INTERCORR2008_233

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da estabilidade da hidroxiapatita e de filmes de óxido de titânio por meio de técnicas eletroquímicas

Cláudia E. B. Marino[1], Rafael S. Nakayama[2], Eduardo M. Szesz[3], Neide K. Kuromoto[4], Haroldo A. Ponte[5]

Abstract

Titanium and titanium alloys remain the first choice for implants in both medical and dental applications. It was been observed that your biocompatibility is closely related to the surface oxide layer. The electrochemical performance of biomedical materials is of significant interest for a variety of reasons. Corrosion processes that occur at implant surfaces, the role of oxide films in the corrosion process, alloy biocompatibility and the electrochemical response of these biomaterials to mechanical and electrical properties are all important factors in the behavior and success of implants. Hidroxyapatite (HPA) coatings on Ti and its alloys is an effective method to enhance bioactive properties of the metal surface. But, it has been shown that the structure of the titanium oxide film is susceptible to many changes as a function of immersion time, pre-treatment and the potential of the sample while immersed in solution. This study compared the oxide and HPA stabilities of the Ti–2 grade through electrochemical polarization, open circuit and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests, in simulated body fluid (SBF). Analysis by XPS indicated the presence of TiO_2 and the HPA on the surface of the Ti-grade 2. The presence of this layer of HPA increases of the system resistance and its osseointegration. This fact was confirmed by the EIE technique, where the resistance of polarization was approximately $10^6 \Omega.cm^2$ and the capacitance around 15 $\mu F/cm^2$.

Resumo

O titânio e suas ligas são materiais bastante utilizados em implantes cirúrgicos e odontológicos. A biocompatibildade destes materiais está fortemente relacionada à presença de uma camada de óxido superficial. O estudo do comportamento eletroquímico dos materiais biocompatíveis é de grande interesse por várias razões, entre elas o controle do processo de corrosão que ocorre na superfície dos implantes e suas propriedades elétricas e mecânicas. A obtenção de camadas de hidroxiapatita (HPA) sobre Ti e suas ligas trata-se de um método eficaz para melhorar as propriedades da superfície metálica, inclusive a bioatividade do

[1] Doutora, Química - UFPR
[2] Graduando, Engenheira Química - UFPR
[3] Graduando, Física - UFPR
[4] Doutora, Física-UFPR
[5] Doutor, Engenheira Mecânica - UFPR

sistema. Mas, alguns fatores podem influenciar a estrutura e propriedades dos óxidos de titânio como o tempo de imersão em determinadas soluções, pré-tratamentos e potenciais aplicados. Desta forma, este estudo teve como objetivo estudar a estabilidade dos óxidos anódicos e da HPA crescidos sobre o Ti-grau 2 através técnicas de polarização eletroquímica, circuito aberto e testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em meios que simulam fluidos humanos (SBF). Análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) indicaram a presença do TiO_2 e da HPA sobre a superfície do Ti-grau 2. A presença desta camada de HPA aumenta a resistência à corrosão do implante e sua osseointegração. Estes dados foram comprovados pela técnica de EIE, onde a resistência de polarização do sistema foi da ordem de $10^6 \Omega.cm^2$ e a capacitância em torno de 15 $\mu F/cm^2$.

Palavras-chave implantes, titânio, estabilidade, filmes anódicos, HPA, EIE.

Introdução

O titânio e suas ligas são materiais bastante utilizados em implantes cirúrgicos e odontológicos. Isto é possível, pois possuem boa resistência à corrosão em meios aquosos em decorrência da presença de um filme passivo que se forma espontaneamente sobre a superfície do Ti e suas ligas [1-3]. A biocompatibilidade destes implantes é controlada pelas propriedades físico-químicas e eletroquímicas do filme de óxido protetor, que se trata basicamente do TiO_2 [4,5]. A quantidade de íons metálicos liberados da camada superficial do óxido pode e usada para se avaliar processo de osseointegração. A deterioração causada pela interação física entre os materiais e os meios operacionais, associada ou não à esforços mecânicos, representa alterações indesejáveis sofridas pelos materiais tais como: desgaste, diminuição da espessura do óxido, fragilização, aumento localizado de tensões mecânicas, entre outras, tornando-os inadequados para o uso. Um material bioativo, como a hidroxiapatita (HPA) que é o principal componente mineral dos ossos, permite uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo. Isto quer dizer que haverá a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material [6]. Atualmente, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é considerada uma das técnicas de análise mais importantes quando se trata da investigação do comportamento eletroquímico de óxidos passivos. Através dela, é possível conhecer a resistência de polarização (Rp), que é um importante parâmetro em cálculos de velocidade de corrosão. Vários autores realizam tratamentos superficiais a fim de melhorar o processo de osseontegração e as propriedades de resistência ä corrosão e mecânica dos implantes a base de Ti. Neste trabalho será estudada a preparação da superfície do Ti-grau 2 apenas com óxidos anódicos e posterior crescimento da HPA. Desta maneira, este trabalho teve como objetivo, o estudo da estabilidade do óxido anódico de Ti e da HPA sobre o material biocompatível Ti –grau 2 através de técnicas eletroquímicas, em meios que simulam fluidos humanos.

Materiais e Métodos

Filmes de óxidos foram crescidos potenciodinamicamente sobre o Ti-grau 2 entre o potencial inicial (E_i) fixado em -1,0 V e o potencial final (E_f) variando de 1,0 V a 5,0 V em solução de PBS (NaCl 8,77 g L^{-1}, $NaHPO_4$ 3,58 g L^{-1}, KH_2PO_4 1,36 g L^{-1}) na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, a temperatura ambiente. O polimento do eletrodo de trabalho ($A_{Ti\text{-}grau2}$: 1 cm^2) era feito com lixa de granulação 600. Os espectros de impedância (Voltalab 40 (PGZ300) eram obtidos no potencial de circuito aberto em soluções que simulam meios fisiológicos. O intervalo de frequência utilizado foi de 10 kHz a 100 mHz com um sinal ac de 25 mV. Os

testes de imersão foram realizados em solução de SBF [7] a temperatura de 37°C. Os filmes de óxidos obtidos e a camada de HPA foram analisadas por XPS e MEV.

Apresentação dos Resultados

Análises voltamétrica e de potenciais

O perfil voltamétrico obtido para o Ti-grau2, num intervalo de potenciais de -1.0 V a 5.0 V (Fig.1) a temperatura ambiente, em solução de PBS, indica um comportamento típico de metais válvula, ou seja, há a formação de um óxido protetor que dificilmente sofre redução [8]. Deste modo, trata-se de filmes bastante estáveis que funcionam como uma barreira contra a corrosão. Quando o biomaterial foi submetido às condições de circuito aberto, o valor do potencial (OCP) tornou-se mais positivo com o aumento do potencial final de crescimento das películas, devido ao aumento de espessura (Fig.2). Considerando a taxa de anodização de ~ 2,5 nm/V [8], a espessura do óxido crescido até 5,0 V era de ~12,5 nm. Este fato pode conferir às películas uma maior estabilidade e proteção.

Análise por EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

O espectro de impedância do Ti-grau 2 em meio fisiológico confirma a presença de um filme de óxido fino crescido sobre o metal válvula Ti, em meio fisiológico e no potencial dc igual ao do circuito aberto (Fig.3). A capacitância possui um valor baixo, em torno de 15 μF cm^{-2}, indicando a presença de um óxido fino e compacto. Já a magnitude de R_p foi estimada através da extrapolação de um semi-círculo dos perfis no plano complexo (Fig.4), onde foi possível observar que, com o aumento do tempo de imersão em solução de SBF (simulated body fluid), o valor de R_p aumenta de 10^5 Ω (1 dia) para 10^6 Ω (10 dias) devido à presença da camada de HPA. Desta forma, uma amostra de Ti-grau 2 recoberta com TiO_2 (crescido até 5,0V) e com uma camada de HPA (obtida até 10 dias de exposição em SBF) deve ser mais protetora, ou seja, sofre menos dissolução espontânea e resulta num melhor processo de osseointegração.

Análise por XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A superfície do Ti-grau 2/TiO_2 (5,0 V)/HPA (10 dias) foi analisada por MEV, onde foi observada a presença de uma camada fina de óxido recoberta com HPA com morfologia do tipo globular (Fig.5). Em concordância com estes resultados, a análise por XPS indicou a presença de basicamente do TiO_2 e da camada de HPA sobre o Ti-grau 2 (Tabela I). Ressaltando que a razão Ca/P para o recobrimento obtido foi de 1,48, que é um valor próximo àquele da hidroxiapatita biológica, que é de 1,67.

Conclusões

Em soluções que simulam meios fisiológicos, as películas de óxido crescidas sobre o material biocompatível Ti-grau2 possuem boa estabilidade e resistência à corrosão. Um implante odontológico recoberto apenas com uma fina camada de dióxido de titânio (~12,5 nm) permite que a hidroxiapatita cresça sobre sua superfície em poucos dias (~10 dias). Estes dados preliminares indicam que um tratamento eletroquímico superficial relativamente simples pode melhorar a resistência à corrosão e facilitar o processo de osseointegração em implantes a base de titânio.

Referências bibliográficas

[1] Pan, J.; Thierry, D. & Leygraf, C. *Electrochim.Acta*, 41, 1143, 1996.
[2] González, J.E. & Mirza-Rosca, J.C., *J. Electroanal. Chem*., 471, 109, 1999.
[3]Marino,C.E.B.;Nascente, P.A.P.;Rocha-Filho, R.C. & Biaggio, S.R.,*Rev. Bras. Apl. Vac*.,18(2), 44, 1999
[4] Marino, C.E.B.; Oliveira, E.M.; Rocha-Filho, R.C. & Biaggio, S.R. *Corr. Sci*., 43,1465, 2001
[5]Oliveira, E.M.; Marino, C.E.B.; Biaggio, S.R. & Rocha-Filho, R.C. *Electrochem. Comm*., 2, 254, 2000.
[6] Hulbert, S. F. *et al. Ceramics in Clinical Applications*, 3, 1987
[7] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T. A-W. J. *Biomed. Mater. Re*s. 1990;24:721-34
[8] Marino, C.E.B.; Oliveira, E.M.; Rocha-Filho, R.C. & Biaggio, S.R. *Corr. Sci*., 43,1465, 2001

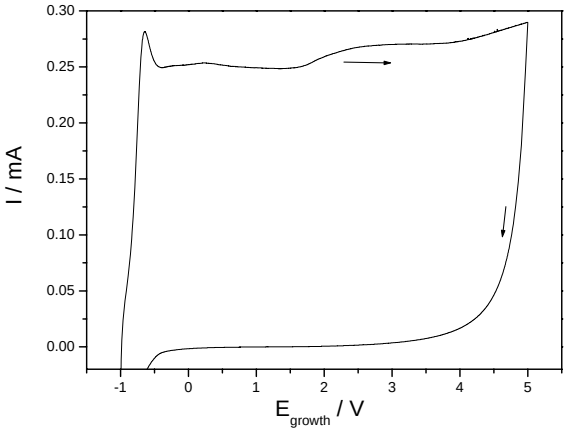

Figura 1 – Voltamograma cíclico para o Ti-grau 2 em solução de PBS numa velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e temperatura igual a 25°C.

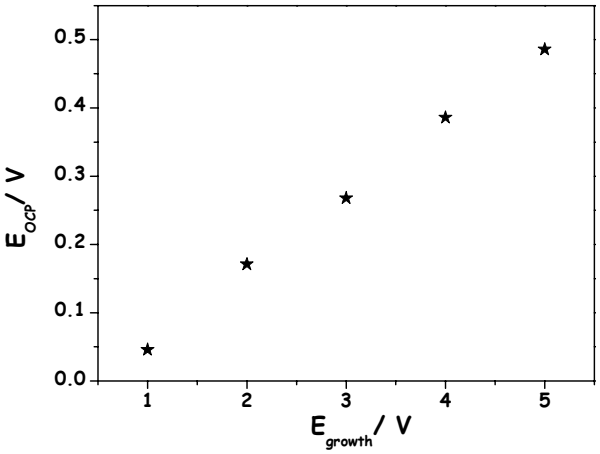

Figura 2 – Potencial de circuito aberto em função do potencial final de crescimento dos óxidos sobre Ti-grau 2 em solução de PBS.

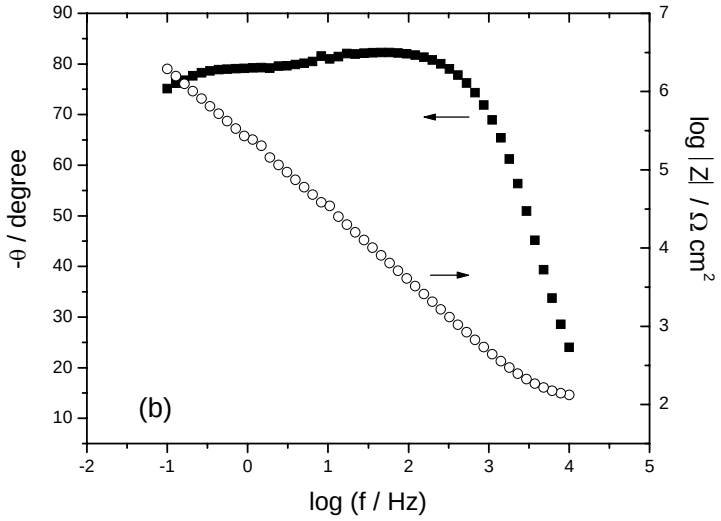

Figura 3. Espectro de impedância eletroquímica, diagrama de Bode, para Ti-grau 2 recoberto com óxido crescido até 5,0 V em solução de PBS. O potencial contínuo usado o de circuito aberto: ~0,5 V.

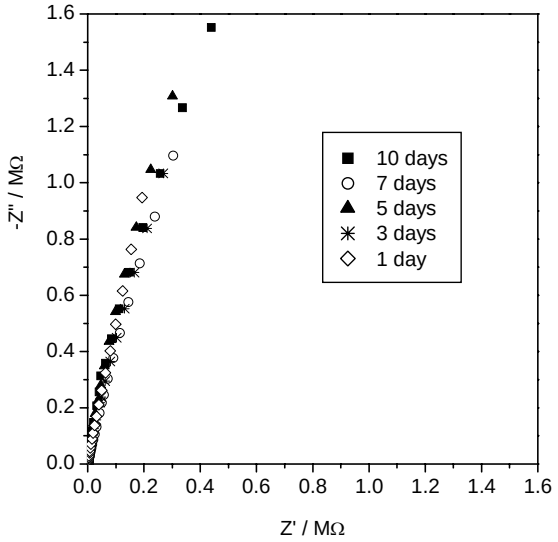

Figura 4. Espectro de impedância eletroquímica, diagrama de Nyquist, para Ti-grau 2/óxido (5,0 V) em diferentes tempos de imersão em SBF. O potencial contínuo usado o de circuito aberto: ~0,05 V.

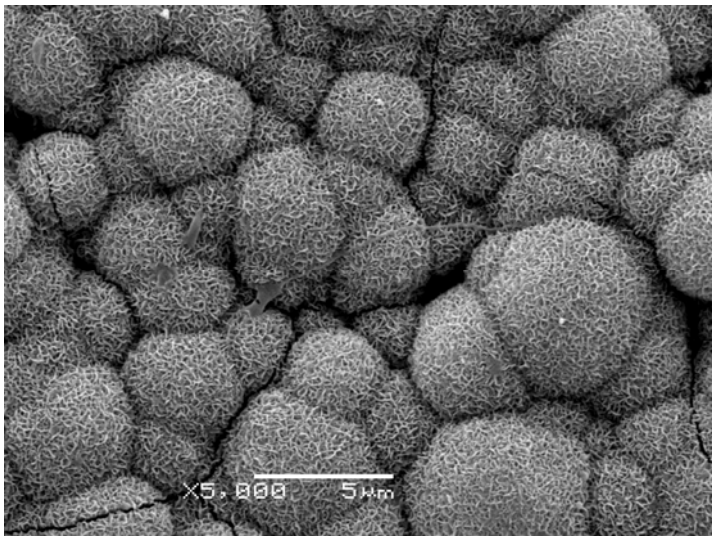

Figura 5: Fotomicrografia de MEV da superfície do Ti-grau 2 recoberta com HPA (aumento 5000 x)

Tabela I: Análise semi-quantitativa por XPS dos elementos Ti, O, Ca e P na superfície Ti-grau 2/TiO_2 (5,0 V)/HPA(10 dias).

Elementos	**Conc (% at.)**
Ti 2p	14,58
O 1s	52,26
Ca 2p	3,07
P 2p	2,08