



OS EFEITOS DO ALUMÍNIO E DO VANÁDIO NA ADESÃO OSSO-IMPLANTE DE LIGAS DE TITÂNIO: ESTUDO TEÓRICO

Mônica C. de Andrade

Instituto Politécnico de Nova Friburgo - UERJ
CEP 28630-050 Nova Friburgo-RJ, Brasil

Maria Regina T. Filgueiras

Instituto Politécnico de Nova Friburgo - UERJ
CEP 28630-050 Nova Friburgo-RJ, Brasil

Ivan N. Bastos

Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-MG –Campus III
CEP36700-000 Leopoldina-MG, Brasil - e-mail: bastos@cefetleo.com.br

Tsuneharu Ogasawara

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ
CEP 21945-970 Rio de Janeiro - RJ, Brasil - e-mail: ogasawat@metalmat.ufrj.br

Resumo. *O alumínio e o vanádio são elementos endurecedores das ligas de titânio empregadas em implantes, porém são prejudiciais ao corpo humano. Por outro lado, o efeito promovido pela presença destes elementos na adesão do osso ou da hidroxiapatita sobre o metal é muito importante devido à natureza dos produtos formados. Calculando-se a fração superficial ocupada por estes metais, conclui-se que, em meios ácidos, até 25,1 % da superfície pode estar coberta de alumina ou óxido de vanádio. Neste caso, a adesão osso-implante estará consideravelmente reduzida quando comparado com a superfície de titânio puro. Em meios alcalinos, a região ocupada pela alumina pode restringir a fração de hidroxiapatita, piorando as características de adesão. O efeito preciso do Al e do V na adesão osso-implante dependerá então do tratamento de superfície anterior à implantação.*

Palavras-chave: Liga Ti-6Al-4V, Revestimento de hidroxiapatita, Adesão

1. INTRODUÇÃO

Alguns implantes metálicos são recobertos com hidroxiapatita (composto da parte mineral do tecido ósseo), combinando os benefícios mecânicos dos metais com a bioatividade do fosfato de cálcio, proporcionando um aumento da taxa de osteointegração, uma agilização da fixação e conseqüentemente uma diminuição do tempo de recuperação do paciente.

Grandes esforços têm sido realizados para aprimorar as técnicas de obtenção destes revestimentos, principalmente para melhorar a adesão dos implantes comerciais, que são

produzidos principalmente por atomização a plasma. Estes implantes podem ser fracassarem devido à não aderência do revestimento ao substrato, já que a ligação estabelecida é de natureza mecânica.

A fim de obter revestimentos com ligação de natureza química entre o substrato e o revestimento, os processos que se concentram no estímulo do crescimento de fosfatos de cálcio sobre substratos sob condições similares à corpórea (processos biomiméticos) estão sendo utilizados, minimizando os problemas referentes à aderência dos implantes.

Devido ao baixo peso específico, à resistência a corrosão e à biocompatibilidade, o titânio tem sido de grande interesse nas três últimas décadas. O alumínio e o vanádio são incorporados ao titânio, na liga Ti-6Al-4V, a fim de fortalecê-la para fins de implantes ósseo e dental, já que o titânio puro é considerado pouco resistente mecanicamente.

Como os aspectos físicos e químicos da superfície a ser revestida por este processo são de fundamental importância, o estudo da composição da superfície das ligas de titânio pode auxiliar não somente o processo de revestimento por nucleação e crescimento de fosfatos de cálcio, como também na capacidade de osteointegração do implante sem revestimento.

Em contraposição há uma reconhecida rejeição às ligas de titânio contendo alumínio (Moore & Oshida., 1985) em função de sua toxicidade, concomitante à suspeita de que a alumina existente na superfície da liga não contribui para a adesão osso-implante. O vanádio, por outro lado, é considerado um metal prejudicial à saúde humana (Moore & Oshida, 1985), não se conhecendo bem o seu papel na adesão osso-implante. A fim de dirimir estas dúvidas, Soares *et al.* (1999) e Andrade *et al.* (1999) realizaram uma detalhada análise termodinâmica sobre as possibilidades de dissolução do alumínio e do vanádio no soro humano, por um lado, e de outro, a formação revestimento de fosfato de cálcio nas porções da superfície da liga de titânio ocupadas por estes dois elementos no mesmo meio sorológico.

O presente trabalho teve por objetivo quantificar os efeitos do alumínio e do vanádio na adesão tanto osso-implante quanto implante-hidroxiapatita em liga de titânio revestida com esta cerâmica, a partir do cálculo da superfície da liga de titânio ocupada pelos átomos de Al e de V.

2. CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

O material objeto de estudo é uma liga de titânio Ti-6Al-4V, que contém 6 % de Al e 4 % de V em peso, a que corresponde numa massa de 100 g da liga 2,18 moles de elementos constituídos da seguinte forma: 1,88 moles de Ti, 0,222 moles de Al e 0,0785 moles de V. Consideradas as massas específicas dos componentes puros, os volumes individuais destes últimos nos 100g da liga são os seguintes: 20,0 cm³ de Ti, 2,21 cm³ de Al e 0,671 cm³ de V, totalizando aproximadamente 22,9 cm³ de liga. O outro material considerado é a hidroxiapatita, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

Um dos métodos utilizados é a análise termodinâmica dos sistemas Ca-Al-P-H₂O e Ca-V-P-H₂O, em termos de sua aplicação para determinar as condições de adesão osso-implante e hidroxiapatita-implante.

O outro método empregado no presente estudo consiste em calcular as frações da superfície da liga ocupadas por átomos de Al e de V. Para tal deduz-se facilmente que, numa primeira aproximação, estas frações de áreas são fornecidas pelas “Eq.(1 a 3)”:

$$S_{Ti}/S_t = (V_{Ti}/V_t)^{2/3} \quad (1)$$

$$S_{Al}/S_t = (V_{Al}/V_t)^{2/3} \quad (2)$$

$$S_V/S_t = (V_V/V_t)^{2/3} \quad (3)$$

onde t = total,

S_{Ti}/S_t = fração superficial aproximada da liga ocupada pelo Ti

S_{Al}/S_t = fração superficial aproximada da liga ocupada pelo Al

S_V/S_t = fração superficial aproximada da liga ocupada pelo V

$\Sigma S_i/S_t$ = valor incorreto não unitário

$(S_{Ti}/S_t)_{\text{corrigida}}$ = fração superficial corrigida da liga ocupada pelo Ti

$(S_{Al}/S_t)_{\text{corrigida}}$ = fração superficial corrigida da liga ocupada pelo Al

$(S_V/S_t)_{\text{corrigida}}$ = fração superficial corrigida da liga ocupada pelo V

$(S_{Ti}/S_t)_{\text{corrigida}} = (S_{Ti}/S_t) / \Sigma S_i/S_t$

$(S_{Al}/S_t)_{\text{corrigida}} = (S_{Al}/S_t) / \Sigma S_i/S_t$

$(S_V/S_t)_{\text{corrigida}} = (S_V/S_t) / \Sigma S_i/S_t$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diagramas Eh-pH e pCa-pH dos sistemas Ca-Al-P-H₂O e Ca-V-P-H₂O a 25°C, onde pCa = -log₁₀ a_{Ca} foram construídos, usando dados termodinâmicos provenientes de Manuais Termodinâmicos (Bailey S.M. *et al.*, 1982, Barin I. *et al.*, 1977, 1989, 1993, Chase M. W. *et al.*, 1985, Dean, J. A. *et al.*, 1985, Gurvich L.V. *et al.*, 1979, 1990, Karapetyants M. K. *et al.*, 1970, Knacke O. *et al.*, 1991, Moore B. K. *et al.*, 1995, Nortia T. *et al.*, 1959, Parker V. B. *et al.*, 1971, Robie T. A. *et al.*, 1979, Rossini F. D. *et al.*, 1952, Samsonov G. V. *et al.* 1978 e Shock E. *et al.*, 1988), que se encontram reproduzidos nas “Fig.1, 2, 3 e 4”.

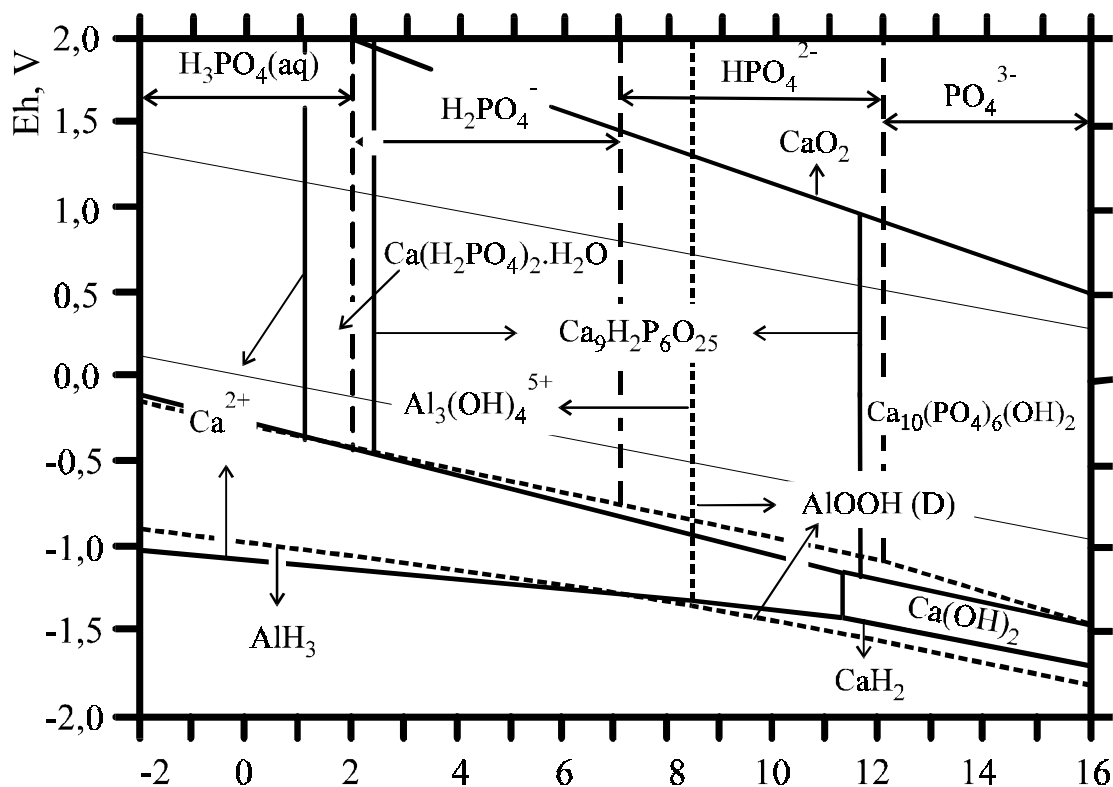


Figura 1 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-Al-P-H₂O a 25°C para $a_p = 0,6a_{Ca}$, $a_{Al} = 0,2a_{Ca}$ e $a_{Ca} = 1$ molal.

Os dois primeiros diagramas, “Fig. 1 e 2”, permitiram verificar que o aluminato-apatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Al}_2\text{O}_4$ não é termodinamicamente estável em solução aquosa com baixas concentrações de Al, Ca e P, como é o meio sorológico humano. Portanto, a referida apatita não se formará na superfície da liga de titânio como também não permitirá a adesão química de hidroxiapatita sobre a superfície da liga de titânio nas porções da sua superfície ocupada por íons de alumínio. Os dois últimos diagramas permitiram verificar que a vanadato-apatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{V}_2\text{O}_6$, é termodinamicamente estável em solução aquosa de baixas concentrações de V, Ca e P, como é o meio sorológico humano. Portanto, a referida apatita se formará na superfície da liga de titânio como também permitirá a adesão química de ânions vanadato.

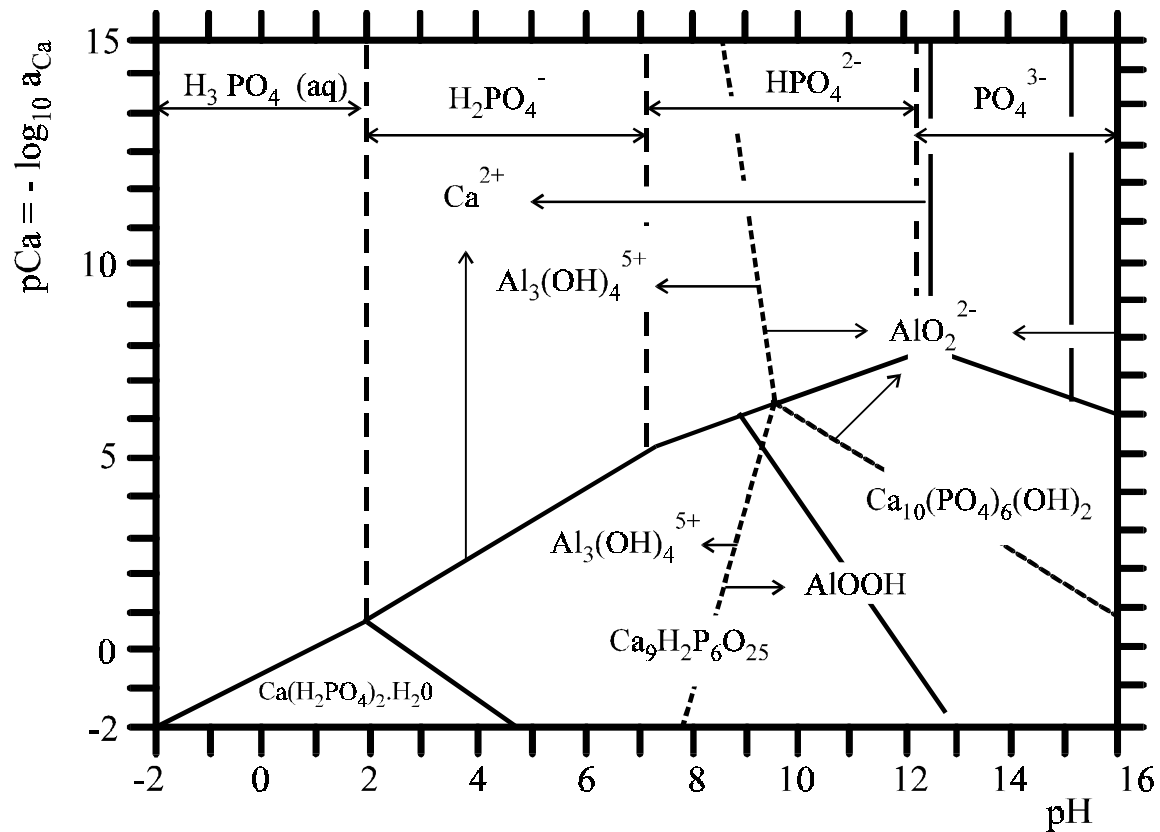


Figura 2 – Diagrama pp-pH do sistema Al-Ca-P-H₂O a 25°C para $a_{\text{Al}} = 0,2a_{\text{Ca}}$, $a_{\text{P}} = 0,6a_{\text{Ca}}$ e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de O₂.

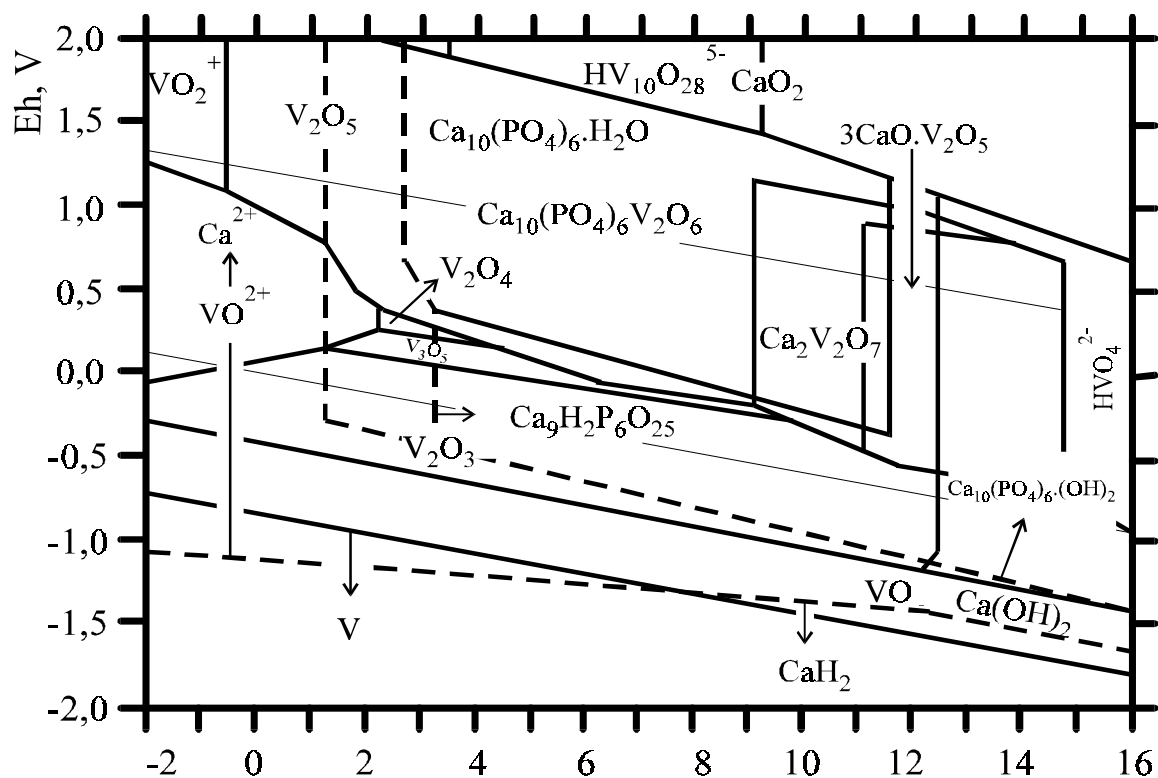


Figura 3 – Diagrama Eh-pH do sistema Ca-V-P-H₂O a 25°C para $a_p = 0,6$ a_{Ca} , $a_v = 0,2$ a_{Ca} e $a_{Ca} = 1$ molal.

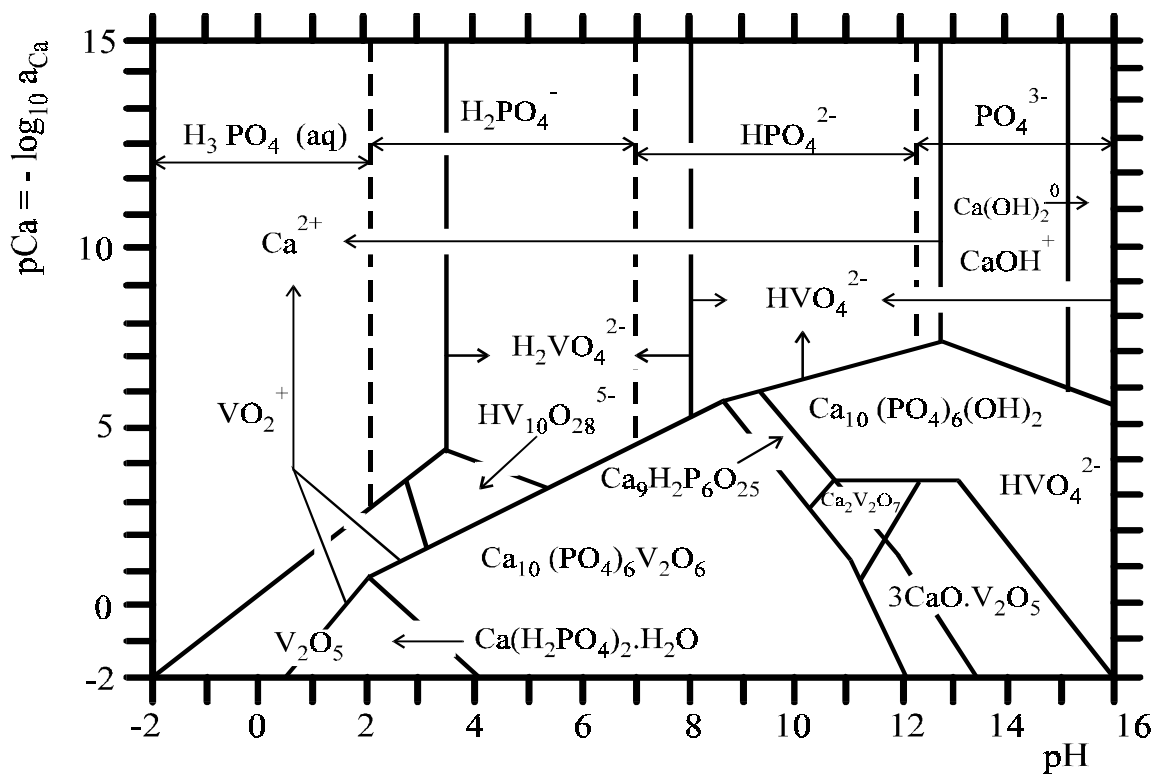


Figura 4 – Diagrama p_{Ca} -pH do sistema Ca-P-V-H₂O a 25°C para $a_p = 0,6$ a_{Ca} e $a_v = 0,2$ a_{Ca} e solução aquosa em equilíbrio com 0,21 atm de O₂.

Fazendo uso dos volumes individuais de Ti, Al e V, bem como do volume total aproximado de 100g da liga, conforme apurado na seção precedente, obtém-se imediatamente as frações corrigidas da superfície da liga ocupadas pelos mesmos elementos, isto é:

$(S_{Ti}/S_t)_{\text{corrigida}} =$ fração superficial corrigida da liga ocupada pelo Ti = 0,749 ou 74,9%

$(S_{Al}/S_t)_{\text{corrigida}} =$ fração superficial corrigida da liga ocupada pelo Al = 0,173 ou 17,3%

$(S_V/S_t)_{\text{corrigida}} =$ fração superficial corrigida da liga ocupada pelo V = 0,0780 ou 7,8%

As células corpóreas interagem bem à presença de uma superfície de titânio puro (recoberta com película de TiO_2), mas não resistem a ambiente contendo Al e V, sofrendo intoxicação. Para a liga de titânio Ti-6Al-4V, usualmente utilizada em implantes médicos, tem-se que 25,1% de sua superfície não possui Ti, de modo que não há adesão de células; isto é, adesão do osso ao implante da liga.

Se a liga Ti-6Al-4V for inicialmente submetida a um tratamento superficial com ataque ácido, então, de acordo com os diagramas dos sistemas Ca-Al-P-H₂O e Ca-V-P-H₂O anteriormente apresentados, haverá remoção seletiva do Al e do V a partir da superfície da liga, deixando a superfície enriquecida em Ti. Isto feito, a adesão das células ao implante será aumentada, uma vez que a superfície poderá ter até 100% de titânio. Efeito análogo acontecerá, em termos de adesão implante/osso, quando a liga de titânio for previamente tratada por ataque alcalino, formando aluminatos alcalinos solúveis ou vanadatos alcalinos estáveis que podem ser subsequentemente dissolvidos em água pura; em ambos os casos, a superfície metálica ficará enriquecida na fração superficial de titânio.

No caso de implante de liga de titânio pré-revestido com hidroxiapatita por método biomimético (isto é, nucleação e crescimento de hidroxiapatita na superfície do titânio em meio semelhante ao soro humano contendo cálcio e fósforo), busca-se recobrir toda a superfície do implante com revestimento de hidroxiapatita. Onde houver alumina não haverá formação de hidroxiapatita, isto é, até 17,3% da superfície da liga de titânio pode ficar sem revestimento de hidroxiapatita e prejudicará a subsequente adesão implante/osso. Se a alumina tiver sido convertida a aluminato de sódio e se lixiviar, o crescimento de hidroxiapatita na superfície do titânio dependerá da chance cinética de formação de titanato de sódio durante o ataque alcalino; se isto acontecer, então na subsequente imersão do material em meio sorológico haverá nucleação e crescimento de hidroxiapatita na superfície do titânio, isto é, parte dos 17,3% da superfície da liga de titânio originalmente ocupada pelo alumínio poderá ganhar aderência osso/implante. No caso dos 7,80% da superfície da liga de titânio originalmente ocupada pelo vanádio, o ataque alcalino poderá levar à dissolução seletiva do vanádio (o efeito na adesão osso/implante sendo análogo para o caso discutido em relação ao alumínio) ou então à formação de vanadato de sódio sólido que se converterá em vanadato-apatita na subsequente imersão do implante em meio sorológico contendo cálcio e fósforo. Desta forma, a hidroxiapatita crescerá sobre a vanadato-apatita e a adesão osso/implante será favorecida.

Um outro ponto que merece consideração é o fato de que em qualquer material policristalino (como é o caso de implantes), todos os planos cristalinos podem aparecer em proporções aleatórias na superfície externa do material. Como os diferentes planos cristalinos têm densidade planar diferente e, conseqüentemente, propriedades físicas, químicas, bioquímicas e biológicas diversas, podem ocorrer algumas diferenças cinéticas ou mesmo de mudança de fração superficial como considerado neste trabalho.

Com 74,9% da superfície originalmente ocupada por átomos de titânio, o implante desta liga pode apresentar integralmente adesão osso/implante ou nucleação/crescimento em sua superfície por processo biomimético. O óxido de titânio é bioativo e propicia a formação

de titanato apatita na superfície do implante, garantindo a adesão quando revestido pelo processo biomimético e a bioatividade quando não revestido.

4. CONCLUSÕES

(a) Alumínio e vanádio presentes na superfície de uma liga Ti-6Al-4V usada em implantes podem produzir adesão osso/implante numa extensão de até 25,1% menor do que aquela possível de ocorrer num implante de titânio puro.

(b) Um tratamento químico ácido aplicado a implantes de liga Ti-6Al-4V, que ao lixiviar seletivamente o Al e o V, poderá propiciar uma adesão osso/implante bastante próxima daquela encontrada nos implantes de titânio puro.

(c) Em implantes de liga Ti-6Al-4V tratados quimicamente em meio alcalino, lixivia-se diretamente o Al na forma de aluminato de sódio ou forma-se vanadato de sódio possível de ser removido por dissolução em água pura, o que poderá prover uma adesão osso/implante até igual àquela de um implante de titânio puro.

(d) Um tratamento químico alcalino aplicado a implantes de liga Ti-6Al-4V, lixiviando diretamente o Al na forma de aluminato de sódio e formando em seu lugar o titanato de sódio, por um lado, e vanadato de sódio sólido, por outro lado, seguido de imersão do implante em solução sorológica contendo cálcio e fósforo, levará ao surgimento de titanato-apatita no sítio antes ocupado pelo alumínio e vanadato-apatita naquele originalmente ocupado pelo vanádio; sobre estas apatitas crescerá a hidroxiapatita, que proverá uma adesão osso/implante aproximadamente igual àquela de um implante de titânio puro.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à FAPERJ, ao REENGE/FINEP, ao PADCT/FINEP, à UERJ, ao CEFET-MG e à UFRJ pelo suporte ao trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- Andrade, M. C., Soares, G. A., Almendra, E. R., Barros, A. L. C. e Ogasawara, T., 1999, O Efeito do Vanádio na Adesão Osso-Implante de Ligas de Titânio, 43°. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais, 12p., Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo-SP.
- Bailey, S. M., Churney, K. L. and Nuttall, R.I., 1982, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, J. of Physical and Chemical Reference Data, 11, Suppl.No.2.
- Barin, I., 1989, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim.
- Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, 1993, Part I, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim.
- Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O., 1977, Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY, 1973, Supplement.
- Chase, M.W., et al., 1985, eds., JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, Vol.14, Suppl. I, pp. 1-1856.
- Dean, J. A., 1985, Lange's Handbook of Chemistry, Thermodynamic Properties, McGraw-Hill, New York.

- Gurvich, L.V., 1990, *Termodinamicheskie svoistva individual'nykhk veshchestv*, Tom i ih soedinenija, Kniga 2, Nauka, Moscow.
- Gurvich, L.V., 1979, *Termodinamicheskie svoistva individual'nykhk veshchestv*, Tom. I, O, H(D,T) F, Cl, Br. I. He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N,P; Tom II, C, Si, Ge, Sn, Pb i ih soedinenija, Kniga 2, Nauka, Moscow, (TSIV 79).
- Karapetyants, M. K., Maier, A.I., Soldatova, T.A., 1970, Enthalpies of Formation of Certain Praseodymium Selenites. *Inorganic Materials*, Vol. 6, pp.976-979.
- Knacke, O., Kubaschewski, O. and Hesselman, K.,1991, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin pp.1-1113.
- Moore, B. K, and Oshida, Y., 1995, "Materials Science and Technology in Dentistry", *Handbook of Biomaterials and Bioeng.*, ed. Wise, D. L., pp.1325-1430.
- Nortia, T., Ekman, A., Kivalo, P.; 1959, *Eraiden aineiden Cp-arvoja*. *Finska kemists medd.*, 68 No.1 *Suomen kemistis. tied.*, Teknillinen Korkeakoulu, Helsinki.
- Parker, V.B., Wagman, D. D., and Evans, W. H., 1971, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties/ Tables for the Alkaline Earth Elements*, NBS Technical Note 270-6, United States Department of Commerce/ National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234.
- Robie, T. A., Hemingway, B.S., Fisher, J., 1979, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 bar pressure and at higher temperatures*, US Geological Survey Bulletin 1452,US Government Printing Office, Washington, 456.
- Rossini, F.D., Wagman, D. D., Evans, W.H., Levines, S., Jaffe, I., 1952, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, (SVoCTP 52).
- Samsonov, G.V., 1978, *Fiziko-kimicheskie svoijstva okislov*, "Metallurgija", Moscow, 471.
- Shock, E., Helgeson, H. C., 1988, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and., *Geochim. Cosmochim. Acta* 52: 2009-36.
- Shock, E., Helgeson, H. C., Sverjensky, D. A., 1989, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53-2157-83.
- Soares, G. A., Almendra, E. R., Ogasawara, T. e Andrade, M. C., 1999, O Efeito do Alumínio na Adesão Osso-Implante de Ligas de Titânio, 43°. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais, 12p., Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo-SP.

THE EFFECTS OF THE ALUMINIUM AND VANADIUM ON THE BONE-IMPLANT ADHESION OF THE TITANIUM ALLOYS

***Abstract.** Aluminum and vanadium are strengthening elements of titanium alloys for implants, but they are harming-full to the human body. Therefore the effects of these elements on the adhesion of the bone or hydroxyapatite onto this kind of titanium implant alloy surface are very important. The due calculations were carried out. Conclusion was achieved that in acid medium up to 25.1 percentage of the alloy surface may be covered by the alumina or vanadium oxide and, therefore, the bone-implant adhesion will be considerably reduced in comparison to the surface of a pure titanium. In alkaline medium the portion of the titanium alloy surface remaining uncovered by hydroxyapatite may be limited to that one covered by alumina. The precise effect of the Al and V on the bone-implant adhesion will depend on the pre-treatments of the alloy surface before the effective implant.*

Keywords: Ti-6Al-4V alloy, hydroxyapatite coatings, adhesion