

Efeito do tempo de nanotexturização no comportamento bioativo e eletroquímico de implantes de Ti_6Al_4V

Effect of nanotexturization time on bioactive and electrochemical behavior of Ti_6Al_4V implants

RESUMO

Bruna Lemes da Silva
brunas.1998@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

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

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

No presente trabalho investigou-se o tempo de nanotexturização de implantes de liga de titânio Ti_6Al_4V na biocompatibilidade e nas propriedades eletroquímicas dos biomateriais obtidos. Para a nanotexturização, aplicou-se um potencial de 25 V, com temperatura constante de 40 °C em diferentes tempos (10, 30, 60 e 120) minutos usando substratos com 2 cm² de área. Utilizou-se uma solução organo-aquosa (90% v/v de etilenoglicol, 9,5% v/v de água, 0,5% de SBF (*Simulated Body Fluid*) e 0,75% m/m fluoreto de amônio). A osseointegração foi estudada pela imersão dos biomateriais em SBF por 30 dias. As amostras foram caracterizadas por MEV e DRX. As propriedades eletroquímicas foram investigadas através da polarização potenciodinâmica com faixa de potencial (-1,0 a 0,5 V) e velocidade de varredura de 2 mV/s em SBF. Para todos os tempos de nanotexturização foi observada a formação de estruturas nanotubulares. O ensaio de bioatividade mostra que todos os filmes são bioativos pois podem promover a deposição de hidroxiapatita. O estudo eletroquímico indica que o óxido nanotubular formado apresenta maior resistência à corrosão em relação ao metal sem tratamento. Assim, pode-se obter revestimentos bioativos e resistentes à corrosão em baixo tempo de tratamento, características relevantes em ambientes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Anodização. Biocompatibilidade. Biomateriais. Nanotubos.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

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



ABSTRACT

In the present work the influence of the titanium alloy Ti_6Al_4V implants nanotexturization time on the biocompatibility and electrochemical properties of the obtained biomaterials was investigated. For nanotexturization, a potential of 25 V was applied, with constant temperature of 40 °C at different times (10, 30, 60 and 120) minutes using substrates with 2 cm² of area. An organo-aqueous solution (9.5% v/v H₂O, 0.5% v/v SBF and 0.75% w/w NH₄F in ethylene glycol) was used. Osseointegration was studied by soaking the biomaterials in SBF (*Simulated Body Fluid*) for 30 days. The samples were characterized by SEM and XRD. The electrochemical properties were investigated through potentiodynamic polarization with potential range (-1.0 to 0.5 V) and 2 mV/s sweep speed in SBF. For all nanotexturization times, the formation of nanotubular structures was observed. The bioactivity test shows that all films are bioactive because they can promote hydroxyapatite deposition. The electrochemical study indicates that the nanotubular oxide formed has higher corrosion resistance than the untreated metal. Thus, bioactive and corrosion resistant coatings can be obtained in a short treatment time, relevant characteristics in industrial environments.

KEYWORDS: Anodization. Biocompatibility. Biomaterials. Nanotubes.

INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas são biomateriais artificiais amplamente utilizados como implantes ortopédicos e dentários devido ao módulo de elasticidade semelhante ao osso humano. Possuem uma excelente biocompatibilidade decorrente da formação de uma camada de apatita óssea sobre a superfície do metal quando exposto ao fluido corporal, requisito essencial para um dispositivo ser eficiente no processo de osseointegração (HUANG et al., 2010).

Dentre essas ligas, a Ti6Al4V composta por uma mistura de estabilizadores α e β , Alumínio e Vanádio respectivamente, fazem com que essa liga apresente uma elevada resistência mecânica e à corrosão quando comparada ao Titânio puro.

A fabricação de nanoestruturas de óxido de titânio espessas e estáveis produzidas por anodização eletroquímica em biomateriais, mimetiza a matriz óssea favorecendo a bioatividade e, conseqüentemente, a ligação substrato metálico e apatita. A liga Ti₆Al₄V possui força e ductilidade suficiente para aplicações biomédicas bem-sucedidas em geral pela boa resistência à corrosão em meio biológico. (MACÁK; TSUCHIYA; SCHMUKI, 2005).

O presente trabalho investigou o efeito do tempo de anodização nas curvas cronoamperométricas, na capacidade de osseointegração e no comportamento eletroquímico de filmes de TiO₂ nanoestruturados em ligas de Ti₆Al₄V. As amostras foram caracterizadas a fim de encontrar as melhores condições de síntese para o desenvolvimento de materiais bioativos.

MATERIAL E MÉTODOS

Os nanotubos de TiO₂ foram obtidos através da técnica de anodização potencioestática. Utilizou-se como eletrodo de trabalho substratos de liga de Ti₆Al₄V (ASTM F136) reutilizados e com área de aproximadamente 2 cm². Estes foram polidos com uma Micro Retífica Elétrica (AR172 230V – 130W) e em seguida com lixas de carvão de silício 1200 mesh a fim de remover o óxido formado em análises anteriores.

Aplicou-se um potencial de 25 V em um reator eletroquímico composto pelo eletrodo de trabalho e dois contra-eletrodos de platina em 50 mL de solução organo-aquosa contendo 90% v/v de etilenoglicol, 9,5% v/v de água, 0,5% v/v de SBF (*Simulated Body Fluid*) e 0,75% m/m fluoreto de amônio. O sistema foi mantido com temperatura constante de 40 °C e variou-se o tempo de anodização em 10, 30, 60 e 120 minutos. O estudo foi realizado em triplicata. As amostras foram nomeadas como A10, A30, A60 e A120 em relação ao tempo de síntese.

Todos os filmes foram submetidos ao ensaio de imersão em SBF a fim de verificar a capacidade de osseointegração dos materiais. Os *coatings* foram inseridos em Tubos Falcon com 20 mL de SBF, preparado segundo a metodologia de Kokubo (2006) e incubados a 37 °C durante 30 dias. As amostras foram

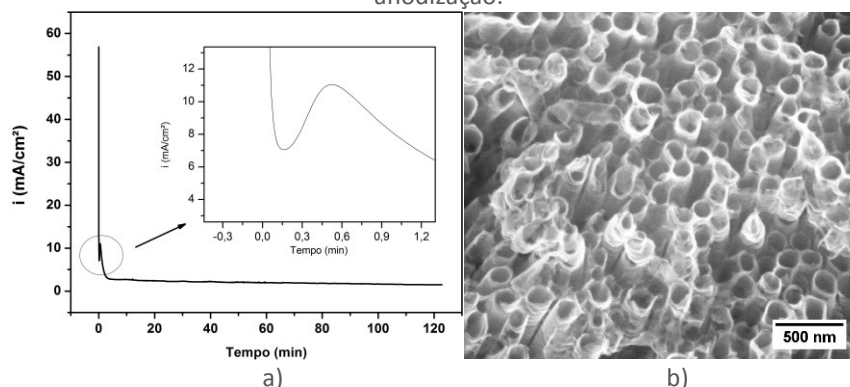
caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – Quanta 650 FEG) e Difratometria de Raios-X (DRX – Rigaku, MiniFlex 600).

Um estudo do comportamento eletroquímico dos materiais também foi realizado utilizando filmes de TiO_2 nanotexturizados sob as mesmas condições da síntese anterior, porém com área de $0,8 \text{ mm}^2$ determinada através de um paquímetro. O sistema foi composto por um reator eletroquímico, usando os filmes nanotexturizados como eletrodo de trabalho. Como contra-eletrodo, utilizou-se uma placa de platina e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. Foi utilizado 50 mL de solução de SBF a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ como eletrólito. As medidas eletroquímicas foram realizadas em duplicata utilizando um Potenciostato (EmStat 3+/PalmSens). Realizou-se medidas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) com 30 minutos de estabilização e curvas de polarização potenciodinâmica linear de $-1,0$ a $0,5 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 2 mV/s . A partir das curvas de *Tafel* extraíram-se os valores de potencial de corrosão (E_{COR}) e corrente de corrosão (i_{COR}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas cronoamperométricas obtidas na síntese de *coatings* de TiO_2 para todos os tempos de anodização (10, 30, 60 e 120) minutos apresentaram um pico de nucleação característico da formação de nanotubos (Figura 1a), não ocorrendo variações no comportamento das curvas em função do tempo. Além disso, os resultados das análises morfológicas mostram que ocorreu a formação de estruturas nanotubulares em todos os tempos de síntese (Figura 1b).

Figura 1 – a) Ampliação da região de nucleação na curva de anodização da liga ASTM F136 com 120 minutos; b) MEV da amostra nanotexturizada com 120 minutos de anodização.



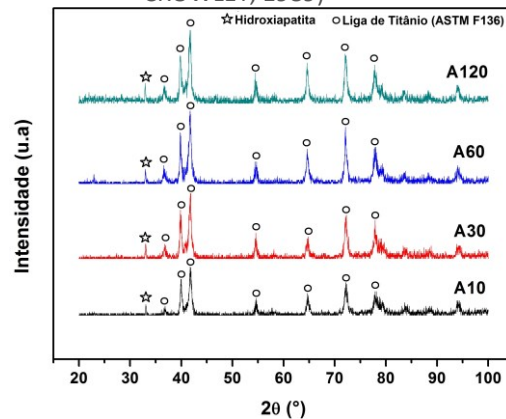
Fonte: Autoria própria (2019).

Ao se aplicar um potencial constante sobre o substrato, a densidade de corrente cai devido a formação de uma barreira de óxido de TiO_2 com alta resistência. Em seguida, a densidade de corrente se eleva em função da interação da camada de óxido com os íons fluoretos presente na solução eletrolítica, que provoca a dissolução da barreira de óxido e ocasiona à nucleação dos nanotubos. Por fim, a mesma atinge um valor estacionário onde a taxa de formação e dissolução do óxido são iguais (REGONINI et al., 2013).

A capacidade de interação entre o meio biológico e o material foi estimada pelo teste de imersão em SBF, que simula as condições físico-químicas do

organismo. Por meio da análise de DRX é possível identificar a deposição do mineral hidroxiapatita sobre a superfície de todos os filmes, com diferenças insignificantes na quantidade depositada entre eles. Os resultados são visíveis através dos picos característicos de hidroxiapatita em 32,83° (Figura 3).

Figura 3 – Difratomogramas dos filmes de TiO₂ submetidos ao teste de bioatividade *in vitro*, as fases cristalinas da liga foram indexadas de acordo com (COUTO et al., 2006) e os picos referentes à hidroxiapatita foram indexados de acordo com (HUGHES; CAMERON; CROWLEY, 1989)



Fonte: Autoria própria (2019).

A precipitação do mineral indica que as nanoestruturas favorecem a osseointegração através do aumento da área superficial que interage com o fluido corporal. A hidroxiapatita é formada pela mineralização de íons presentes na solução de SBF que possui concentrações semelhantes ao plasma sanguíneo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Os resultados indicam que os *coatings* preparados podem atuar como centros de deposição da hidroxiapatita, o que pode indicar uma alta biocompatibilidade dos materiais obtidos.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados a fim de comparar a resistência à corrosão dos filmes nanotexturizados em diferentes tempos quando expostos ao SBF. As medidas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) não obtiveram reprodutibilidade, visto que se faz necessário um maior tempo de estabilização do eletrodo. As médias aritméticas do potencial de circuito aberto em 30 minutos são apresentadas na Tabela 1 para cada filme. A amostra A refere-se ao metal sem nanotexturização.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos referentes aos filmes da liga de Ti₆Al₄V sintetizados em diferentes tempos

Amostra	E_{oc} (V)	E_{COR} (V)	i_{COR} (mA/cm ²)
A	-0,084 ± 0,01 ^a	-0,415 ± 0,01 ^b	0,086 ± 0,02 ^{ab}
A10	0,025 ± 0,1 ^a	-0,34 ± 0,01 ^{ab}	0,026 ± 0,01 ^b
A30	0,206 ± 0,1 ^a	-0,25 ± 0,05 ^a	0,005 ± 0,001 ^b
A60	-0,18 ± 0,07 ^a	-0,31 ± 0,02 ^{ab}	0,06 ± 0,001 ^{ab}
A120	0,008 ± 0,2 ^a	-0,26 ± 0,07 ^{ab}	0,20 ± 0,08 ^a

*Valores que compartilham a mesma letra são estatisticamente equivalentes.

Fonte: Autoria própria (2019).

Através das curvas de polarização linear obtidas para todos os filmes foi possível determinar os demais parâmetros eletroquímicos necessários para a caracterização física dos filmes (Tabela 1). Comparado a liga Ti_6Al_4V , observa-se que todos os filmes apresentaram valores mais nobres de potencial de corrosão (E_{COR}), ou seja, os filmes alcançaram resultados mais positivos em relação ao potencial do material A, referente a liga Ti_6Al_4V sem estrutura nanotubular (Tabela 1). Isso significa que os materiais nanotexturizados em diferentes tempos apresentam uma camada protetiva, estável e menos susceptível a corrosão quando exposta a meios corrosivos como o meio biológico.

Em relação aos resultados de corrente de corrosão (i_{COR}) para todos os filmes (Tabela 1), nota-se que a amostra de 120 minutos obteve um valor de corrente mais elevado dentre os demais. Isso está relacionado à dissolução e formação de rachaduras no filme quando submetido a um período prolongado de anodização em meio eletrolítico contendo fluoreto, que ataca as partes mais expostas dos nanotubos, expondo o metal e promovendo um processo de corrosão ativa. O filme torna-se menos estável e protetivo (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que as diferentes condições de tempo de nanotexturização de substratos de Ti_6Al_4V pelo método de anodização potencioestática facilitam a deposição do mineral hidroxiapatita, indicando que os biomateriais obtidos são biocompatíveis e podem facilitar a osseointegração do implante ao corpo humano.

Os estudos eletroquímicos mostram que a nanotexturização em diferentes tempos promove a formação de uma camada nanotubular mais resistente em relação à superfície do metal não tratado. Porém, um elevado tempo de síntese apresenta uma elevada corrente de corrosão, indicando a instabilidade do filme. As análises indicam que tempos menores de anodização favorecem a resistência à corrosão, provavelmente à menor espessura e auto-organização do material obtido.

Sendo assim, as estruturas nanotubulares bioativas promovem um aumento na resistência do biomaterial e podem ser formadas com baixo tempo de síntese. Os resultados são favoráveis para o desenvolvimento de novas tecnologias aplicáveis na indústria de implantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária, a UTFPR Campus Pato Branco, a UFSCar Campus Sorocaba e a Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco.

REFERÊNCIAS

COUTO, A. A. et al. Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: Instituto de

Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006. p. 17. Disponível em:
<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12568.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2019.

HUANG, L. et al. Wettability and in vitro bioactivity of doped TiO₂ nanotubes. **Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials**, v. 25, n. 7, p. 775–779, jul. 2010.

HUGHES, J. M.; CAMERON, M.; CROWLEY, K. D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. **American Mineralogist**, v. 74, p. 870–876, 1989.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, jan. 2006. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961206000457>. Acesso em: 15 jul. 2019.

MACÁK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2100–2102, fev. 2005. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200462459>. Acesso em: 22 jul. 2019.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 74, n. 12, p. 377–406, out. 2013. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X13000971>. Acesso em: 22 jul. 2019.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201001374>. Acesso em: 12 jun. 2019.