

AVALIAÇÃO DO RECOBRIMENTO BIOMIMÉTICO EM LIGAS DE Ti-27Nb-13Zr

Marcio W. D. Mendes, Carola G. Ágreda, Ana H. A. Bressiani, José C. Bressiani

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (SP), Brasil

E-mail: mwdmendes@ipen.br

Resumo. Ligas de titânio são biomateriais metálicos amplamente utilizados na área médica-odontológica por apresentarem características favoráveis à implantação óssea, como, boas resistências à fadiga e à corrosão, baixa densidade relativa, elevada resistência mecânica e biocompatibilidade. Apesar disso, esses materiais não são bioativos, ou seja, não formam ligações químicas diretamente com o osso. Para promover a bioatividade em superfícies de componentes à base de ligas de titânio pode-se utilizar o tratamento químico à base de NaOH associado à imersão em solução simuladora de fluido corporal (SBF); este tratamento de superfície possibilita a formação de um recobrimento à base de fosfatos de cálcio. O objetivo deste estudo é avaliar a formação de recobrimento biomimético em amostras de liga de titânio (Ti-27Nb-13Zr) sinterizada a 1300 °C, por 3 h. As amostras com a superfície tratada foram inseridas em SBF por períodos de 3, 7, 11 e 15 dias. A caracterização da camada formada foi realizada a partir de difratogramas de raios X, análise de reflectância difusa no infravermelho (DRIFT) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observada a formação de recobrimento à base de fosfatos de cálcio sobre a liga desde o terceiro dia de imersão em SBF.

Palavras-chave: SBF, Apatita, Recobrimento biomimético, ligas de titânio.

1. INTRODUÇÃO

Ligas de titânio são materiais conhecidos por apresentar baixa densidade relativa, alta resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e baixo módulo elástico quando comparados com outras ligas metálicas também usadas em medicina, como, ligas de aço inox 316L e ligas de Co-Cr [Geetha, et al, 2001; Long; Rack, 1998; Niinomi, 2002].

As ligas de Ti mais utilizadas em aplicações biomédicas, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, possuem elevado grau de incompatibilidade biomecânica devido ao alto valor do módulo elástico (cerca de 120 GPa) quando comparado com o módulo do osso humano (~ 30GPa). Além disso, essas ligas são constituídas por elementos (Al e V) que liberam íons tóxicos no organismo humano levando a efeitos indesejáveis a longo prazo como: inibição do crescimento ósseo, mal de Alzheimer e irritação do sistema respiratório [Geetha, et al, 2004]. Portanto, é extremamente importante o estudo com ligas do sistema Ti-Nb-Zr por seus constituintes serem elementos biocompatíveis. O nióbio é conhecido como estabilizador da fase β e reduz o módulo de elasticidade das ligas de Ti. A presença de Zr melhora a resistência à corrosão devido à criação de camada passivadora [Geetha, et al, 2004].

Uma das formas de determinar a composição de ligas com módulo elástico conveniente é através do método da teoria do orbital molecular ou “conceito elétrons d” que consiste no cálculo de dois parâmetros B_0 (ordem de ligação) e M_d (nível de energia do orbital d). Essa técnica permite a obtenção de ligas de Ti com menor módulo de elasticidade. De acordo com essa teoria existe uma relação direta do módulo de Young com o valor da ordem de ligação, à medida que esse aumenta as ligas apresentam menor módulo elástico [Abdel-Hady; Hinoshita; Morinaga, 2006; Morinaga, et al., 1992].

As ligas de Ti são materiais bioinertes, logo, para promover bioatividade são utilizadas técnicas de modificações superficiais [Wei, et al., 2007], como aspersão por plasma spray, método sol-gel, deposição eletroquímica e eletroforese [Kuroda, et al., 2001]. Entre os métodos existentes, o recobrimento biomimético é uma técnica que apresenta diversas vantagens como: baixo custo, capacidade de recobrimento em superfícies porosas e com geometria complexa, possibilidade de aplicação a materiais poliméricos uma vez que a temperatura utilizada no processo é baixa. [Rocha, 2010].

A técnica consiste na imersão do substrato a ser recoberto em solução simuladora de fluido corporal (SBF), com composição, temperatura e pH próximas às do plasma sanguíneo. Nessas condições, pode ocorrer a formação de camadas à base de fosfato de cálcio semelhantes ao constituinte mineral ósseo [Bharati; Sinha; Basu, 2005]. O titânio e suas ligas não induzem naturalmente a nucleação de fosfato de cálcio em ambiente fisiológico ou em soluções supersaturadas em cálcio e fósforo. Para promover a bioatividade nesses materiais, podem-se utilizar tratamentos químicos que condicionem a superfície de forma a ancorar alguns grupos específicos, responsáveis por induzir a nucleação dos fosfatos de cálcio [Andrade, et al., 2000].

O tratamento químico mais reportado na literatura é o alcalino, com a utilização de NaOH, que permite a formação do grupo TiOH sobre a superfície do titânio em SBF. Em virtude da troca iônica, o pH da solução aumenta, pois os íons H_3O^+ são removidos da solução favorecendo o processo de nucleação de alguns fosfatos. Os grupos Ti-OH reagem com os íons cálcio da solução formando compostos amorfos à base de cálcio, que por sua vez, reagem com os íons fósforo e carbonato da solução dando origem à camada de apatita [Feng; Wang; Cui, 1999]. Geralmente, revestimentos biomiméticos de Ca-P necessitam de imersão por período de 14 a 28 dias com troca constante de SBF [Bharati; Sinha; Basu, 2005].

O objetivo deste trabalho é avaliar a formação do recobrimento biomimético na liga de Ti-27Nb-13Zr preparada por metalurgia do pó, após tratamento alcalino e imersão em SBF por períodos de 3, 7, 11 e 15 dias e verificar a formação de apatitas na superfície dos substratos em tempos inferiores ao padrão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Ti-27Nb-13Zr, utilizada como substrato, foi preparada a partir da moagem de pós de Ti, Nb e Zr. Os pós de nióbio e zircônio foram obtidos da hidrogenação de cavacos e esponjas, respectivamente. A temperatura utilizada nesse processo foi de 650 °C, para o Zr, e de 700 °C, para o Nb. O hidreto de Ti não passou por esse processo uma vez que o mesmo foi adquirido junto a Brats – Filtros Sinterizados & Pós Metálicos Especiais. Os pós-hidrogenados foram misturados proporção da liga e moídos a úmido em frasco de óxido de zircônio com ciclohexano (C_6H_{12}) por um período de 10 h, velocidade de 300 rpm e razão bola para pó de 10:1, esferas de ZrO_2 com diâmetro de 5 mm. Foi utilizado moinho de alta energia do tipo Pulverisette 7 Premium produzido pela Fritsh GmbH. Ao término da moagem foi feita a

secagem dos pós, por redução de pressão no interior do frasco que possui adaptação para a conexão com bomba mecânica de vácuo.

Porções de $\approx 0,5$ g foram pré-compactadas uniaxialmente em matriz de 6,5 mm de diâmetro, seguidas de compactação isostática a frio, 200 MPa. As amostras foram sinterizadas a 1300 °C, por um período de 3 h, em tubo de alumina acoplado a um sistema de vácuo, e resfriadas até a temperatura ambiente no interior do próprio tubo. A dehidrogenação dos pós ocorre durante o aquecimento dos corpos de prova sob vácuo [Candioto; Nunes, 2006].

As amostras sinterizadas foram lavada em acetona e água ultra pura (MilliQ, Milipore), passaram por tratamento alcalino com solução de NaOH de 5M, temperatura de 60 °C, por um período de 24 h.

Após essa etapa, as amostras foram imersas em SBF. Essa solução foi obtida por dissolução dos reagentes NaCl, KCl, K_2HPO_4 , $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaHCO_3$ e Na_2SO_4 em água ultra pura, sob agitação constante e temperatura de 36,5 °C. O pH foi ajustado a 7,25 utilizando soluções tampões de HCl (0,1M) e tris(hidroximetilaminometano) [Rigo et al, 2004].

Os substratos foram colocados individualmente em recipientes de polietileno que foram preenchidos com SBF segundo a razão 1:1 (relação da área superficial do substrato para volume da solução), mantidos em equipamento com agitação constante e temperatura de 36,5 °C (Tecnal TE – 420). Os períodos de avaliação foram de 3, 7, 11 e 15 dias e a renovação da solução foi realizada a cada três dias.

A liga foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM – Philips XL-30) e difração de raios X (Rigaku – DMAX 2200). As amostras após tratamento alcalino foram caracterizadas por MEV e EDS e após imersão em SBF foram utilizadas as técnicas de MEV, DRX e espectroscopia de reflectância difusa (Thermo Nicolet 870 – NEXUS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Está apresentado na Fig.1 o difratograma e uma micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-27Nb-13Zr sinterizada a 1300 °C, por 3 h, cujo módulo elástico é de 75 GPa [Mendes; Bressiani, A. H.; Bressiani, J. C., 2012]. O valor do módulo de Young da liga está próximo do esperado pela teoria do orbital, 70 Gpa.

A liga é formada majoritariamente pelas fases de Ti- α , de estrutura cristalina hexagonal compacta – HC, e Ti- β , de estrutura cúbica de corpo centrado – CCC. Nota-se também a presença da fase martensítica α'' , Fig.1(a). Verifica-se que liga possui uma estrutura equiaxial com grãos α (região escura) dispostos na matriz β (região clara), Fig.1(b).

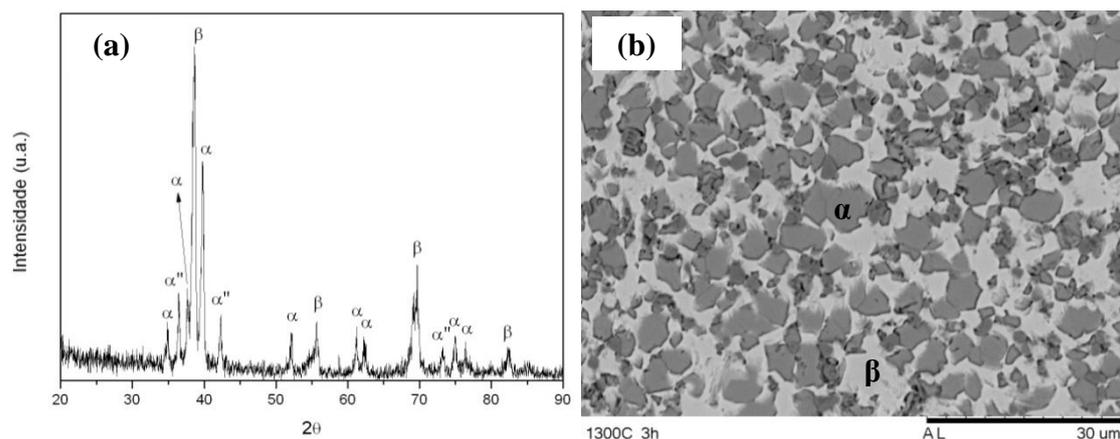


Fig. 1 – Difratoograma de raios X (a) e micrografia eletrônica de varredura (b) da liga Ti-27Nb-13Zr sinterizada a 1300 °C / 3 h.

Na Fig.2 são apresentadas micrografias das amostras submetidas ao tratamento alcalino com a solução de NaOH (5M), com o intuito de conferir grupos funcionais responsáveis pela adesão de apatitas após a imersão do substrato em SBF. Observa-se uma superfície com relevo irregular e texturizada Fig.2(a), e regiões com formações de bastões ou agulhas, Fig.2(b) e Fig.2(c).

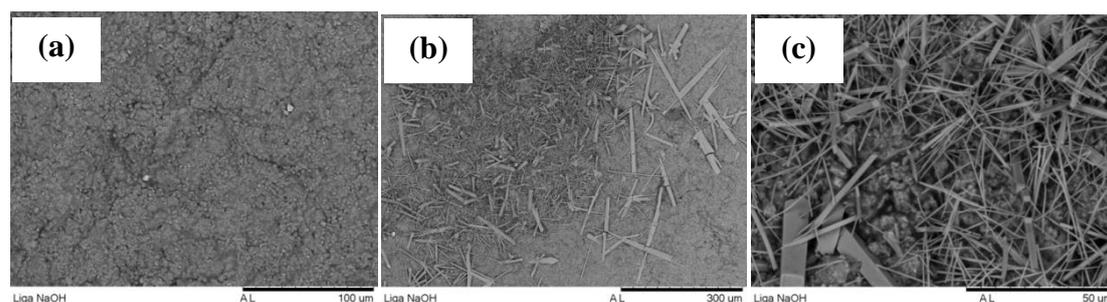


Fig. 2 – MEV da superfície da liga tratada com solução NaOH.

Pela Fig.3, pode-se verificar a análise semiquantitativa por EDS dessas amostras. Além dos elementos relacionados com a liga (Ti, Nb e Zr), nota-se também a grande quantidade de oxigênio e sódio, que são indicativos de que houve a formação do titanato de sódio na superfície do substrato.

Segundo Gao et al. (2012) a formação deste titanato ocorre pela reação da camada superficial passivadora de óxido de titânio, (TiO_2), que é dissolvida parcialmente na solução de NaOH devido ao ataque corrosivo de íons de OH^- produzindo hidretos carregados negativamente, ($[\text{HTiO}_3]^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$), na superfície do substrato. Esse produto reage com íons de Na^+ presente na solução NaOH resultando na formação de titanato de sódio, que favorece a formação e ligação química do substrato com uma camada à base de fosfatos de cálcio [Yang, et al. 2004].

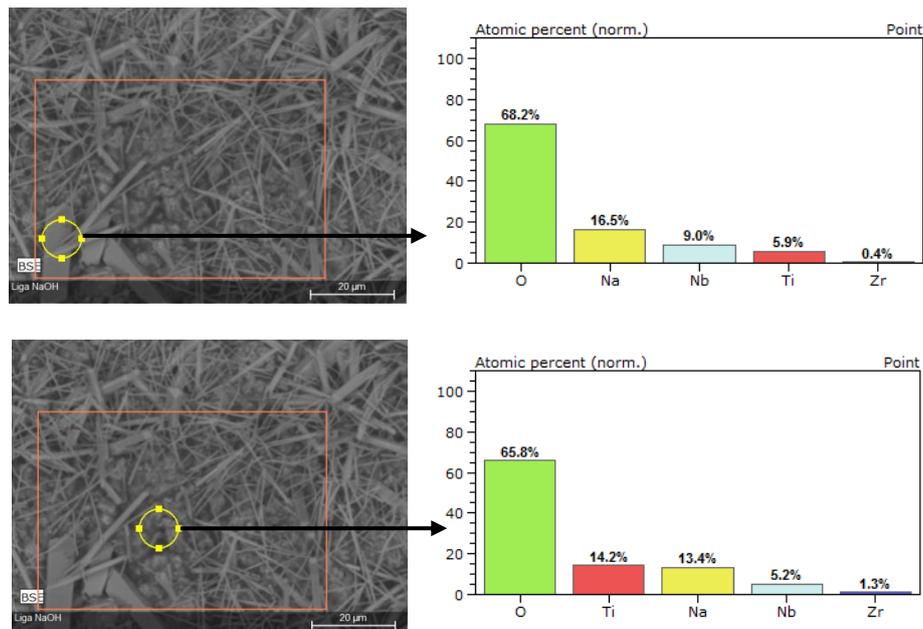


Fig. 3 – Micrografias evidenciando as regiões analisadas por EDS, da amostra submetida a tratamento alcalino.

Nas Figs. 4(a), (b), (c) e (d) são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura das amostras após tratamento alcalino e imersão em SBF por períodos de 3, 7, 11 e 15 dias, respectivamente. Pode-se observar pelo aspecto morfológico da superfície nos tempos avaliados que houve a formação e revestimento globular de apatita sobre a superfície. Na Fig. 4(c) verifica-se também a presença de microfissuras que são formadas devido à espessura do revestimento.

A formação de apatita a partir da imersão das amostras em solução SBF ocorre pela liberação de íons de Na^+ do titanato de sódio obtidos pelo tratamento com NaOH. Esses íons interagem com os íons de H_3O^+ aumentando a concentração de OH^- e a atividade iônica do fluido. Os grupos de Ti-OH carregados negativamente formam-se sobre a superfície do revestimento da liga de titânio e combinam-se com íons de Ca_2^+ do fluido para formar titanato de cálcio. Se houver um número suficiente do grupo Ti-OH na superfície do revestimento, os íons de cálcio acumulam-se sobre a superfície produzindo uma carga geral positiva. Como resultado, a superfície carregada positivamente combina-se com fosfato carregado negativamente, existente na solução simuladora de fluido corporal, para formar íons de fosfato de cálcio amorfo. O fosfato de cálcio transforma-se espontaneamente em apatita, uma vez que ela é a fase estável em ambiente corpóreo [Chen, et al. 2007]

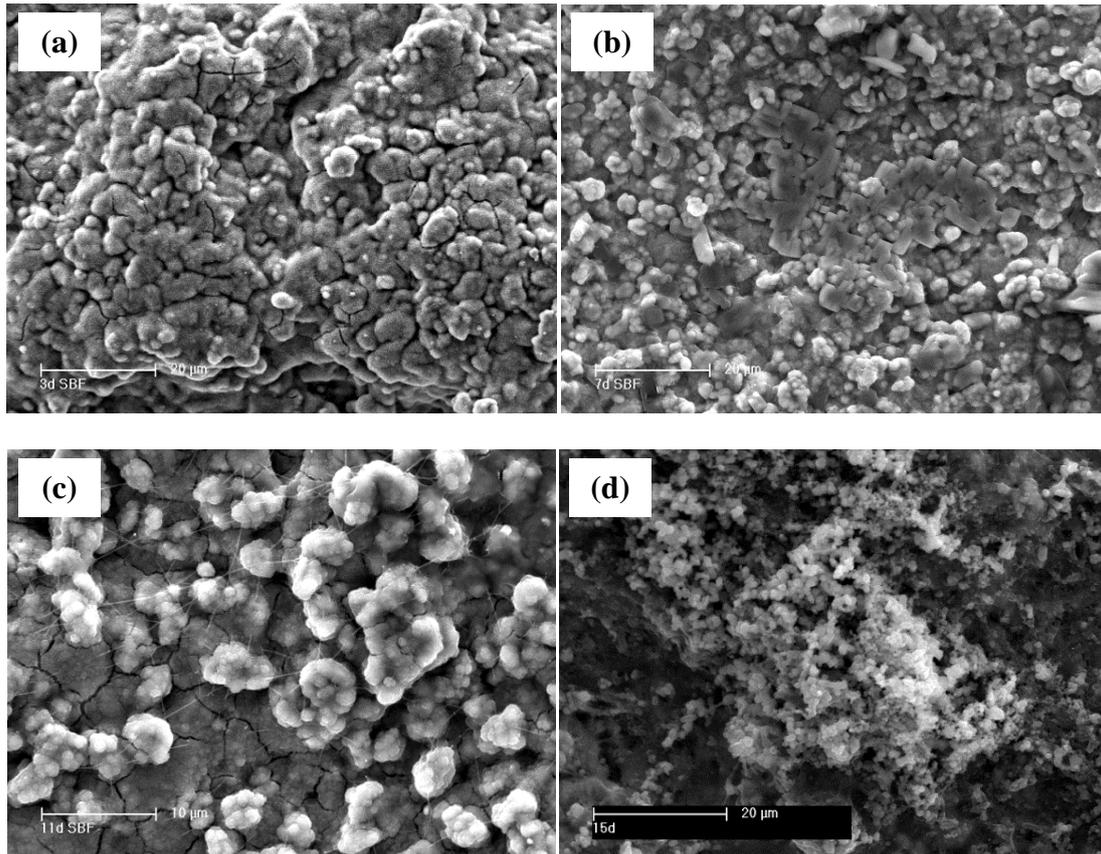


Fig. 4 – MEV das amostras após imersão em SBF por períodos de 3 dias (a), 7 dias (b), 11 dias (c) e 15 dias (d).

Foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em todos os substratos (3, 7, 11 e 15 dias), tendo-se constatado a presença de picos relacionados à presença de Ca e P, ambos indicativos da camada à base de fosfato de cálcio. Na Fig. 5 está o espectro obtido por EDS da amostra imersa por 15 dias em SBF. Verificam-se, além da presença de picos intensos relacionados com fósforo e cálcio, os picos relativos aos elementos constituintes da liga e da solução simuladora de fluido corporal.

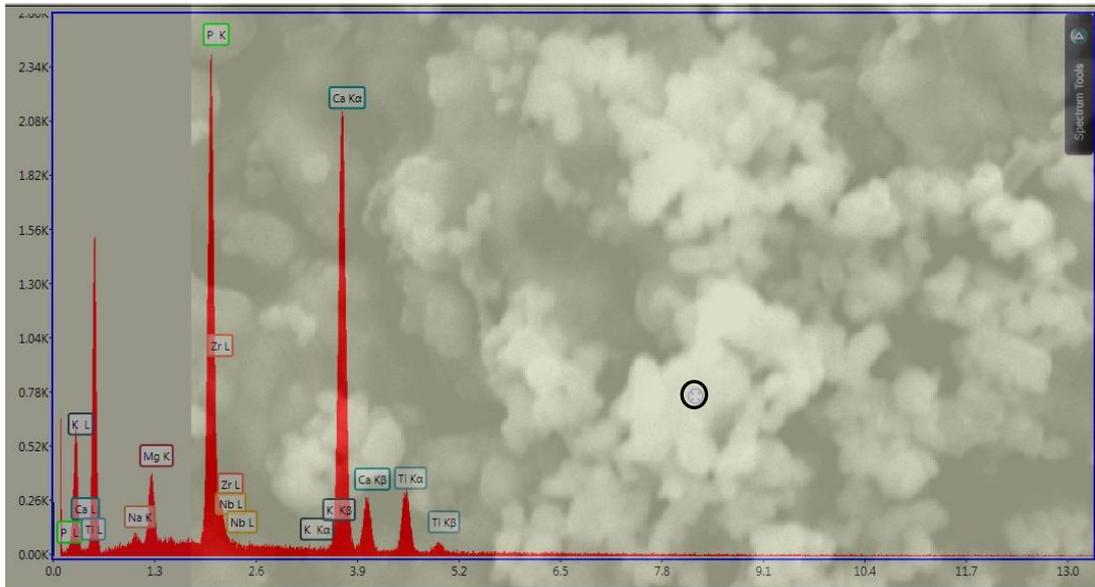


Fig. 5 – Espectro por EDS para a amostra imersa por 15 dias em SBF.

Na Fig.6 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras após diferentes períodos de tratamento em SBF. Os difratogramas foram comparados com o banco de dados PDF – 2 do International Centre for Diffraction Data (ICDD). As fases encontradas foram: monetita (m): (CaHPO_4 , 77-0128); brushita (b): ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 72-1240); hidroxiapatita (h): ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, 24-0033) e titanato de sódio (n): (Na_4TiO_4 , 42-0513). Os picos identificados pela letra “s” correspondem ao substrato, liga Ti-27Nb-13Zr.

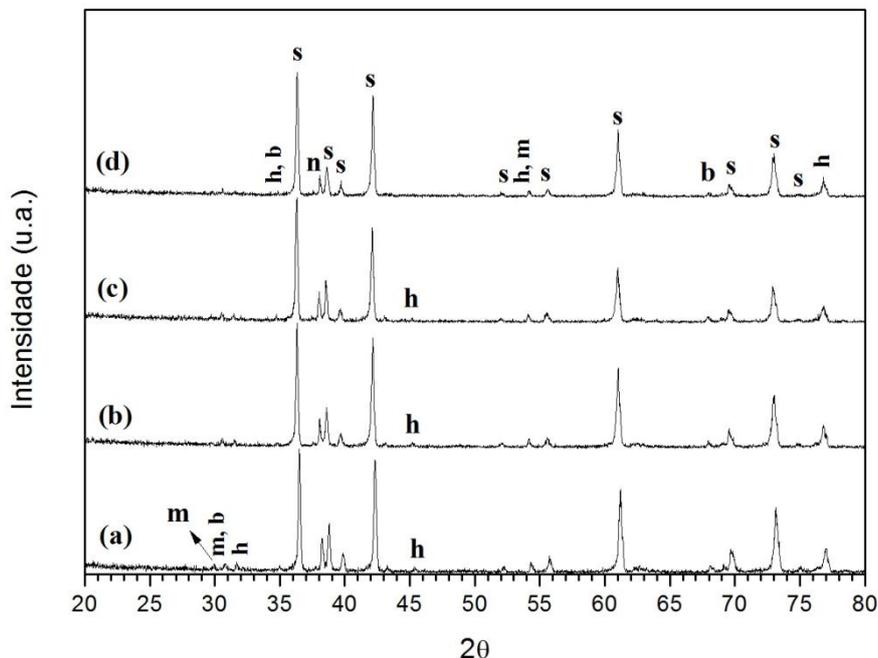


Fig. 6 – DRX das amostras imersas em SBF por 3 dias (a), 7 dias (b), 11 dias (c) e 15 dias (d). monetita: m (CaHPO_4); brushita: b ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); hidroxiapatita: h ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), titanato de sódio: n (Na_4TiO_4). Os picos identificados pela letra “s” correspondem ao substrato, liga Ti-27Nb-13Zr.

Para a caracterização dos grupos funcionais relacionados com a camada à base de fosfatos de cálcio foi utilizada análise por reflectância difusa (DRIFT), cujos espectros são apresentados na Fig. 7. São observadas as bandas de O-H, 3500 cm^{-1} , $(\text{PO}_4)^{3-}$, 1010 e 600 cm^{-1} , e $(\text{CO}_3)^{2-}$, $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$, nas amostras imersas em SBF por 3 e 15 dias. Nos substratos imersos por 7 e 11 dias verifica-se as mesmas bandas de O-H e $(\text{PO}_4)^{3-}$, além de bandas de H_2O na faixa de 1630 cm^{-1} .

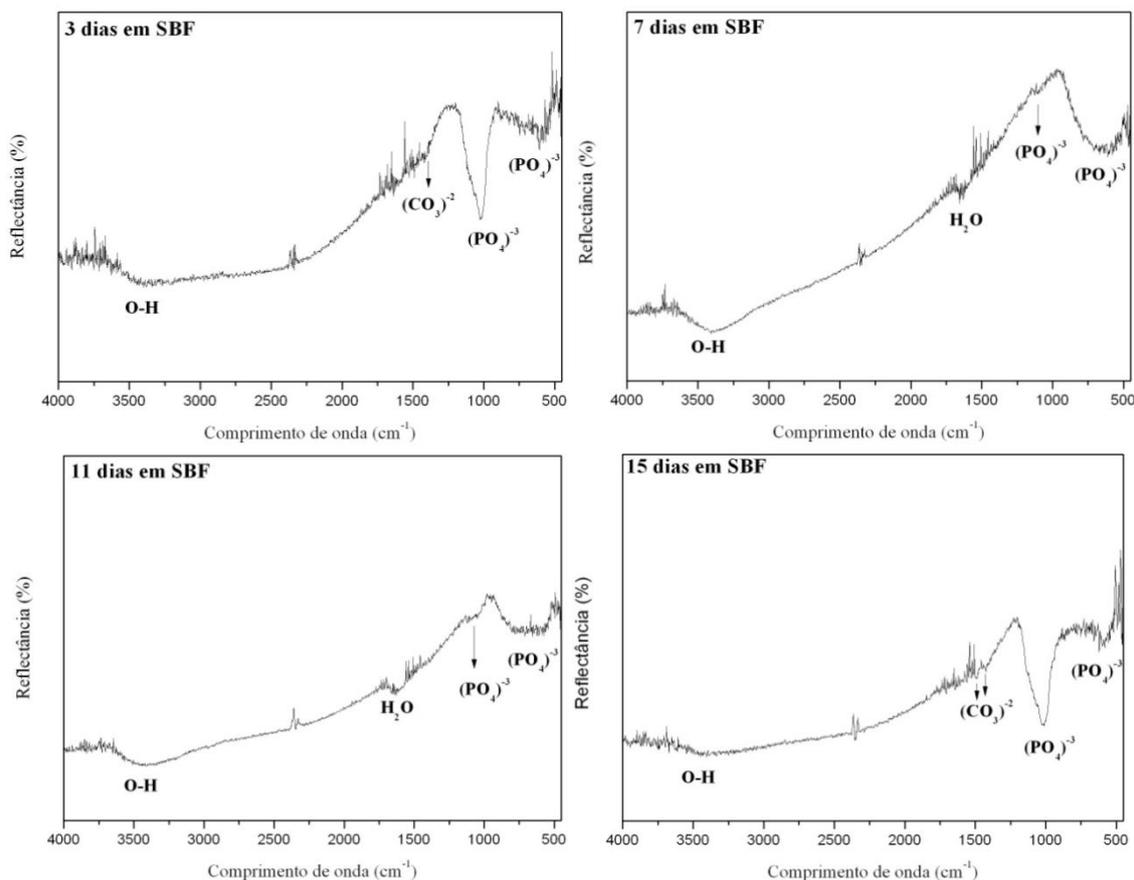


Fig. 7 – Espectros determinados a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) aplicada nas amostras imersas em SBF com períodos de 3, 7, 11 e 15 dias.

3. CONCLUSÕES

A liga utilizada no estudo é constituída basicamente pelas fases α e β e possui microestrutura formada de grãos equiaxiais. A mesma quando tratada em solução alcalina de NaOH apresenta regiões com deposições de “agulhas” sobre a superfície indicando a presença de titanato de sódio, fase esta necessária para uma boa adesão das apatitas. Foi possível obter com êxito camada à base de fosfatos de cálcio com três dias de imersão da amostra em SBF. A partir dos dados coletados por DRX foi possível identificar as fases: HA e outras apatitas, como brushitas e monetitas. Os dados coletados por DRX e por DRIFT confirmam a formação de apatitas na superfície da liga de titânio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro cedido pela Capes, FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Abdel-Hadi, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. (2006) “General approach to phase stability and elastic properties of β type Ti-alloys”, *Scripta Materialia*, 55, 477-480.
- Andrade, M.C., Sader, M.S. Filgueiras, M.R.T. Ogasawara, T. (2000), “Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment”, *Journal of Mat. Sci: Materials in Medicine*, 11, 751-755.
- Bharati, S., Sinha, M.K., Basu, D. (2005), “Hydroxiapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF”, *Bulletin of Material Sci.*, 28, 617-621.
- Candioto, K.C.G., Nunes, C.A., (2006) “Nb-20%Ta alloy powder by hydriding-dehydriding technique” *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24, 413-417.
- Chen, Y., Zheng, X., Ji, H., Ding, C. (2007), “Effect of Ti-OH formation bioactivity of vacuum plasma sprayed titanium coating after chemical treatment”, *Surface & Coatings Technology*, 202, 494-498.
- Feng, Q.L., Wang, H., Cui, F.Z. (1999) “Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH treatment”, *Journal of Crystal Growth*, 200, 550-557.
- Gao, Z., Li, Q., He, F., Huang, Y., Wan, Y. (2012), “Mechanical modulation and bioactive surface modification of porous Ti-10Mo alloy for bone implants”, *Materials and Design*, 42, 13-20.
- Geetha, M., Singh, A.K., Muraleedharan, K., Kogia, A.K., Asokamani, R. (2001) “Effect of thermomechanical on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 329, 264-271.
- Geetha, M., Singh, A.K., Kogia, A.K., Asokamani, R. (2004), “Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 384, 131-144.
- Kuroda, K., Ichino, R., Okido, M., Takai, O. (2001) “Hydroxyapatite coating on titanium by thermal substrate method in aqueous solution”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 59, 390-397.
- Long, M., Hack, H.J. (1998), “Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective”, *Biomaterials*, 19, 1621-1639.
- Mendes, M.W.D., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J.C. (2012) “Characterization of Ti-27Nb-13Zr alloy produced by powder metallurgy”, *Advances in Science and Technology*, Switzerland, 77. In press.
- Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., Harada, I., Kubo, K. (1992), “Theoretical design of β titanium alloys”, *Titanium*, 92, 217-224.
- Niinomi, M. (2002) “Recent Metallic Materials for Biomedical Applications”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33, 477-486.
- Rigo, E.C.S., Boschi, A.O., Yoshimoto, M., Allegrini Jr, S., Koning Jr, B., Carbonari, M.J. (2004), “Evaluation in vitro and in vivo biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants”, *Materials Science & Eng. C.*, 24, 647-651.
- Rocha, M.N. (2010), “Estudo de revestimento de fosfato de cálcio em substratos de titânio denso e poroso”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Wei, D., Zhou, Y., Wang, Y., Jia, D. (2007) “Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA”, *Applied Surface Science*, 253, 5045-5050.
- Yang, B., Uchida, M., Kim, H-M., Zhang, X., Kokubo, T. (2004) “Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment”, *Biomaterials*, 25, 1003-1010.

EVALUATION OF BIOMIMETIC COATING IN ALLOYS Ti-27Nb-13Zr

Marcio W. D. Mendes¹, Carola G. Ágreda¹, Ana Helena de A. Bressiani¹, José C. Bressiani¹

¹Center of Science and Technology of Materials, Institute of Energetics and Nuclear Researches – IPEN, São Paulo (SP), Brazil
E-mail: mwdmendes@gmail.com

Abstract. Titanium alloys are classified as metallic biomaterials bioinerts widely used in medical and dental industry and known to exhibit favorable characteristics for bone implantation such as good fatigue resistance and corrosion ,low relative density, high mechanical strength and biocompatibility. Nevertheless, these materials are not bioactive, in other words , do not form chemical bonds directly with the bone. To promote the bioactivity on surfaces of components is used chemical treatment with NaOH followed of immersion in simulated body fluid (SBF). This surface treatment facilitates the formation of coating based on calcium phosphate on the surface of the material. The aim of this study is to evaluate the biomimetic coating on samples of titanium alloy (Ti-27Nb-13Zr) sintered at a temperature of 1300 ° C by 3 h and verify the growth of layers of apatites on the surface of alloy. The samples were placed in SBF for periods of 3, 7, 11 and 15 days. The characterization of samples was performed by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and by analysis of images obtained by SEM. The results obtained by SEM, XRD and DRIFTS indicate that it was possible to deposit calcium phosphate layers from the third day of immersion in SBF.

Keywords: SBF, Apatite, Biomimetic coating, Titanium alloy.