

RESSALVA

Atendendo solicitação da autor(a), o texto completo deste documento será disponibilizado somente a partir de 03/03/2025.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA

**INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCOMPATIBILIDADE
DA LIGA DE Ti-25Ta, VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Bauru (SP)
2024

EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA

**INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCOMPATIBILIDADE
DA LIGA DE Ti-25Ta, VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Biomateriais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)
2024

S243i	Saraiva, Edriely de Oliveira Influência do Oxigênio Intersticial na Estrutura, Microestrutura, Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade de Ligas de Ti-25Ta, visando Aplicações Biomédicas. / Edriely de Oliveira Saraiva. -- Bauru, 2024 43 p. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru Orientador: Carlos Roberto Grandini 1. Biomateriais. 2. Ligas de Ti. 3. Dopagem com oxigênio. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de agosto do ano de 2024, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EDRIELY DE OLIVEIRA SARAIVA, intitulada **Influência do Oxigênio Intersticial na Estrutura,**

Microestrutura, Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade de Ligas Ti-25Ta, Visando Aplicações Biomédicas. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências -

Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. ANTÔNIO AUGUSTO COUTO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Dra. MARIANA LUNA LOURENÇO (Participação Virtual) do(a) Unesp.

Após a exposição pela mestrandia e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: **APROVADO**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 CARLOS ROBERTO GRANDINI
Data: 30/08/2024 15:42:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO
GRANDINI

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças, me capacitar e me permitir aprender e superar desafios. Sua presença tem sido minha motivação diária e meu Salvador.

Aos meus pais, que, sob o árduo sol de seu trabalho, me proporcionaram a sombra de todas as facilidades necessárias para que eu chegasse até aqui.

Em especial à minha mãe, por acreditar em mim mais do que eu mesma, por ser minha conselheira e amiga em todos os momentos.

Ao meu namorado Leonardo, por todo amor, incentivo e motivação, e sobretudo por tornar meus dias mais felizes, aliviando as dificuldades que enfrentei.

Aos meus amigos da UNESP, Denisson, Abner e Marina pelo companheirismo, amizade e ajuda, que tornaram minha trajetória acadêmica mais leve e colorida. Vocês tornaram esses anos muito mais alegres e prazerosos.

Ao meu orientador, Carlos Roberto Grandini, por me acolher desde a graduação, acreditar em mim e me proporcionar oportunidades que realmente mudaram minha trajetória.

Ao meu coorientador, Pedro Akira Bazaglia Kuroda, que tem sido um mentor desde a iniciação científica e contribuiu significativamente para minha carreira científica.

Aos meus colegas de laboratório, pela ajuda, discussões enriquecedoras e momentos de descontração.

SARAIVA, E.O. **Influência do oxigênio intersticial na estrutura, microestrutura, propriedades mecânicas e biocompatibilidade da liga de Ti-25Ta, visando aplicações biomédicas.** 2024. 42 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Bauru (SP), 2024.

RESUMO

Este estudo investigou detalhadamente a liga Ti-25Ta, focando na dopagem com oxigênio e seus efeitos nas propriedades estruturais e mecânicas, visando aplicações biomédicas. Foram analisados os impactos de diferentes tratamentos térmicos, como laminação e recozimento, no comportamento da liga.

A análise de densidade mostrou que a fusão da liga foi eficiente, com valores próximos dos teóricos, indicando manutenção da estequiometria e ausência de contaminações significativas. Difratogramas de raios X revelaram a presença das fases α e α'' , sendo a fase α mais pronunciada em amostras recozidas e a fase α'' predominante em amostras laminadas a quente, devido às altas temperaturas e taxas de deformação. O recozimento favoreceu a reorganização da microestrutura, resultando na predominância da fase α estável.

Micrografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram estruturas lamelares e agulhas típicas das fases α e α'' . O recozimento produziu agulhas mais curtas e largas, com maior diversidade de orientações, enquanto a laminação a quente apresentou uma estrutura lamelar esbelta e orientada. O recozimento aumentou o volume da estrutura lamelar, alterando a morfologia das fases. O módulo de elasticidade foi reduzido após os processos de laminação e recozimento, beneficiando a compatibilidade com o tecido ósseo humano. A microdureza foi maior nas amostras brutas de fusão, devido à predominância da fase α'' , aumentando ainda mais após a laminação devido às tensões induzidas, mas reduzindo com o recozimento, que aliviou as tensões internas.

A dopagem com oxigênio alterou significativamente a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga Ti-25Ta. Amostras dopadas apresentaram menor densidade em comparação com a liga recozida, um benefício para aplicações biomédicas, pois reduz o peso e a tensão no tecido circundante. A difração de raios X mostrou que o oxigênio estabiliza a fase α , com diferentes níveis de dopagem afetando a proporção das fases α e α'' . Micrografias confirmaram que a dopagem influenciou a morfologia das agulhas lamelares.

Os resultados demonstram que a liga Ti-25Ta é adequada para uso biomédico, com a dopagem de oxigênio impactando significativamente suas características microestruturais e mecânicas. A fusão eficiente e a ausência de contaminações são positivas, enquanto tratamentos térmicos e dopagem ajustam as propriedades da liga conforme necessário para diferentes aplicações. Entender os efeitos da dopagem com oxigênio é crucial para otimizar a performance da liga em implantes ortopédicos, minimizando o "stress shielding" e melhorando a integração com o tecido ósseo. Este estudo contribui para futuras investigações e aplicações da liga Ti-25Ta em contextos biomédicos avançados.

Palavras-chave: Biomateriais; Ligas de Ti; Dopagem com oxigênio.

SARAIVA, E.O. **Influence of Interstitial Oxygen on the Structure, Microstructure, Mechanical Properties, and Biocompatibility of the Ti-25Ta Alloy for Biomedical Applications.** 2024. 42 p. Dissertation (Master's in Materials Science and Technology), UNESP, Bauru (SP), 2024.

ABSTRACT

This study conducted a comprehensive investigation of the Ti-25Ta alloy, focusing specifically on oxygen doping and its effects on its structural and mechanical properties, aiming at biomedical contexts. The research examined how different heat treatment processes, such as rolling and annealing, influence the behavior of the alloy. Density analysis revealed that the alloy's melting was efficient, with experimental values close to theoretical ones, suggesting good stoichiometry maintenance and the absence of significant contamination. X-ray diffraction patterns showed the presence of α and α'' phases, with the α phase being more pronounced in annealed samples, while the α'' phase predominated in hot-rolled samples due to the high temperatures and deformation rates of the rolling process. Annealing favored the reorganization of the microstructure, leading to the predominance of the stable α phase. Optical and scanning electron microscopy (SEM) micrographs revealed lamellar structures and needles characteristic of the α and α'' phases. Annealing resulted in shorter, wider needles with a greater variety of orientations, while hot rolling showed a slender, oriented lamellar structure. Annealing increased the lamellar structure's volume, altering the phases' morphology. The elastic modulus was reduced after rolling and annealing, which is beneficial for compatibility with human bone tissue. Microhardness was higher in the as-cast samples due to the presence of the α'' phase. After rolling, hardness further increased due to the stresses and work hardening induced by the process. Annealing, in turn, reduced hardness by relieving the internal stresses accumulated during rolling. Oxygen doping significantly changed the microstructure and mechanical properties of the Ti-25Ta alloy. Doped samples had lower density than the annealed alloy, which is advantageous for biomedical applications due to the reduced weight and stress on surrounding tissue. X-ray diffraction analysis revealed that oxygen stabilizes the α phase, with different doping levels affecting the proportion of α and α'' phases. Micrographs confirmed variations in needle morphology with different oxygen concentrations, highlighting the influence of doping on the microstructure. The results demonstrate that the Ti-25Ta alloy exhibits properties suitable for biomedical use, with oxygen doping significantly impacting the alloy's microstructural and mechanical characteristics. Efficient melting, stoichiometry maintenance, and the absence of contamination are positive aspects, while heat treatments and doping adjust the alloy's properties as needed for different applications. A detailed understanding of the effects of oxygen doping is essential for optimizing the alloy's performance in orthopedic implants, minimizing the effect of "stress shielding," and improving integration with bone tissue. This study opens new possibilities for applying the Ti-25Ta alloy in advanced biomedical contexts, providing a solid foundation for future investigations and developments in the field.

Keywords: Biomaterials; Ti Alloys; Oxygen Doping.

SUMÁRIO

1. Introdução-----	10
1.1 Elementos de liga-----	11
1.2 Efeitos do Oxigênio em ligas metálicas-----	12
2. Objetivos-----	13
3. Materiais e Métodos-----	13
3.1. Precursores-----	13
3.2 Fusão a arco-----	14
3.3 Corte-----	15
3.4 Embutimento e Polimento-----	15
3.5 Ataque químico-----	16
3.6 Tratamentos Térmicos-----	16
3.6.1 Laminação-----	17
3.6.2 Recozimento-----	17
3.7 Dopagens-----	18
3.8 Densidade-----	18
3.9 Microscopia Óptica-----	19
3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura-----	19
3.11 Difração de Raios X-----	20
3.12 Módulo de Elasticidade-----	21
3.13 Microdureza-----	21
3.14 Análise de Gases-----	22
3.15 Análise Biológica-----	23
a. Isolamento de células estromais mesenquimais-----	23
b. Teste de MTT-----	23
c. Diferenciação osteogênica-----	23
d. Atividade antimicrobiana-----	24
4. Resultados e Discussões-----	24
4.1. Liga Ti-25Ta Preparação da liga-----	24
4.1.1. Análise química-----	24
4.1.1.1. Densidade-----	24
Tabela 1: Densidade experimental e teórica das amostras do trabalho-----	24
4.1.2 Caracterização Estrutural e Microestrutural-----	25
4.1.2.1 Difração de raios X-----	25
4.1.2.2 Microscopia Óptica-----	27
4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura-----	27
4.1.3 Caracterização Mecânica-----	28
4.1.3.1 Módulo de elasticidade-----	28

	4.1.3.2 Dureza -----	28
	4.2 Efeitos do Oxigênio -----	29
	4.2.1. Análise química-----	29
	4.2.2.1. Dopagem de Oxigênio -----	29
	4.2.1.2 Densidade-----	31
	4.2.2. Caracterização Estrutural e Microestrutural -----	32
	4.2.2.1. Difração de Raios x -----	32
	4.2.2.2. Microscopia Óptica -----	33
	4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura-----	34
	4.2.3 Caracterização Mecânica -----	35
	4.2.3.1 Módulo elástico-----	35
	4.2.3.2 Dureza -----	36
	4.2.4 Caracterização Biológica-----	37
	4.2.4.1 Teste MTT -----	37
	4.2.4.2 Diferenciação Osteogênica -----	38
	4.2.4.3 Quantificação de Alizarina Vermelha-----	40
5.	CONCLUSÕES -----	41
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	42
7.	REFERÊNCIAS-----	42

1. Introdução

Um biomaterial pode ser usado em diferentes áreas. Restringindo o uso de um biomaterial à área médica, pode-se defini-lo como qualquer dispositivo que tenha interação com sistemas biológicos, podendo ser de origem natural ou sintetizado em laboratórios usando diversos componentes, como metais, cerâmicas, polímeros, materiais naturais quimicamente modificados, entre outros [1, 2]. Dispositivos médicos feitos com materiais caracterizados como biomateriais são constantemente utilizados para reparar, substituir, aumentar uma função natural e até mesmo como aparatos médicos em procedimentos como cirurgias ou algo mais corriqueiro, como na área odontológica [3]. Os biomateriais têm sido uma alternativa para ornamentação, reparo ou até mesmo substituição de funções do corpo humano desde 2000 a.C. [4]. Com o passar do tempo, esses dispositivos evoluíram em termos de matérias-primas, design e tecnologias. O crescente envelhecimento da população impulsionou a busca por novos biomateriais na área de implantes, visando materiais mais resistentes, que não necessitem de substituição a curto prazo, com alta biocompatibilidade, custo reduzido e propriedades cada vez mais similares aos ossos que substituirão [5]. Para que um material seja utilizado como biomaterial, algumas propriedades importantes devem ser analisadas. Propriedades como dureza, resistência à corrosão, módulo de elasticidade e biocompatibilidade são essenciais em implantes ortopédicos [6]. Com o objetivo de evitar lesões, sobrecargas e perda de tecido ósseo, o material deve possuir compatibilidade mecânica com o osso do local a ser restaurado. Por isso, é preferível que o implante apresente um módulo de elasticidade o mais próximo possível do osso, que varia entre 4 a 30 GPa, dependendo da região lesionada [7, 8]. Os materiais atualmente disponíveis no mercado para implantação óssea, incluindo Ti-cp, ligas de Ti, ligas de Co-Cr e aço inoxidável, são considerados rígidos em comparação ao osso humano. Essa rigidez pode, com o tempo, exigir a reparação ou substituição do implante devido à sobrecarga no osso, causando desgaste, um fenômeno conhecido como "stress shielding" [9, 10]. Com o objetivo de desenvolver biomateriais metálicos apropriados para implantes ortopédicos, novos materiais estão sendo pesquisados e desenvolvidos. Nesta busca, o titânio e suas ligas têm grande destaque e têm sido usados por vários anos devido às suas propriedades físicas, mecânicas e químicas [11]. Os materiais biomédicos disponíveis comercialmente possuem algumas propriedades que se diferem do osso humano ou perdem eficácia com o tempo. Na busca por melhores materiais para reparar ou substituir o osso humano, as ligas de titânio têm grande destaque, pois, com a adição de outros materiais ao titânio, pode-se melhorar algumas propriedades e tornar o implante mais eficaz, buscando ligas que possuam alta biocompatibilidade, longa durabilidade e propriedades mecânicas o mais próximas possível das do osso humano. A liga de titânio Ti-6Al-4V é a mais usada no mercado de implantes [3]. Porém, há relatos de que os elementos que compõem a liga podem ser prejudiciais à saúde, sendo o alumínio relacionado a disfunções neurológicas, como Alzheimer, e o vanádio, causador de efeitos citotóxicos [12]. Para minimizar os danos causados pelas ligas já conhecidas, outros materiais vêm sendo estudados para compor novas ligas de titânio [13].

1.1 Elementos de liga

O titânio é um metal alotrópico, o que significa que ele possui a capacidade de mudar sua fase cristalina. A estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), conhecida como fase alfa, é estável à temperatura ambiente e se mantém até 882,5°C. Acima dessa temperatura, a fase estável passa a ser a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (BCC), denominada fase beta.

A temperatura de transformação de α para β , conhecida como temperatura β -transus, pode ser alterada pela adição de elementos que formam uma solução sólida com o titânio [14]. Elementos como alumínio, oxigênio e nitrogênio estabilizam a fase α , sendo, portanto, denominados elementos α -estabilizadores. De maneira análoga, elementos que estabilizam a fase β , como vanádio, molibdênio, nióbio, ferro e cromo, são conhecidos como β -estabilizadores [15]. Se o equilíbrio termodinâmico não for alcançado, podem se formar dois tipos de fases metaestáveis: as fases martensíticas e as fases ω .

O titânio pode apresentar, em sua microestrutura, duas fases martensíticas, denominadas α' e α'' , que se originam da fase β . A formação da martensita depende da composição da liga, tornando a fase beta do titânio versátil em termos de processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Observa-se que a transformação martensítica em ligas de titânio conduz a um aumento moderado da resistência mecânica em comparação à fase α [16]. Esse fenômeno ocorre devido ao resfriamento rápido da fase β para temperaturas abaixo do ponto de início da formação da martensita. As fases martensíticas em ligas de titânio são caracterizadas pela presença de estruturas em forma de agulhas extremamente finas, resultantes de um processo de nucleação que ocorre sem difusão atômica [17]. Assim, ligas contendo elementos β -estabilizadores como molibdênio, nióbio, tântalo e vanádio podem formar dois tipos de estrutura martensítica. Com baixas concentrações desses elementos, forma-se a fase α' ; enquanto um aumento na concentração leva à formação da fase α'' [18].

O tântalo, por sua vez, é um material mais denso que o titânio, com um alto ponto de fusão de 2.996 °C, sendo superado apenas pelo tungstênio e pelo rênio. Embora possua propriedades excepcionais que o tornam resistente a altas temperaturas, suas aplicações mais significativas estão na fabricação aeroespacial e nuclear, na composição de superligas e em implantes que entram em contato com fluidos corporais [19]. Sua fase estável é cúbica de corpo centrado, e, por isso, o tântalo é considerado um elemento beta estabilizador, apresentando excepcional biocompatibilidade e segurança, conforme descrito na literatura ortopédica, craniofacial e odontológica. Como um elemento β estabilizador, sua adição em ligas de titânio tende a diminuir o valor do módulo de elasticidade das ligas [20]. Ligas binárias de Ti-Ta vêm sendo estudadas há décadas, destacando-se por sua boa biocompatibilidade, alta resistência e a possibilidade de apresentar um baixo módulo de elasticidade, dependendo da concentração de tântalo [8, 21]. A liga de titânio com porcentagem de tântalo entre 20-30% em peso, apresenta módulo de Young dinâmico, presença da fase α'' [22], o que a torna uma liga promissora para aprimoramentos e uso como biomaterial.

O uso de oxigênio em ligas de titânio tem se mostrado fundamental não apenas para a melhoria da resistência mecânica e da resistência à corrosão, mas também para influenciar outras propriedades cruciais [23]. Pesquisas recentes destacam o impacto significativo do oxigênio na melhoria das propriedades de fadiga das ligas de titânio, vital para aplicações em ambientes de alto estresse, como na indústria aeroespacial e no campo biomédico [24]. A incorporação controlada de oxigênio contribui para uma distribuição de tensões internas mais homogênea, potencializando a resistência à fadiga sem prejuízo notável à ductilidade [25]. Adicionalmente, a interação do oxigênio com outros elementos em ligas de titânio, como o alumínio e o vanádio, vem sendo explorada em pesquisas com o objetivo de desenvolver ligas com propriedades térmicas melhoradas, adequadas para uso em condições de alta temperatura

[26]. Esses avanços reforçam o papel do oxigênio não somente como agente de endurecimento ou estabilizador de fases, mas também como um elemento chave na otimização das propriedades gerais de ligas de titânio para aplicações específicas[24].

1.2 Efeitos do Oxigênio em ligas metálicas

O oxigênio intersticial exerce um papel crítico na modificação das propriedades das ligas metálicas, especialmente no contexto de biomateriais utilizados em aplicações médicas. A incorporação de oxigênio na estrutura metálica afeta significativamente as características mecânicas e químicas do material, oferecendo vantagens notáveis para o desenvolvimento de biomateriais avançados[27].

A introdução de oxigênio intersticial em ligas metálicas resulta em um aumento da dureza e resistência ao desgaste. Esse fenômeno ocorre porque os átomos de oxigênio, ao se inserir nos interstícios da rede cristalina do metal, introduzem tensões internas que fortalecem a estrutura. Esses átomos de oxigênio criam um efeito de "reforço" na matriz metálica, tornando-a mais resistente a deformações e fraturas [28]. Essa propriedade é especialmente benéfica em biomateriais que são submetidos a forças mecânicas constantes, como implantes ortopédicos, onde a durabilidade e a integridade do material são cruciais [29, 30].

Além dos benefícios mecânicos, a presença de oxigênio intersticial também melhora a resistência à corrosão e a estabilidade química dos biomateriais. O oxigênio pode formar óxidos ou outros compostos estáveis dentro da estrutura metálica, que atuam como barreiras protetoras contra a degradação química [31]. Isso é particularmente importante em ambientes corporais, onde o biomaterial está exposto a fluidos corporais e a condições ambientais que podem promover a corrosão. A formação de uma camada de óxido estável reduz a suscetibilidade do material à corrosão, prolongando sua vida útil e mantendo suas propriedades funcionais [32, 33].

O processo de difusão do oxigênio intersticial é governado pela Lei de Fick, que descreve como o oxigênio se move através da matriz metálica. A difusão é um processo que ocorre ao longo do tempo e depende de fatores como a temperatura e a concentração de oxigênio [34]. A modelagem e o controle precisos desse processo são essenciais para otimizar as propriedades do biomaterial. Técnicas de processamento, como o tratamento térmico e a difusão controlada, permitem ajustar a quantidade de oxigênio intersticial para atingir as propriedades desejadas. Por exemplo, tratamentos térmicos específicos podem ser usados para promover a difusão de oxigênio e melhorar a dureza e a resistência à corrosão da liga metálica [34, 35].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

onde: J é o fluxo de difusão do gás, D é o coeficiente de difusão, e $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração do soluto

A capacidade de controlar e ajustar a quantidade de oxigênio intersticial oferece vantagens significativas no desenvolvimento de biomateriais. A personalização das propriedades mecânicas e químicas do material através da incorporação de oxigênio permite criar implantes e dispositivos médicos com características específicas, adequadas para diferentes aplicações [35, 36]. A melhora na dureza, resistência ao desgaste e estabilidade química contribui para a criação de biomateriais mais eficientes e duráveis, que podem melhorar a qualidade de vida dos pacientes e reduzir a necessidade de substituições cirúrgicas [27, 37].

O oxigênio intersticial desempenha um papel vital na modificação e aprimoramento das propriedades das ligas metálicas para uso em biomateriais. A incorporação controlada de

oxigênio não apenas fortalece o material e melhora sua resistência à corrosão, mas também permite a personalização das propriedades do biomaterial para atender a necessidades específicas [29]. O domínio do processo de difusão do oxigênio e a compreensão de seus efeitos são essenciais para o desenvolvimento de biomateriais avançados com desempenho superior e maior durabilidade [28, 38].

2. Objetivos

Este trabalho objetiva produzir e analisar a estrutura cristalina, microestrutura e as propriedades mecânicas e biológicas de uma nova liga à base de Ti-25Ta dopada com oxigênio em três concentrações distintas, para futura aplicação como material biomédico. O material procurará combinar uma composição não tóxica, buscando o uso como implante biomédico focado na ortopedia.

3. Materiais e Métodos

3.1. Precursores

Para a confecção das ligas foram usados titânio comercialmente puro em pedaços (Astm, 2013) e tântalo em pedaços da Good Fellow com 99,9% de pureza. Antes de serem fundidos os precursores foram submetidos a limpeza na lavadora ultrassônica Marconi (Fig. 1), modelo Unique, submerso em acetona (Êxodo- p.m. 58,08) por 20 minutos. O intuito dessa limpeza é retirar alguma impureza que os materiais possam apresentar na sua superfície desta forma conseguir um lingote mais puro possível. Depois de limpos os materiais tiveram suas massas medidas de acordo com a estequiometria: Ti-25Ta. Para obter um lingote de aproximadamente 60g, 45,0724g de titânio, 15,0472g de tântalo. Para tal procedimento descrito acima foi usada uma balança analítica Ohaus modelo Explorer (Fig. 2).



Figura 1: Lavadora Ultrassônica usada no trabalho.

5. CONCLUSÕES

A análise de densidade revelou uma fusão eficiente da liga Ti-25Ta, com valores experimentais próximos aos teóricos, sugerindo uma manutenção da estequiometria e ausência de contaminações significativas. A ligeira discrepância observada pode ser atribuída a limitações dos modelos teóricos em prever mudanças de densidade devido aos tratamentos térmicos, como aumento de compactação das amostras.

Os difratogramas de raios X mostraram a presença das fases α e α'' nas amostras em diferentes condições. A fase α foi mais pronunciada na amostra recozida, enquanto a fase α'' predominou nas amostras laminadas a quente, devido às altas temperaturas e taxas de deformação do processo de laminação. O tratamento térmico de recozimento favoreceu a reorganização da microestrutura, resultando na predominância da fase α estável.

As micrografias ópticas e de MEV evidenciaram a presença de estruturas lamelares e de agulhas características das fases α e α'' . O recozimento resultou em agulhas mais curtas e largas, com uma maior diversidade de orientações. A laminação a quente mostrou uma estrutura lamelar esbelta e orientada, enquanto o recozimento aumentou o volume da estrutura lamelar.

Os resultados do módulo de elasticidade mostraram uma redução após os processos de laminação e recozimento, favorecendo a compatibilidade com o tecido ósseo humano. A microdureza foi maior nas amostras brutas de fusão devido à presença da fase α'' . Após a laminação, a dureza aumentou ainda mais devido às tensões e encruamentos provocados pelo processo, enquanto o recozimento diminuiu a dureza, aliviando tensões internas.

A dopagem com oxigênio resultou em alterações significativas na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-25Ta. A densidade das amostras dopadas foi menor em comparação à liga recozida, o que é benéfico para aplicações biomédicas devido à redução de peso e tensão no tecido circundante. A difração de raios X revelou que o oxigênio estabiliza a fase α , com diferentes níveis de dopagem afetando a proporção das fases α e α'' . As micrografias mostraram variações na morfologia das agulhas lamelares com diferentes concentrações de oxigênio, confirmando a influência da dopagem na microestrutura.

Os resultados dos ensaios MTT e de diferenciação osteogênica indicam que os substratos Ti-Ta não são tóxicos para células estromais mesenquimais adultas (aMSCs) e não interferem em seu crescimento ou capacidade de diferenciação. O crescimento celular nos substratos Ti-Ta foi semelhante ao controle, sem toxicidade significativa, e o processo de diferenciação osteogênica foi mantido, com depósitos de cálcio comparáveis ao controle positivo. A quantificação da Alizarina Red S mostrou uma formação de matriz óssea ligeiramente inferior, mas sem significância estatística, sugerindo que o material Ti-Ta suporta a formação de matriz óssea de forma eficaz e pode até potencializar ligeiramente esse processo.

Os resultados obtidos demonstram que a liga Ti-25Ta apresenta propriedades adequadas para uso biomédico, com a dopagem de oxigênio influenciando significativamente suas características microestruturais e mecânicas. A fusão eficiente, manutenção da estequiometria e ausência de contaminações são fatores positivos, enquanto os tratamentos térmicos e processos de dopagem ajustam as propriedades da liga conforme necessário para diferentes aplicações. A compreensão detalhada dos efeitos do oxigênio é essencial para otimizar a performance da liga em implantes ortopédicos, minimizando o efeito de "stress shielding" e melhorando a integração com o tecido ósseo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para a continuação do trabalho, planeja-se realizar análises de atrito interno nas amostras, com o objetivo de avaliar a influência do oxigênio intersticial no desempenho do material. Essa análise é fundamental, pois o atrito interno pode fornecer informações detalhadas sobre a mobilidade de defeitos cristalinos e a interação com átomos de oxigênio intersticiais, fatores que afetam diretamente as propriedades mecânicas e a estabilidade do material. Essas análises serão conduzidas em São Carlos, na UFSCar. Além disso, três artigos relacionados a este estudo estão em fase de produção, com colaboração internacional.

7. REFERÊNCIAS

1. Todros, S., M. Todesco, and A. Bagno *Biomaterials and Their Biomedical Applications: From Replacement to Regeneration*. Processes, 2021. **9**, DOI: 10.3390/pr9111949.
2. WONG, J.Y.B., J. D., *BIOMATERIALS*. 2007, CRC Press: New York.
3. Kaur, M. and K. Singh, *Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications*. Materials Science and Engineering: C, 2019. **102**: p. 844-862.
4. Pires, A.L.R., A.C.K. Bierhalz, and Â.M. Moraes, *BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO*. Química Nova, 2015. **38**.
5. Marin, E., F. Boschetto, and G. Pezzotti, *Biomaterials and biocompatibility: An historical overview*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2020. **108**(8): p. 1617-1633.
6. Kuroda, P.A.B., et al., *Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2020. **31**: p. 1-8.
7. Ikehata, H., et al., *First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys*. Physical Review B, 2004. **70**(17): p. 174113.
8. Laheurte, P., et al., *Mechanical properties of low modulus beta titanium alloys designed from the electronic approach*. J Mech Behav Biomed Mater, 2010. **3**(8): p. 565-73.
9. Geetha, M., et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*. Progress in Materials Science, 2009. **54**(3): p. 397-425.
10. Duan, J., et al., *Co-Cr-Mo-Cu alloys for clinical implants with osteogenic effect by increasing bone induction, formation and development in a rabbit model*. Burns & Trauma, 2020. **8**.
11. Long, M. and H. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective*. Biomaterials, 1998. **19**(18): p. 1621-1639.
12. Kolli, R.P. and A. Devaraj, *A review of metastable beta titanium alloys*. Metals, 2018. **8**(7): p. 506.
13. Rack, H.J. and J.I. Qazi, *Titanium alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2006. **26**(8): p. 1269-1277.
14. Donachie, M.J., *Titanium*. ASM International.
15. Wang, K., *The use of titanium for medical applications in the USA*. Materials Science and Engineering: A, 1996. **213**(1): p. 134-137.

16. Lütjering, G. and J.C. Williams, *Titanium Based Intermetallics*, in *Titanium*, G. Lütjering and J.C. Williams, Editors. 2003, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 289-312.
17. Wang, P., et al., *Microstructure and mechanical properties of a newly developed low Young's modulus Ti-15Zr-5Cr-2Al biomedical alloy*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **72**: p. 536-542.
18. W.F. Ho, C.P.J., J.H. Chern Lin, <Structure and properties of cast binary Ti}Mo alloys.pdf>. Biomaterials, 1999. **20**: p. 8.
19. Nasser, S., *Tantalum*, in *Materials for Medical Devices*, R.J. Narayan, Editor. 2012, ASM International. p. 0.
20. Levine, B.R., et al., *Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery*. Biomaterials, 2006. **27**(27): p. 4671-81.
21. Burke, G.L., *THE CORROSION OF METALS IN TISSUES; AND AN INTRODUCTION TO TANTALUM*. Can Med Assoc J, 1940. **43**(2): p. 125-8.
22. Shi, Y., et al., *Post-fire mechanical properties of titanium-clad bimetallic steel in different cooling approaches*. Journal of Constructional Steel Research, 2022. **191**: p. 107169.
23. Martins, J.J.R.S., et al. *Influence of Oxygen Content and Microstructure on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti-15 wt%Mo Alloy Used for Biomedical Applications*. Materials, 2014. **7**, 232-243 DOI: 10.3390/ma7010232.
24. Cascadan, D. and C.R. Grandini *Effect of Oxygen in the Structure, Microstructure and Mechanical Properties of Ti-xNi (x = 5, 10, 15 and 20 wt%) Alloys*. Metals, 2020. **10**, DOI: 10.3390/met10111424.
25. Vicente, F.B., et al. *The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications*. Materials, 2014. **7**, 542-553 DOI: 10.3390/ma7010542.
26. Donato, T.A., et al. *In Vitro Cytotoxicity of a Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy Doped with Different Oxygen Contents*. Materials, 2014. **7**, 2183-2193 DOI: 10.3390/ma7032183.
27. Wang, J., et al., *The roles of oxygen content on microstructural transformation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Nb-based biomedical alloys with different β stabilities*. Materials Characterization, 2021. **176**: p. 111122.
28. Liu, Z. and G. Welsch, *Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys*. Metallurgical Transactions A, 1988. **19**(3): p. 527-542.
29. Ruiz, S.L.M., *Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade das ligas de Ti-8% pTa e Ti-16% pTa utilizadas como biomaterial*. 2010.
30. Martins Jr, J.R., et al., *Influence of oxygen content and microstructure on the mechanical properties and biocompatibility of Ti-15 wt% Mo alloy used for biomedical applications*. Materials, 2014. **7**(1): p. 232-243.
31. Rodrigues, J., *Fundamentos da reação metal-gás*. MIRANDA, PEV; RODRIGUES, JA, coord. Gases em Metais e Ligas: fundamentos e aplicações em metais e ligas. Rio de Janeiro, EDC, 1994: p. 3-72.
32. Grandini, C.R. and J.A.R. Jordao, *Difusão e relaxação anelástica devido ao hidrogênio em solução sólida em ligas de nióbio-titânio e nióbio-zircônio*. 1993.
33. Donachie, M.J., *Titanium: a technical guide*. 2000: ASM international.
34. Mehrer, H., *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Vol. 155. 2007: Springer Science & Business Media.
35. Song, M., et al., *Diffusion of oxygen in β -titanium*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 623-626.

36. Vicente, F.B., et al., *The influence of small quantities of oxygen in the structure, microstructure, hardness, elasticity modulus and cytocompatibility of Ti-Zr alloys for dental applications*. Materials, 2014. **7**(1): p. 542-553.
37. Ji, X., et al. *Deformation mechanisms and effect of oxygen addition on mechanical properties of Ti-7.5 Mo alloy with α'' martensite*. in MATEC Web of Conferences. 2020. EDP Sciences.
38. da Silva, L.M., et al., *Influence of heat treatment and oxygen doping on the mechanical properties and biocompatibility of titanium-niobium binary alloys*. Artificial organs, 2011. **35**(5): p. 516-521.
39. Kuroda, P.A.B., M.A.R. Buzalaf, and C.R. Grandini, *Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys*. Materials Science and Engineering: C, 2016. **67**: p. 511-515.
40. Kuroda, P.A., et al. *Effect of Thermomechanical Treatments on the Phases, Microstructure, Microhardness and Young's Modulus of Ti-25Ta-Zr Alloys*. Materials, 2019. **12**, DOI: 10.3390/ma12193210.
41. Yumak, N. and K. Aslantaş, *A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters*. Journal of Materials Research and Technology, 2020. **9**(6): p. 15360-15380.
42. Correa, D.R.N., *Efeito de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo*. 2015, (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Bauru
43. HALLIDAY, D.R., R.; WALKER, J, *Fundamentos de Física - Mecânica*. 2016
44. CALLISTER Jr., W.D., *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais*. 2ª ed ed. 2006, Rio de Janeiro: LTC.
45. Kuroda, P.A.B., *Preparation, Microstructural Characterization, and Selected Mechanical Properties of Ti-20Zr-2.5Mo and Ti-20Zr-7.5Mo Used as Biomaterial*. 2016. **869**: p. 946-951.
46. Correa, D.R.N., P.A.B. Kuroda, and C.R. Grandini, *Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of Ti-Zr-Mo Alloys for Biomedical Applications*. Advanced Materials Research, 2014. **922**: p. 75-80.
47. Ma, W., et al., *Improved biological performance of magnesium by micro-arc oxidation*. Brazilian journal of medical and biological research, 2014. **48**(3): p. 214-225.
48. Toby, B.H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Journal of applied crystallography, 2001. **34**(2): p. 210-213.
49. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
50. O'Donnell, J.H., et al., *A scripting interface for GSAS-II*. Journal of Applied Crystallography, 2018. **51**(4): p. 1244-1250.
51. Kuroda, P.A.B., et al., *Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2020. **31**(2): p. 19.
52. Lord, J.D.M., R, *Elastic modulus measurement. Measurement Good Practice* 2007.
53. E92-16, A.D., *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. 2016, ASTM International.
54. Shackelford, J.F., *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. 2008, Pearson Education: São Paulo (SP) - Brasil. p. 556.

55. Kuroda, P.A.B., et al., *Influence of Zr addition in β Ti-25Ta-xZr alloys on oxide formation by MAO-treatment*. Vacuum, 2023. **217**: p. 112541.
56. Cardoso, G.C., et al., *Antimicrobial Cu-Doped TiO₂ Coatings on the β Ti-30Nb-5Mo Alloy by Micro-Arc Oxidation*. Materials, 2023. **17**(1): p. 156.
57. Saraiva, E.d.O., et al., *Development of a Novel β -Type Zr-25Ta-5Ti Alloy*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024.
58. Kuroda, P.A.B., C.R. Grandini, and C.R. Afonso, *Development of new β Ti and Zr-based alloys in the Ta-(75-x)Ti-xZr system*. Journal of Materials Research and Technology, 2024. **29**: p. 4579-4587.
59. Zhou, Y.-L. and M. Niinomi, *Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2009. **29**(3): p. 1061-1065.
60. Kuroda, P.A.B., et al., *Unveiling the effect of Nb and Zr additions on microstructure and properties of β Ti-25Ta alloys for biomedical applications*. Materials Characterization, 2024. **207**: p. 113577.
61. Jaffee, R., *The physical metallurgy of titanium alloys*. Progress in metal physics, 1958. **7**: p. 65-163.
62. Ghosh, S., et al., *Constitutive modeling and hot deformation processing map of a new biomaterial Ti-14Cr alloy*. Journal of Materials Research and Technology, 2022. **20**: p. 4097-4113.
63. HI, G.G., C. Morris, and A. Lawson. *Omega phase formation in Titanium and Titanium alloys*. in *Seventh World Conference on Titanium*. 1992.
64. Leyens, C. and M. Peters, *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. 2006: Wiley Online Library.
65. Kuroda, P.A.B., et al., *Effect of heat treatment on the phases, pore size, roughness, wettability, hardness, adhesion, and wear of Ti-25Ta MAO coatings for use as biomaterials*. Journal of Materials Science, 2023. **58**(39): p. 15485-15498.
66. Zhao, L., et al., *Corrosion resistance and calcium-phosphorus precipitation of micro-arc oxidized magnesium for biomedical applications*. Applied Surface Science, 2015. **330**: p. 431-438.
67. Zhou, Y.L., M. Niinomi, and T. Akahori, *Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **371**(1): p. 283-290.
68. Liu, J., et al., *Microstructure, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical material*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **71**: p. 512-519.
69. Zhou, Y.-L., et al., *Comparison of Various Properties between Titanium-Tantalum Alloy and Pure Titanium for Biomedical Applications*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2007. **48**(3): p. 380-384.
70. Ikeda, M., S.-y. Komatsu, and Y. Nakamura, *The Effect of Ta Content on Phase Constitution and Aging Behavior of Ti-Ta Binary Alloys*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2002. **43**(12): p. 2984-2990.
71. Kuroda, P.A.B., et al., *The Effect of Solution Heat Treatment Temperature on Phase Transformations, Microstructure and Properties of Ti-25Ta-xZr Alloys Used as a Biomaterial*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020. **29**(4): p. 2410-2417.
72. Liang, S., *Review of the design of titanium alloys with low elastic modulus as implant materials*. Advanced Engineering Materials, 2020. **22**(11): p. 2000555.

73. Gabriel, S.B., C.A. Nunes, and G.d.A. Soares, *Production, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of As-Cast Ti-10Mo-xNb Alloys*. Artificial Organs, 2008. **32**(4): p. 299-304.
74. Cardoso, G.C., et al., *Effect of Thermomechanical Treatments on Microstructure, Phase Composition, Vickers Microhardness, and Young's Modulus of Ti-xNb-5Mo Alloys for Biomedical Applications*. Metals, 2022. **12**(5): p. 788.
75. Geetha, M., et al., *Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **329**(1-2): p. 264-271.
76. Liang, S., et al., *Review of major technologies improving surface performances of Ti alloys for implant biomaterials*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2022. **40**(3).
77. Correa, D., et al., *Adjustment of the microstructure and selected mechanical properties of biomedical Ti-15Zr-Mo alloys through oxygen doping*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **775**: p. 158-167.
78. Nogueira, R.A., *Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas da liga Ti-10Mo para aplicação biomédica*. 2008.
79. de Araújo, R.O., M.A.R. Buzalaf, and C.R. Grandini, *Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications*. Materials Science Forum, 2016. **869**: p. 940-945.
80. Wei, Q., et al., *Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy*. Materials & Design, 2011. **32**(5): p. 2934-2939.
81. Delvat, E., et al., *Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys*. J Mech Behav Biomed Mater, 2008. **1**(4): p. 345-51.
82. Ruiz, S., C. Grandini, and A. Claro, *Mechanical properties and biocompatibility in alloy Ti-Ta system containing oxygen*.
83. Ruiz, S.L., C. Grandini, and A.P. Claro, *Mechanical properties and biocompatibility in alloy Ti-Ta system containing oxygen; Propriedades mecânicas e biocompatibilidades em ligas do sistema Ti-Ta contendo oxigênio*. 2010.
84. Patrício, M.A.T., *Anelasticidade em titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta*. 2014.
85. Stráský, J., et al., *4.2 - Biocompatible beta-Ti alloys with enhanced strength due to increased oxygen content*, in *Titanium in Medical and Dental Applications*, F.H. Froes and M. Qian, Editors. 2018, Woodhead Publishing. p. 371-392.
86. Weng, W., et al., *Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications*. Materialia, 2019. **6**: p. 100323.