jul. 2013. v. 24, n. 3, p. 343–346. Disponível em: <https://www.elsevier.es/es-revista-educacion-quimica-78-articulo-tantalo-breve-historico-propriedades-e-S0187893X13724844>. Acesso em: 19 nov. 2025.

[46] SOUSA, T. S. P. *et al.* Surface aspects of novel Bio-HEAs MAO-treated in a Ca-, P-, and Mg-rich electrolyte. **Applied Surface Science**, 15 ago. 2024. v. 664, p. 160227. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433224009401>. Acesso em: 20 nov. 2025.

[47] WANG, R. *et al.* High Strength Titanium with Fibrous Grain for Advanced Bone Regeneration. **Advanced Science**, 2 jun. 2023. v. 10, n. 16. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/369895721_High_Strength_Titanium_with_Fibrous_Grain_for_Advanced_Bone_Regeneration>. Acesso em: 16 nov. 2025.

[48] WANG, X. *et al.* Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review. **Biomaterials**, 1 mar. 2016. v. 83, p. 127–141. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142961216000144>. Acesso em: 16 nov. 2025.

[49] WANG, X. J. *et al.* Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bovine bone measured by nanoindentation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 1 jun. 2006. v. 16, n. SUPPL., p. s744–s748. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1003632606602938>. Acesso em: 1o nov. 2025.

[50] WONG, K. K. *et al.* A Review: Design from Beta Titanium Alloys to Medium-Entropy Alloys for Biomedical Applications. **Materials**, 1 nov. 2023. v. 16, n. 21, p. 7046. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10650816/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[51] WU, H. *et al.* A Review of Past Research and Some Future Perspectives Regarding Titanium Alloys in Biomedical Applications. **Journal of Functional Biomaterials** 2025, Vol. 16, Page 144, 18 abr. 2025. v. 16, n. 4, p. 144. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4983/16/4/144/htm>. Acesso em: 2 nov. 2025.

[52] YAN, S. G. *et al.* Metaphyseal anchoring short stem hip arthroplasty provides a more physiological load transfer: a comparative finite element analysis study. **Journal of orthopaedic surgery and research**, 1 dez. 2020. v. 15, n. 1. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33121506/>. Acesso em: 16 nov. 2025.

[53] ZHANG, C. *et al.* Hierarchical nano-martensite-engineered a low-cost ultra-strong and ductile

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55

titanium alloy. **Nature Communications**, 1 dez. 2022. v. 13, n. 1, p. 5966. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9550820/>. Acesso em: 18 nov. 2025.

[54] ZHANG, K. *et al.* Effect of heat treatment on electrochemical behavior of biocompatible Ti–Ta–Nb–Zr alloys prepared by selective laser melting. **International Journal of Electrochemical Science**, set. 2024. v. 19, n. 9, p. 100751. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S145239812400292X>.

[55] ZHOU, Y. L.; NIINOMI, Mitsuo; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, 25 abr. 2004. v. 371, n. 1–2, p. 283–290. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509303014783>. Acesso em: 1o nov. 2025.

Versão Final Homologada
02/01/2026 13:55