

Estudo do tempo de anodização nos parâmetros físico-químicos de implantes de titânio ASTM F67

Anodization time study on physicochemical parameters of ASTM F67 titanium implants

RESUMO

Implantes metálicos são adequados para a substituição óssea devido à sua alta resistência mecânica. O titânio é utilizado, pois apresenta um módulo de dureza e elasticidade semelhante ao osso humano. Além disso, a superfície de titânio pode ser facilmente modificada para criar ordenações que imitam a estrutura óssea. No presente trabalho estudou-se a síntese de nanotubos de TiO_2 em solução eletrolítica contendo fluido corporal simulado (SBF). Empregou-se Titânio (Ti_{CP}) como eletrodo de trabalho e uma solução organo-aquosa (H_2O 9,5% e SBF 0,5% em v/v e NH_4F 0,75% m/m em etilenoglicol) foi utilizada como eletrólito. As nanoestruturas foram crescidas pela aplicação de uma tensão (25 V) e temperatura (40 °C) constantes ao longo do experimento. A anodização foi realizada em 10, 30, 60 e 120 minutos, com posterior avaliação nas propriedades morfológicas, capacidade de osseointegração in vitro e parâmetros eletroquímicos. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção dos nanotubos altamente organizados, com auto-organização inversamente proporcional ao tempo. Ensaio de osseointegração in vitro apresentaram favorecimento a deposição de fluorapatita, onde a quantidade depositada é proporcional ao tempo. Através das curvas de polarização, obteve-se uma maior resistência a corrosão para a amostra obtida em 60 minutos de anodização.

PALAVRAS-CHAVE: Anodização. Osseointegração. Nanotubos.

ABSTRACT

Metal implants are suitable for bone replacement due to their high mechanical strength. Titanium is the most widely used because it has a modulus of hardness and elasticity similar to human bone. In addition, the titanium surface can be easily modified to create structures that mimic bone structure. In the present work it was studied the synthesis of TiO_2 nanotubes in an electrolyte solution containing simulated body fluid (SBF). Titanium (Ti_{CP}) was used as working electrode and an organo-aqueous solution (H_2O 9.5% v/v and SBF 0.5% v/v and NH_4F 0.75% w/w in ethylene glycol) was used as electrolyte. The nanostructures were grown by applying a constant voltage (25 V) and temperature (40 °C) throughout the experiment. Anodization was performed at 10, 30, 60 and 120 minutes, with subsequent evaluation of morphological properties, in vitro osseointegration capacity and electrochemical parameters. The results showed the possibility of obtaining highly organized nanotubes, with self-organization inversely proportional to time. In vitro osseointegration assays favored fluorapatite deposition, where the amount deposited is proportional to time. Through the polarization curves, a higher corrosion resistance was obtained for the sample obtained in 60 minutes of anodization.

KEYWORDS: Anodization. Osseointegration. Nanotubes.

Emanuelly Francescon Belusso
belussoe@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil

Mariana de Souza Sikora
marianasikora@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil

Bruna Lemes da Silva
brunas_1998@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil

Francisco Trivinho-Strixino
fstrixino@ufscar.br
Universidade Federal do São Carlos, Sorocaba, São Paulo, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Titânio comercialmente puro (Ti_{CP}) é utilizado usualmente na área de implantes odontológicos, devido à sua alta biocompatibilidade, resistência à corrosão e ao desgaste, gerando estabilidade química. A fim de diminuir a corrosão do metal em meio biológico, um filme de óxido de titânio, TiO_2 , pode ser crescido sobre o metal. Os filmes de TiO_2 podem apresentar uma arquitetura porosa, propiciando uma tendência ao aumento da taxa de osseointegração (BESSAUER, 2011).

Dependendo da composição da solução eletrolítica, é possível obter nanoestruturas conhecidas como nanotubos, que se caracterizam por uma nanoestrutura porosa/tubular altamente organizada (REGONINI, 2013).

No presente trabalho realizou-se o estudo da influência do tempo de anodização na morfologia, biocompatibilidade e nas propriedades eletroquímicas, a fim de caracterizar as melhores condições de síntese para o biomaterial.

MATERIAL E MÉTODOS

Com o intuito de melhorar a estabilidade e a capacidade de osseointegração dos implantes, é possível realizar o tratamento da superfície do material, recobrando-a com uma camada de Dióxido de Titânio (TiO_2), estes revestimentos passivam o metal e também podem ser chamados de *coatings*.

Para a obtenção dos *coatings* foi realizada a anodização potenciostática, com auxílio de um termostato para o controle da temperatura em 40 °C, um diferença de potencial de 25 V (MINIPA MPC-303D) foi aplicada, 50 mL de uma solução eletrolítica organo-aquosa (H_2O 9,5% v/v e SBF 0,5% v/v e NH_4F 0,75% m/ m em etilenoglicol), foi utilizada para a síntese das nanoestruturas. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se placas de Ti_{CP} de 2 cm^2 de área e um par de eletrodos de platina foi utilizado como contra-eletrodos.

Foram realizados dois conjuntos de anodizações nos tempos de 10, 30, 60 e 120 minutos. Um dos conjuntos foi tratado termicamente, utilizando uma rampa de aquecimento de 2 °C/min até o patamar de 450 °C por 2 horas e resfriamento ambiente.

As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) (MEV – Quanta 650 FEG), no CNPEM-LNNANO na UFSCar (Sorocaba-SP).

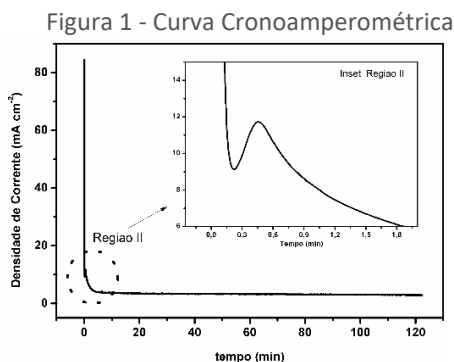
A biocompatibilidade dos filmes recobertos com TiO_2 foi estudada através do ensaio de osseointegração *in vitro*, onde os filmes sintetizados foram mantidos imersos em 20 mL de SBF durante 30 dias, para verificar a ocorrência ou não da deposição de hidroxiapatita na superfície do filme, pois a deposição é um indicativo da capacidade de osseointegração do material sintetizado. As análises qualitativas da deposição do mineral, foram realizadas através de Difratomia de Raio-X (DRX) (Rigazu, MiniFlex 600) na Centra de análises (UTFPR-PB) com velocidade de 2°/ min, operando em uma variação angular de 20° a 80° (2 Theta) e potência de 40 kV, onde foi possível identificar os compostos que depositaram no filme através dos picos de difração.

Os parâmetros eletroquímicos dos coatings sintetizados foram estudados pela técnica de polarização potenciodinâmica. As medidas de polarização, foram realizadas em uma cela convencional de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de referência (Ag/AgCl), o contra eletrodo de platina e um eletrodo de Titânio (0,785 mm²). A temperatura da solução contida no reator eletroquímico (40 mL) foi mantida constante à 37 °C e as medidas eletroquímicas foram realizadas usando-se um Potenciostato (EmStat 3+/PalmSens). O potencial foi variado de -1,0 à 0,5 V, usando uma velocidade de varredura de 2 mVs⁻¹.

Com o intuito de avaliar a estabilidade termodinâmica da superfície nanoestruturada de TiO₂ utilizou-se da técnica de potencial de circuito aberto (EOC), nesta técnica potencial e corrente não são aplicados, sendo realizada a medida do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação eletroquímica pode ser acompanhada através do gráfico da densidade de corrente (mA) em função do tempo (min) de anodização, chamada de curva cronoamperométrica. Para todos os filmes sintetizados obteve-se o mesmo modelo de curva cronoamperométrica, representando uma coerência entre os resultados.

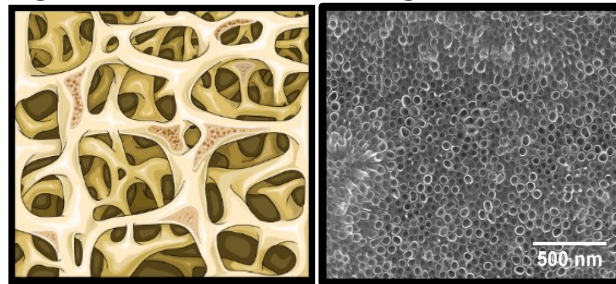


Fonte: autoria própria, 2019.

O aumento do tempo de anodização gera um aumento na conformidade e distribuição das estruturas nanotubulares, porém a utilização de eletrólitos orgânicos em tempos prolongados ocasiona a presença de *nanograss* no topo dos tubos, logo a taxa de crescimento e ataque químico são proporcionais não melhorando o comprimento dos nanotubos (KULKARNI et al., 2015).

O substrato do titânio metálico foi submetido a anodização potencioestática, induzindo o crescimento de nanotubos que são texturas semelhantes ao osso humano. Na figura 2 é possível observar a estrutura óssea humana, bem como a porosidade presente e a morfologia obtida no filme sintetizado, respectivamente.

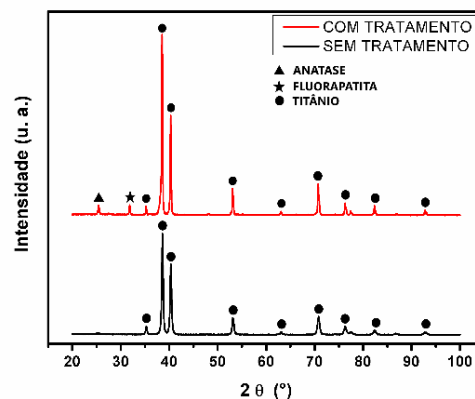
Figura 2 - Estrutura óssea e morfologia obtida na síntese



Fonte: Smart Servier Medical Art e autoria própria, 2019.

Através dos difratogramas obtidos após o ensaio de biocompatibilidade é possível observar a deposição de fluorapatita na superfície dos filmes. É comum encontrar hidroxiapatita (HA) depositada sobre a superfície do implante, onde essa deposição está correlacionada com a osseointegração do biomaterial. A síntese com o fluoreto pode levar à incorporação deste íon na estrutura do óxido durante a anodização. Sendo assim, o fluoreto pode atuar como sítio ativo para a deposição de fluorapatita (FA), que é um mineral com maior dureza comparada a HA.

Figura 3 - Difratoograma das amostras com e sem tratamento térmico. Os picos indicam os minerais identificados de acordos com (ICSD#00-012-0261 FA e ICSD# 01-089-5009 Ti)

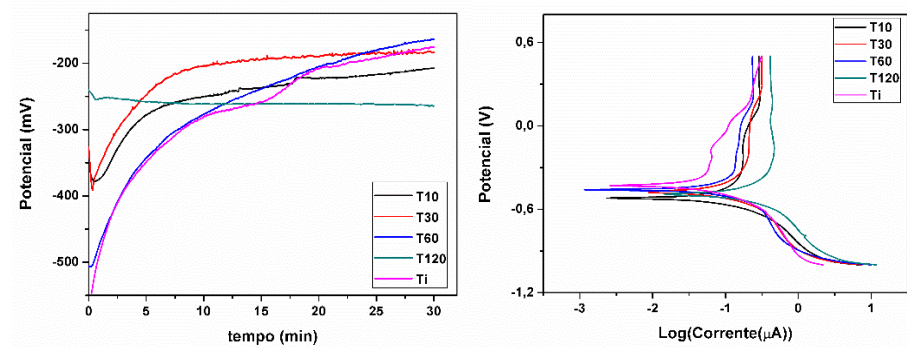


Fonte: autoria própria, 2019.

É notável na figura 3 os picos referentes aos minerais existentes sobre a superfície. O tratamento térmico demonstra um resultado positivo, pois beneficiou a deposição do mineral fluorapatita sobre os nanotubos, assim como o surgimento da fase cristalina do TiO, anatase. Este resultado é um indicativo de que os filmes sintetizados podem apresentar uma maior taxa de osseointegração, facilitando a adesão de células ósseas.

Para prever o comportamento da resistência do material sintetizado em função do tempo realizou-se o estudo da polarização linear, através desta obteve-se valores referentes aos parâmetros de Tafel. A equação de Tafel é utilizada para descrever uma reação eletroquímica próxima ao equilíbrio termodinâmico.

Figura 4 - Curva Potencial de Circuito Aberto e curvas de Tafel



Fonte: autoria própria, 2019.

De acordo com a curva do potencial em relação ao tempo, tem-se que os filmes anodizados apresentaram valores para EOC (potencial de circuito aberto) estatisticamente equivalentes, como apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos

| Amostras | EOC (mV) | Ecorr (mV) | icor (mA cm ⁻²) | Taxa de cor (mm ano ⁻¹) |
|----------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Titânio | -0,17 ± 0,01 ^a | -0,42 ± 0,01 ^a | 0,004 ± 0,001 ^c | 1,42 ± 0,57 ^b |
| T10 | -0,113 ± 0,13 ^a | -0,520 ^b | 0,03 ± 0,01 ^c | 1,15 ± 0,25 ^b |
| T30 | -0,126 ± 0,08 ^a | -0,480 ± 0,01 ^{a, b} | 33,1 ± 6,40 ^b | 1,15 ± 0,22 ^b |
| T60 | -0,111 ± 0,07 ^a | -0,460 ± 0,03 ^a | 34,7 ± 5,2 ^b | 1,21 ± 0,18 ^b |
| T120 | -0,276 ± 0,02 ^a | -0,490 ± 0,01 ^{a, b} | 117,9 ± 4,9 ^a | 4,10 ± 0,17 ^a |

Fonte: autoria própria (2019).

A análise do potencial de corrosão mostra que a nanotexturização não aumentou a resistência à corrosão quando comparada ao substrato metálico. A amostra obtida em 10 minutos foi a que apresentou menor potencial de corrosão, o que indica que nesta condição pode ter ocorrido uma “ativação da superfície” e o aumento da corrosão do implante.

A diminuição da resistência à corrosão pode ser comprovada também através das correntes de corrosão, observa-se que a densidade de corrente de corrosão é proporcional ao tempo de anodização. Este resultado pode indicar que o aumento do tempo de anodização leva à rachaduras que expõe o metal ou ainda que o crescimento na solução eletrolítica contendo SBF facilita o processo de corrosão do implante.

CONCLUSÃO

No estudo realizado a curva cronoamperométrica se mostrou dentro do esperado. O MeV comprovou a presença de nanotubos nas condições da síntese do substrato, assemelhando-se a estrutura óssea. Com uma auto-organização inversamente proporcional ao tempo de anodização.

A análise da imersão em SBF comprova a ocorrência de deposição do mineral sintético fluorapatita sobre a superfície do substrato tratado com TiO₂. O tratamento térmico se mostrou eficiente para o aumento da deposição do mineral.

O estudo dos parâmetros eletroquímicos demonstrou que a nanotexturização do titânio na solução eletrolítica contendo SBF promove uma ativação da superfície, diminuindo a resistência a corrosão dos coatings obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a bolsa cedida pela UTFPR, bem como o espaço para a realização das atividades, também ao CNPEM-LNNANO (UFSCar) e Central de Análises (UTFPR-PB) pela contribuição para a concretização do trabalho.

REFERÊNCIAS

BESSAUER, L. H. **Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO₂ em implantes de titânio**. 2011. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3187>. Acesso em: 22 jul. 2019.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science & Engineering R: Reports**, v. 74, n. 12, p. 377–406, out. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X13000971>. Acesso em: 25 jul. 2019.

KULKARNI et al. Nanoestruturas de titânio para aplicações biomédicas. **Nanotechnology**. Slovenia, v. 26, n. 6, jan. 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/6/062002/meta>. Acesso em: 5 ago. 2019.