



PRODUÇÃO DE CAMADAS BIOATIVAS EM IMPLANTES METÁLICOS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA

Igor B. A. Neves¹, Francisco D. das C. Santos¹, Bruna T. Costa², Emanuel J. B. Carvalho³, Aissa P. Cavalcanti¹, Ana Maria F. Libório⁴, Luciano L. F. Lima³, Thercio H. de C. Costa^{3,5} e Michelle C. Feitor^{3,6*}

1 – Bacharelado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

2 – Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

3 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

4 – Bacharelado em Tecnologia da Informação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

5 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

6 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

Av. Senador Salgado Filho, S/N. Natal, CEP 59078-900, RN. michelle_feitor@hotmail.com.

RESUMO

Visto que a população mundial está progressivamente envelhecendo e que há uma rápida e crescente demanda por biomateriais metálicos os quais são usados para a fixação de uma fratura, reparação óssea, reconstrução de tecidos duros e implantes odontológicos. Considerando que a interação entre uma superfície e o meio que a envolve pode ser estimada através da relação de componentes da tensão superficial de ambos, como proposto pelo modelo de Van Oss-Chaudhury-Good, onde relaciona além do caráter polar e apolar de uma superfície, as coordenadas doadoras e receptoras de elétrons, o que permite estimar a afinidade de uma superfície com um meio biológico, por exemplo. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o revestimento de uma camada de hidroxiapatita (HA) sobre amostras de Titânio grau 2, posto que HA imita a fase mineral do tecido ósseo e dentário. Assim, estudar a morfologia, a composição química e a tensão superficial da camada depositada através da modificação Superficial das amostras. A técnica de modificação superficial utilizada foi a de oxidação eletrolítica por plasma (PEO), visto que ela produz uma camada de boa adesão, microporosa, espessa e dura sobre a superfície metálica dos implantes. As amostras foram caracterizadas morfologicamente através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), quanto a composição química, através das técnicas de Difratoograma de Raio-X (DRX) e Fluorescência de Raio-X e a tensão superficial foi analisada através da medição do ângulo de contato com diferentes líquidos e a aplicação do modelo proposto por Van Oss-Chaudhury-Good. Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de Ti Gr2 variando o tempo de tratamento (15, 30, 60 e 90 segundos). Com os resultados foi possível observar que houve uma variação da relação Ca/P depositados à medida que aumenta o tempo de tratamento, assim como a relação altera as coordenadas doadoras e receptoras de elétrons da tensão superficial, alterando assim a resposta da superfície à interação com meios biológicos.

Palavras-chave: PEO, Fosfato de cálcio, corrosão, Hidroxiapatita, Oxidação Eletrolítica, AISI 316LVM, Biomaterial.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista o cenário mundial atual, constata-se a necessidade de novos biomateriais para o avanço contínuo e breve da ciência. Dentre os biomateriais usados como implantes intracorpóreo destacam-se os metálicos que são usados para substituir ou reconstruir partes estruturais do corpo humano, devido suas altas propriedades mecânicas: como dureza, resistência e alta durabilidade. Posto isso, se faz necessário a evolução dos biomateriais no âmbito de biocompatibilidade material-corpo humano, uma vez que sua finalidade tem como objetivo a melhora da qualidade de vida dos pacientes, após sua implementação para fixação de uma fratura, reparação óssea e reconstrução de tecidos duros, por exemplo.

A relação entre o módulo de elasticidade do biomaterial e o tecido ósseo é de extrema importância, devido a rigidez do biomaterial ser maior que a do osso, o que pode ocasionar degeneração óssea e levar a falhas estruturais corporais, portanto apesar da inerente biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas desses materiais, estes não promovem uma boa osseointegração, o que conduz a perda da prótese após um certo período causando dor ao paciente e criando a necessidade para uma cirurgia de reparação. ^(1,2)

A pesquisa tem como estratégia revestir as próteses metálicas com materiais à base de fosfatos, especialmente utilizando a hidroxiapatita (HA), uma vez que alguns autores já demonstraram que as propriedades da HA melhoram a osseointegração dos implantes ao corpo ⁽³⁻⁵⁾ e que essa cerâmica bioativa imita a fase mineral do tecido ósseo. Tendo em vista que os ossos são compostos por elementos orgânicos e inorgânicos, onde o componente inorgânico do corpo é constituído de apatitas biológicas juntamente com oligoelementos como sódio, magnésio, estrôncio, etc., os quais são conhecidos por fornecer força ao esqueleto, essas apatitas biológicas possuem uma semelhança estrutural com as apatitas minerais (neste caso HA) e por esse motivo são utilizadas como revestimentos para materiais metálicos. ^(3,6)

O mecanismo de ligação da superfície do biomaterial e o osso depende da topografia superficial, porosidade, molhabilidade, e a formação espontânea de uma camada de apatita que tenha afinidade com o osso sobre um material bioativo quando implantados em tecidos ósseos. ⁽⁷⁾ Existem uma ampla gama de técnicas de modificação superficial disponíveis, dentre todas destaca-se o PEO devido à simplicidade, baixo custo, a habilidade de formar compostos complexos e produzir um revestimento uniforme sobre geometrias complexas ⁽⁸⁾ e a sua produção de uma camada bioativa altamente adesiva, microporosa, grossa, densa, dura, sobre superfície dos implantes, além de melhorar as propriedades de desgaste e de corrosão dos metais ^(7,9-11).

MATERIAIS E MÉTODOS

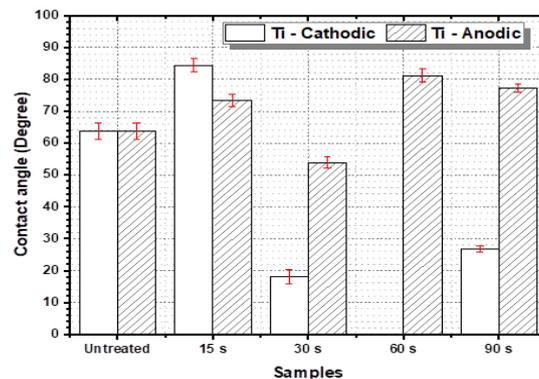
Neste projeto depositou-se uma camada de Hidroxiapatita sobre titânio (Ti) grau 2. Foi realizado um ensaio metalográfico com o intuito de que a hidroxiapatita tenha uma melhor aderência na peça à solução eletrolítica. As peças foram cortadas em amostras cilíndricas com Ø 3 mm x 25 mm. A solução eletrolítica foi preparada a partir de beta glicerofosfato de cálcio [β -C₃H₅(OH)₂PO₄Ca] 1g/L, acetato de cálcio [(CH₃COO)₂Ca] 10 g/L e ácido nítrico 3 ml/L para regular o pH. Foram realizados testes preliminares com o objetivo de otimizar os parâmetros de deposição para cada solução, em termos de tensão e corrente aplicada, diminuindo assim o número de variáveis do estudo. Durante as deposições, através da oxidação eletrolítica por plasma (PEO), com parâmetros como tensão e corrente otimizados, foi estudado a influência do tempo de deposição para solução apresentada acima. Assim, buscou-se estudar o efeito de quatro diferentes tempos de deposição 15, 30, 60 e 90s para as amostras em potencial

catódico e potencial anódico. Após as deposições as camadas foram caracterizadas a fim de avaliar a microestrutura, composição química e propriedades mecânicas formadas, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterização morfológica, Difração de Raio X (DRX) para análise quanto a composição química, Fluorescência de Raio-X e tensão superficial (molhabilidade) analisada através da medição do ângulo de contato com diferentes líquidos e a aplicação do modelo proposto por Van Oss-Chaudhury-Good.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 expressa a afinidade da água no filme depositado em titânio ao longo do tempo de tratamento. Inicialmente, o comportamento é similar para o potencial anódico e catódico, onde se vê um aumento do ângulo de contato (perda da molhabilidade) para 15 segundos e em seguida uma diminuição do ângulo em 30 segundos, de maneira mais acentuada no catódico. Já para a amostra tratada por 60 segundos em potencial catódico zera o seu ângulo de contato e no potencial anódico aumenta, e por fim, a 90 segundos o catódico tem leve aumento e o anódico permanece quase inalterado.

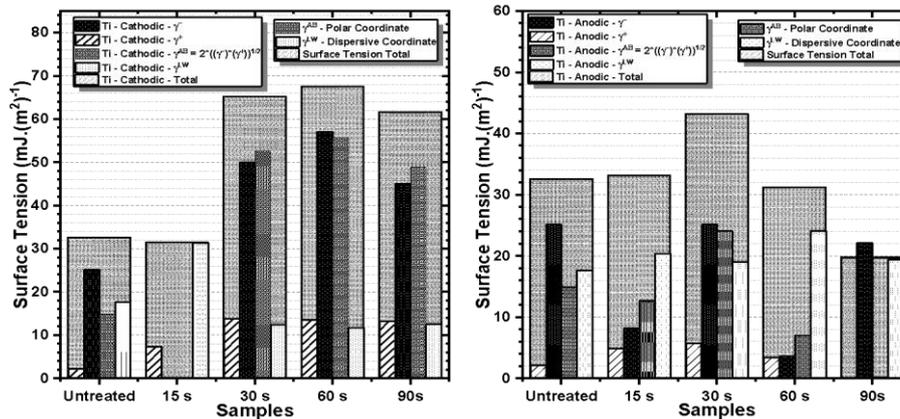
Figura 1 - Molhabilidade em amostras de titânio sob potencial catódico e anódico.



Quanto a tensão superficial, o titânio catódico, vide Figura 2 a), apresentou uma coordenada polar (γ^{AB} - terceira coluna dos gráficos) que crescia com o decorrer do tempo de tratamento, passando a apresentar, a partir dos 30 segundos, pouca variação nos seus resultados. Com coordenada doadora de elétrons (γ^- - segunda coluna dos gráficos) e coordenada polar maiores do que a superfície sem tratamento, atingindo valores entre 45 e 55 mJ/m², junto a baixas coordenada receptora de elétrons (γ^+ - primeira coluna dos gráficos) e tensão dispersiva (γ^{LW} - quarta coluna dos gráficos) com valores de 12 a 14 mJ/m², e tensão superficial total (γ - coluna de maior largura que inscreve as colunas menores) em cerca de 65 mJ/m².

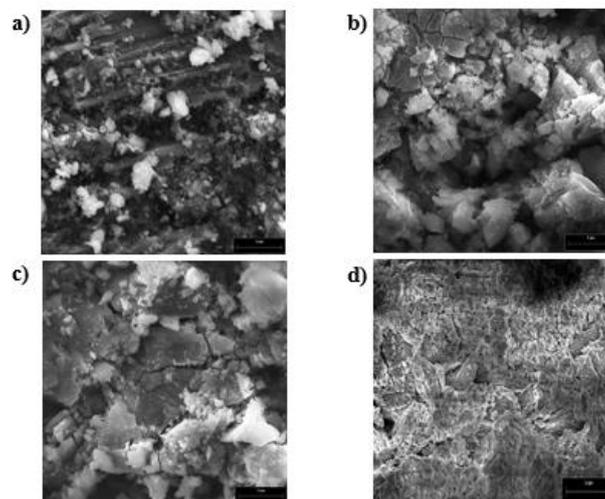
Sob o potencial anódico, visto na Figura 2 b), a coordenada doadora de elétrons (teve um comportamento cíclico, alternando entre cerca de 25 e 5 mJ/m²). A coordenada polar, diferente do ocorrido no potencial catódico, apresentou tendência de queda, partindo de uma estabilidade inicial nos 15s, seguido de um leve aumento em 30s, atingindo o maior valor que foi de cerca de 25 mJ/m², reduziu drasticamente em 60s e zerou o seu valor em 90s. Já a coordenada dispersiva demonstrou valores similares em todas as situações, variando entre 16 e 20 mJ/m².

Figura 2 - Tensão superficial de revestimento em titânio catódico (a) e anódico (b)



Unido aos resultados anteriores, o MEV foi de grande valia para atestar a diferença de como se processou o revestimento em cada polaridade de trabalho, apresentando a mudança da superfície para cada tempo, tipo de amostra e polaridade utilizada. De maneira geral, e como esperado pela análise da corrente no tempo, observou-se um revestimento mais poroso no potencial catódico e a deposição de particulado no anódico, que serão mais detalhados a seguir. Na Figura 3, que apresenta o MEV de 4000 vezes das amostra de titânio sob polaridade catódica em tempos de 15 (a), 30 (b), 60 (c) e 90 segundos (d), se vê um revestimento que com o passar do tempo se torna mais denso, à medida que não se observa mais o substrato e a estrutura depositada que inicialmente se assemelha a um particulado, passa a se aparentar à placas aderidas aos substrato. Resultados similares foram obtidos por Harun et al. (2018)⁽⁶⁾, que para diferentes condições e métodos de revestimento, obtiveram revestimentos de HAp, e apresentaram MEVs com aparência similar ao expresso no trabalho.

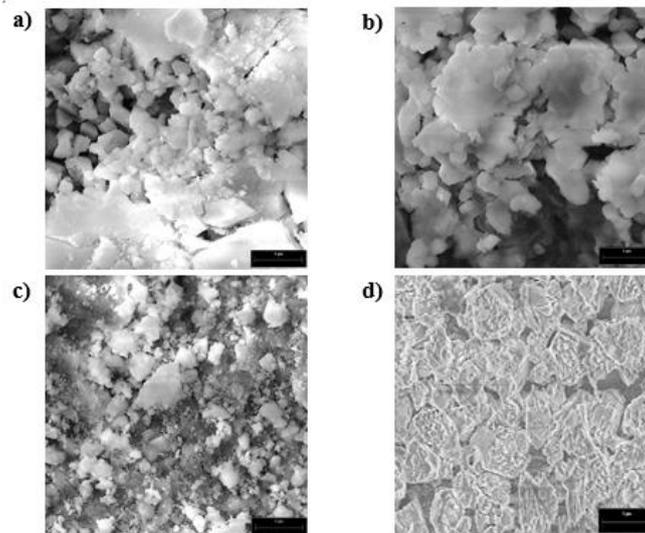
Figura 3 - MEV (4000x) de titânio em polaridade catódica para tempos: a) 15; b) 30s; c) 60s e d) 90s



Fonte: Autoria própria

A partir da Figura 4, que expressa os MEVs do titânio sob a polaridade anódica nos tempos de 15 (a), 30 (b), 60 (c) e 90 (d) segundos, vê-se que o revestimento se apresentou como composto por uma espécie de particulado depositado na superfície da amostra e também arranjado como camadas sobrepostas, que com o passar do tempo, aumentaram a espessura do revestimento, comprovado pelo observado no tópico 4.3 onde se vê os valores de espessura de camada. MEV (4000x) de titânio em polaridade anódica para tempos: a) 15; b) 30s; c) 60s e d) 90s.

Figura 4 - MEV (4000x) de titânio em polaridade anódica para tempos: a) 15; b) 30s; c) 60s e d) 90s.



Fonte: Autoria própria

No FRX para as amostras de Ti Gr2 catódico obteve-se que o tempo de tratamento favoreceu um revestimento com mais fósforo (P) do que cálcio (Ca) e este fator não se alterou praticamente durante todo o tratamento. Todavia, sob o potencial anódico resultou-se em altos valores de Ca e baixos valores de P, enquanto o percentual de cálcio alternava de maneira cíclica e o fósforo, após seu aumento inicial, se manteve constante.

CONCLUSÕES

Foi observado que o potencial catódico quando comparado ao anódico, o revestimento se dava com menores valores de cálcio e fósforo, possuía uma camada mais aderida e uma relação Ca/P mais próxima ao ideal de 1,67, contudo produzia menores espessuras de camada para um mesmo tempo de tratamento.

Quanto a morfologia da superfície, o tempo intensificou a condição já existente em 15 segundos de tratamento, seja a presença de poros ou a deposição de partículas, que cresciam e revestiam cada vez mais a amostra com o passar do tempo. Além do mais, o tempo favoreceu o crescimento da espessura de camada, em maior ou menor intensidade de acordo com o modo de revestimento (a exceção foi a polaridade anódica do aço que sofreu de quebra da camada durante o tratamento que alterou o comportamento crescente)

Por meio das análises de molhabilidade e tensão superficial, foi perceptível a diferença que cada condição de tratamento gera na superfície na amostra, apresentando desde um filme quase hidrofóbico à um super hidrofílico. Além do mais, a tensão superficial pode estimar a interação do material tratado com um meio biológico, onde alguns se destacaram pelos altos valores de γ^{AB} , γ^- e tensão superficial total próximos aos encontrados em hidroxiapatita natural e fibroblastos, exemplo do aço e do titânio tratados por 30 segundos em polaridade catódica

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1- ASRI, R. I. M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering: C*, v. 77, p. 1261–1274, 1 ago. 2017.

- 2- DURDU, S. et al. Characterization and bioactivity of hydroxyapatite-based coatings formed on steel by electro-spark deposition and micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 326, p. 111–120, 15 out. 2017.
- 3- DAS, A. et al. Effect of thickness on optical and microwave dielectric properties of Hydroxyapatite films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 739, p. 729–736, 30 mar. 2018.
- 4- FURKO, M. et al. Development and characterization of multi-element doped hydroxyapatite bioceramic coatings on metallic implants for orthopedic applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 9 out. 2017.
- 5- SINGH, A.; SINGH, G.; CHAWLA, V. Characterization and mechanical behaviour of reinforced hydroxyapatite coatings deposited by vacuum plasma spray on SS-316L alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 79, p. 273–282, 10 mar. 2018.
- 6- HARUN, W. S. W. et al. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 1250–1268, 1 fev. 2018.
- 7- PEREIRA, B. L. et al. Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, v. 77, p. 1235–1241, 1 ago. 2017.
- 8- ADELEKE, S. A. et al. The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 1802–1811, 1 fev. 2018.
- 9- AKTUĞ, S. L. et al. Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, v. 71, p. 1020–1027, 1 fev. 2017.
- 10- MINGO, B. et al. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, v. 433, p. 653–667, 1 mar. 2018.
- 11- MOHEDANO, M. et al. Role of particle type and concentration on characteristics of PEO coatings on AM50 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 334, p. 328–335, 25 jan. 2018.

PRODUCTION OF BIOACTIVE LAYERS IN METALLIC IMPLANTS THROUGH THE ELECTROLYTIC OXIDATIVE PLASMA TECHNIQUE

ABSTRACT

The present work has as main objective the coating of metallic prostheses through a layer of hydroxyapatite (HA), since it imitates the mineral phase of bone and dental tissue, on titanium for biomedical applications. The surface modification technique chosen here was plasma electrolytic oxidation (PEO), since it has already presented qualitative adhesion results. In the meantime, we intend to experimentally contextualize its adhesion to the biological system of the human body, through analyzes in the chemical, physical and mechanical scope. To carry out this study, the treatments were divided into two stages, where the second also included the characterization of the deposited layers by means of microscopy, spectrometry and tribology. The proper coating properties will depend on specific parameters previously decided in this research, such as treatment time, electrolyte composition and its concentration, as well as electrical parameters (frequency, voltage and current). Further on, it is expected that all parameters have been analyzed and that the present work contextualizes the research that, here, is still in progress.

Keywords: *Metallic prosthese,. Coating, Hydroxyapatite, Electrolytic Oxidation by Plasma.*