

PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCOMPATIBILIDADE EM LIGAS DO SISTEMA Ti-Ta CONTENDO OXIGÊNIO

S.L.M. Ruiz¹; A.P.R.A. Claro²; C. R. Grandini¹

¹ UNESP – Univ. Estadual Paulista, Lab. Anelasticidade e Biomateriais, 17.033-360, Bauru, SP

² UNESP – Univ. Estadual Paulista, Depto. Materiais e Tecnologia, 12.516-410, Guaratinguetá, SP
email: samlea@fc.unesp.br

RESUMO

Devido à excelentes propriedades, como resistência à corrosão, ótima relação resistência mecânica/densidade, bom comportamento em altas temperaturas, o titânio é muito empregado na indústria química e aeroespacial. Atualmente, seu uso ampliou-se para o campo de biomateriais, devido à sua excelente biocompatibilidade e módulo de elasticidade reduzido, favorecendo-o para confecção de próteses ortopédicas e odontológicas. Ligas promissoras são as do sistema Ti-Ta e pesquisas têm se voltado a caracterizar e compreender o comportamento deste sistema. Neste trabalho, amostras de ligas de Ti-Ta contendo 8 e 16% (%p.) e dopadas com oxigênio intersticial foram preparadas e caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, dureza, módulo de elasticidade e testes de citotoxicidade in vitro.

Palavras-chave: biomateriais, ligas de titânio, oxigênio intersticial.

INTRODUÇÃO

O crescente aumento na expectativa de vida da sociedade resultou numa igual demanda e procura por biomateriais⁽¹⁻²⁾. Entre todas as possibilidades de uso de um biomaterial num organismo, a área ortopédica é a mais evidente, devido à alta demanda⁽³⁾. Isso tem exigido da ciência grandes avanços em termos de biomateriais metálicos. A vantagem do uso de biomateriais metálicos é sua alta resistência à fratura e elevada resistência mecânica⁽⁴⁾. Os biomateriais metálicos mais utilizados como próteses são confeccionados em aço inoxidável 316 e 316L, ligas de Co-Cr, o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V.

As ligas a base de Ti são materiais promissores para aplicações biomédicas, sobretudo na área ortopédica⁽⁵⁾. A escolha se dá pela combinação de algumas propriedades, como alta resistência mecânica (tornando-se pouco susceptível a

fraturas), baixos valores de módulo de elasticidade, mais similares ao osso⁽⁶⁾, resistência à fadiga e tração, ductibilidade e biofuncionalidade e ainda elevada resistência à corrosão⁽⁷⁾. Tradicionalmente, a liga Ti-6Al-4V e o Ti-cp são os mais utilizados para fins biomédicos. Devido à associação do V com efeitos tóxicos e reações adversas em alguns tecidos e o Al com desordens neurológicas⁽⁸⁻¹⁰⁾, novas ligas a base de Ti, sem a presença destes elementos tem sido desenvolvidas. Pesquisas recentes com biomateriais metálicos têm indicado que ligas que contenham elementos não tóxicos e bioinertes, como Nb, Zr, Mo e Ta como elementos de liga adicionados ao titânio são materiais promissores para tais fins⁽¹⁾. Assim como o Ti tem afinidade com os elementos substitucionais citados acima, também tem bastante afinidade com elementos intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar de maneira significativa a dureza e diminuir a ductibilidade. Como estes modificam a tenacidade do titânio e suas ligas, para aplicações que onde exigem grande esforço mecânico (como no caso de próteses ortopédicas) as ligas devem conter quantidades bem baixas destes elementos e seu controle é de fundamental importância para o bom desempenho do biomaterial⁽¹¹⁾.

A técnica de espectroscopia mecânica permite o estudo da interação de elementos intersticiais e substitucionais com a matriz metálica e ainda, pode-se obter o módulo dinâmico do material estudado, pois esta grandeza está experimentalmente associada ao amortecimento das vibrações livres do sistema, a dissipação de energia elástica e a frequência de oscilação do sistema. O módulo de elasticidade é proporcional ao quadrado da frequência de oscilação⁽¹²⁾.

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência de oxigênio em solução sólida, presente na liga Ti-8%pTa e Ti-16%pTa, por meio de medidas de densidade, difração de raios X, microdureza, espectroscopia mecânica (para obtenção do módulo de elasticidade) e análise de citotoxicidade *in vitro*.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de Ti-cp, com 99,7% de pureza, e Ta, com 99,8% de pureza, ambos adquiridos da Aldrich Inc. Estes elementos foram cortados e pesados nas proporções adequadas, ou seja, 8 e 16% (em peso) de tântalo, decapados em solução química e fundidos em forno a arco voltaico, formado por um cadinho de cobre refrigerado com água um eletrodo não consumível de tungstênio e atmosfera de argônio.

Após a fusão, as amostras foram conformadas por forjamento rotativo à quente, com temperatura de trabalho de 1000°C, até se obter amostras com 4 mm de diâmetro. Para isto, usou-se um equipamento de forjamento rotativo a quente, da marca FENN, modelo EF.

As amostras com perfil cilíndrico foram tratadas termicamente (para alívio de tensões internas) e dopadas com oxigênio intersticial. O recozimento foi realizado em temperatura de 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por 24h. Após este tempo, foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente. A dopagem com elementos intersticiais se deu de maneira análoga, mas aquecidas até 700 °C. Atingida esta temperatura, introduziu-se pressão parcial de 10^{-2} Torr de oxigênio. As amostras permaneceram nesta temperatura por 2 horas e durante este tempo, houve monitoramento da absorção do gás. Passado este tempo, as amostras foram resfriadas rapidamente com água, para garantir o aprisionamento de O₂. A nomenclatura das amostras se deu de acordo com a condição de trabalho, isto é, condição #1, fusão + forjamento; condição #2, fusão + forjamento + tratamento térmico e condição #3, fusão + forjamento + tratamento térmico + dopagem.

Passada as etapas de processamento, as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, utilizando-se uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation; difração de raios X, utilizando equipamento da marca Rigaku, modelo D/Max – 2100/PC, com radiação cobre K α , comprimento de onda de 1,546Å, corrente de 29mA e potencial de 40KV, com intervalo de 10 a 100° (θ), no modo contínuo, por intermédio do método do pó; microdureza, utilizando-se um microdurometro da marca Shimadzu, modelo HVM-2, que está acoplado a um microcomputador, com carga de 1,961N, durante 60 segundos; espectroscopia mecânica (para obtenção do módulo de elasticidade), utilizado um Pêndulo de Torção com frequência em torno de 30 Hz, num intervalo de temperatura de 100 a 700 K, taxa de aquecimento de 1K/min. e vácuo na ordem de 10^{-7} mbar e ensaios de citotoxicidade *in vitro*, utilizando-se células MC3T3-E1 p5 a p15 (uma linhagem celular pré osteoblástica, proveniente de calvária de camundongos, *Mus musculus*, recém nascidos) (ATCC – Cultures™).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificação da estequiometria, as ligas Ti-8%pTa e Ti-16%pTa foram submetidas à análise da composição química, realizado no Centro de

Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da UFSCar. Observa-se que a estequiometria está de acordo com o esperado. Para verificação da quantidade de oxigênio nas amostras de Ti-Ta, foram realizadas medidas no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, utilizando um equipamento Leco TC-400. A análise de composição química e os valores de concentração de oxigênio são mostrados na Tabela 1. No caso das amostras tratadas termicamente, tanto nas amostras Ti-8%pTa e na amostras Ti-16%pTa, houve uma diminuição da concentração de oxigênio, devido ao processo de desgaseificação⁽¹³⁾.

Tabela 1 - Análise química e de concentração de oxigênio das amostras de Ti-Ta.

Elemento	Ti-8%pTa	Ti-16%pTa
Co	<0,002	<0,002
Cr	0,010	0,009
Cu	<0,001	0,001
Fe	0,022	0,022
Mn	0,002	0,002
Ni	0,007	0,007
Ta	8,44	15,74
Ti	balanço	balanço

Amostra	Concentração de oxigênio (% p.)
Ti-8%Ta#1	0,293±0,003
Ti-8%Ta#2	0,205±0,002
Ti-8%Ta#3	0,200±0,004
Ti-16%Ta#1	0,186±0,009
Ti-16%Ta#2	0,176±0,005
Ti-16%Ta#3	0,208±0,008

O valor teórico da densidade para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa são de 4,80 g/cm³ e 5,08 g/cm³, respectivamente, originando um erro experimental de 1% para ambas as amostras. A Figura 1 mostra os valores de densidade para as amostras de Ti-Ta e também em função da concentração de oxigênio. Analisando os valores de densidade em função do teor de oxigênio para as amostras que contém 8% e 16% em peso de Ta, pode-se afirmar que não houve aumento de densidade devido ao tratamento térmico e nem mesmo com o processo de dopagem com intersticiais.

Os resultados das medidas de microdureza Vickers, para as amostras de Ti-Ta são mostrados na Figura 2, onde pode ser observado que para amostra Ti-8%pTa, tem-se uma tendência à redução da microdureza com o aumento da concentração de oxigênio. Para as amostras Ti-16%pTa, pode-se dizer que os valores de microdureza permanecem praticamente constantes. A presença de elementos intersticiais (H, C, N e O) tendem a aumentar a dureza, a resistência mecânica e diminuir a ductibilidade do Ti. Levando-se em conta que o oxigênio é

elemento intersticial mais importante em termos de alteração nas características mecânicas, o controle do seu teor é de grande importância para o desempenho da liga⁽¹⁵⁾. Como este elemento intersticial diminui a tenacidade do Ti e aumenta a dureza, aplicações biomédicas que exigem grandes níveis de resistência mecânica necessitam de ligas que contenham quantidades bastante reduzidas deste elemento intersticial, que é o caso das ligas estudadas.

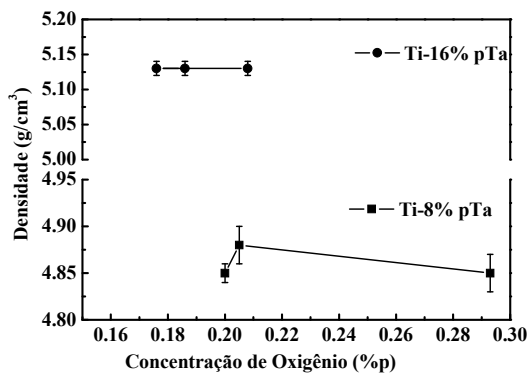


Fig. 1 – Valores de densidade para as amostras de Ti-Ta em função da quantidade de oxigênio

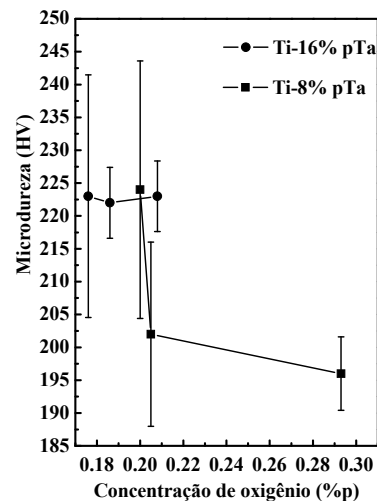


Fig. 2 – Microdureza das amostras estudadas e em função da concentração de oxigênio.

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa em todas condições de estudo, onde pode ser observado que os difratogramas apresentam a predominância de picos que caracterizam a fase α do Ti. Pode-se afirmar que a adição de elementos intersticiais não causou grandes alterações, de acordo com esta análise, no posicionamento dos picos característicos da estrutura cristalina, prevalecendo a do Ti⁽¹⁴⁾.

A técnica do Pêndulo de Torção permite obter o módulo de elasticidade dinâmico do material estudado. Assim, pode-se medir o amortecimento das vibrações livres do sistema, relacionado com a dissipação da energia elástica e medir a frequência de oscilação f , associando o módulo de elasticidade com a equação⁽¹⁶⁾:

$$E = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda I f^2 \quad \text{com} \quad \Lambda = \frac{32L}{\pi d^4}$$

onde: L é o comprimento e d é o diâmetro da amostra; f é a frequência de oscilação do sistema.

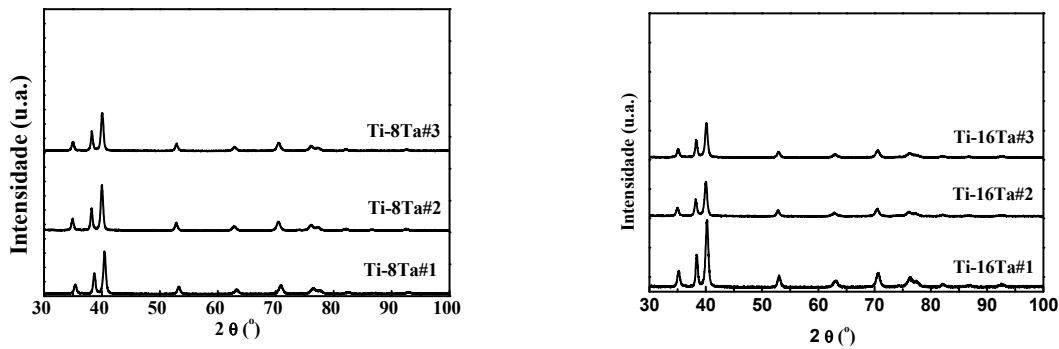


Fig. 3 – Difratoograma de raios X para as amostras Ti-8%pTa (a) e Ti-16%pTa (b).

A Figura 4 mostra os resultados do módulo de elasticidade para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa, em todas as condições de estudo. Para as amostras com 8%p de Ta, os valores de módulo de elasticidade à temperatura ambiente variam entre 134 e 140GPa. Dessa forma, pode-se dizer que a diferença de valores obtidos é relativamente pequena. Associando isto com valores de concentração de oxigênio, corrobora com o fato da dopagem não ter sido efetiva para as amostras Ti-8%Ta, pois se verifica pouca influência nos valores de módulo de elasticidade. No caso das amostras com 16%p em Ta, os valores estão entre 103 e 126GPa. A amostra Ti-16Ta#1 é a que apresenta melhor valor de módulo entre todas as amostras estudadas (103 GPa).

As análises biológicas de citotoxicidade direta para as amostras de Ti-Ta utilizadas neste trabalho estão de acordo com norma ISO 10993⁽¹⁷⁾, cujos resultados são mostrados na Figura 5. Para todas as amostras analisadas, nenhuma apresentou caráter citotóxico, ou seja, todas apresentaram valores de absorção de luz acima do controle positivo de toxicidade. Desta forma, podemos afirmar, que o tratamento térmico e dopagem com oxigênio intersticial não influenciaram nos resultados de citotoxicidade direta dos materiais estudados.

CONCLUSÕES

Os valores de densidade para as amostras Ti-8%Ta e Ti-16%Ta diferem em apenas 1% do valor teórico calculado e não foi observado aumento significativo na densidade devido à dopagem com oxigênio. As medidas de difração de raios X revelam picos característicos da fase α do titânio, mostrando que o tratamento térmico e dopagem como oxigênio não foram suficientes para provocar grandes

mudanças na estrutura cristalina das amostras estudadas, prevalecendo a fase α do titânio. Os valores de dureza e módulos de elasticidade não foram influenciados pelos processos de tratamento térmico e dopagem com oxigênio intersticial. As análises de biocompatibilidade *in vitro* mostram que todas as amostras nas condições estudadas não apresentam carácter citotóxico, sendo consideradas (de acordo com essas análises) biocompatíveis.

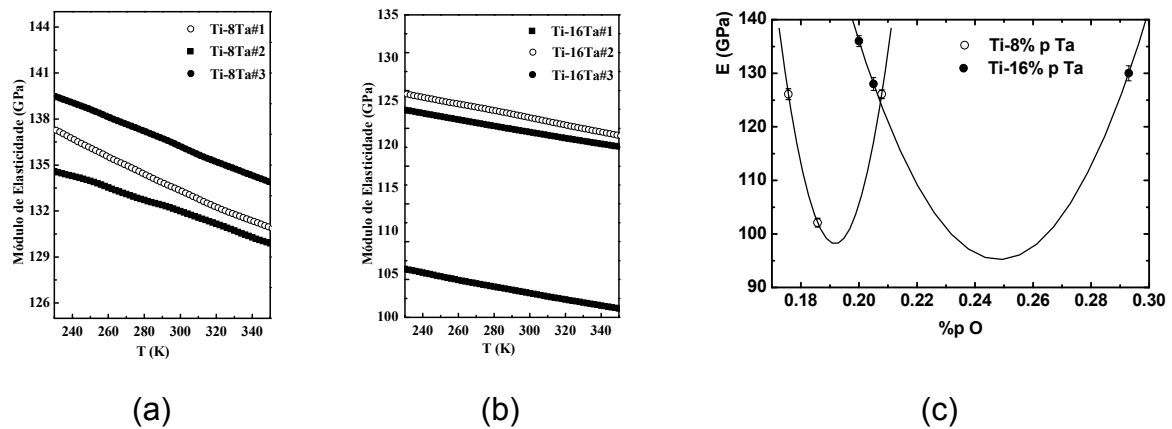


Fig. 4 – Módulo de Elasticidade em função da temperatura para as amostras Ti-8%pTa (a); Ti-16%pTa (b) e em função da concentração de oxigênio (c).

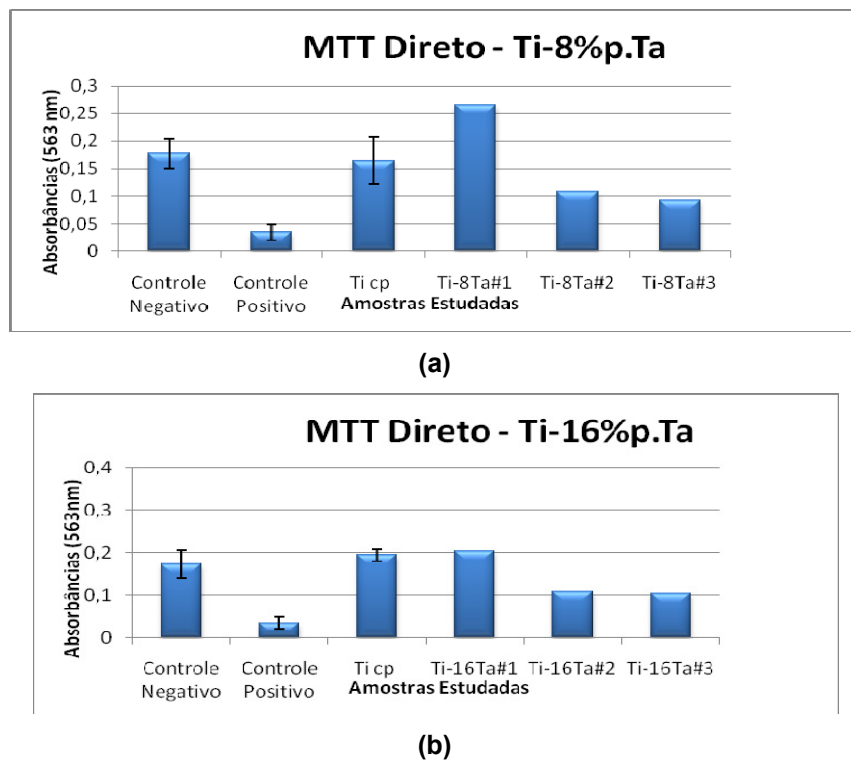


Fig. 5 – Teste de citotoxicidade para as amostras de Ti-8%pTa (a) e Ti-16%pTa (b) estudadas neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf (USP/FOB), pelas medidas de microdureza, à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M. Microstructure and mechanical properties of Ti-50mass%Ta for biomedical applications. **Journal of Alloys Compounds**. v. 466, p. 535-542, 2008.
- (2) ORÉFICE, R.L.; MAGALHÃES, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Ed. Cultura Médica, Rio de Janeiro, 2006.
- (3) KURTZ, S.M.; DEVINE, J.N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**. v. 28, p. 4845-4869, 2007.
- (4) KOKUBO, T. Biomaterials research in Japan. **Journal of the Royal Society**. v. 6, p. 267-268, 2009.
- (5) NIINOMI, M. Mechanical properties biomedical titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**. v. 243, p. 243-236, 1998.
- (6) TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**. v. 24, p. 683-687, 2004.
- (7) BEUTNER, R. Biological nano-functionalization of titanium-based biomaterials surface: a flexible toolbox. **Journal of the Royal Society**, v.7, p. 93-105, 2009.
- (8) HELSEN, J.A.; BREME, H.J. **Metals as Biomaterials**. 1ª Edição, Toronto, 1998.
- (9) LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**. New York, Ed. Springer, 2003.
- (10) LEYENS, C.; PETERS, M., **Titanium and Titanium Alloys**, Willey, New York, 2005.
- (11) SANTOS, D.R. **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**, Tese de Doutorado - (Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá), Guaratinguetá, 2006.
- (12) GRANDINI, C.R. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 21, n. 1-2, p. 13-16, 2002.
- (13) MIRANDA, P.E.V.; RODRIGUES, J.A. **Gases em metais e ligas – fundamentos e aplicações na engenharia**. Ed. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994.
- (14) MAJUMDAR, P.; SINGH, S.B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus as biomaterials titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – a comparative study. **Materials Science and Engineering A**. v. 489, p. 419-425, 2008.
- (15) DONACHIE, M.J. **Titanium - a technical guide**. ASTM, 2a. edição, 2000.
- (16) PINTÃO, C.A.F.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R. Medida do momento de inércia de um Pêndulo de Torção para estudo de relaxações anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 25, p. 189-192, 2006.
- (17) ISO 10993-5, (E). **Biological evaluation of medical devices - Part 5 - Tests for cytotoxicity: in vitro methods**, 1992.

MECHANICAL PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY IN ALLOY Ti-Ta SYSTEM CONTAINING OXYGEN

ABSTRACT

Due to the excellent properties such as corrosion resistance, good mechanical strength/density, good performance at high temperatures, Ti is very useful in the chemical industry and aerospace. Currently, their use has expanded to the field of biomaterials, due to its excellent biocompatibility and reduced elasticity modulus, favouring the production of orthopaedic and dental prostheses. Promising alloys are the Ti-Ta system and researches have been directed to describe and understand the behavior of this system. In this paper, samples of Ti-Ta alloys containing 8 and 16% (wt%) containing interstitial oxygen were prepared and characterized by density, x-ray diffraction, hardness, elasticity modulus measurements and *in vitro* cytotoxicity tests.

Keywords: Biomaterials, Ti alloys, interstitial oxygen.