

RECOBRIMENTO DE APATITAS “IN VITRO” SOBRE TITÂNIO – INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO

*L. C. de O. VERCIK¹; C. M. de ASSIS¹; M. V. LIA FOOK¹;
M. L. dos SANTOS¹; A. C. GUASTALDI¹*

Resumo

Titânio comercialmente puro, Ti-cp, e algumas de suas ligas são consideradas muito importantes na área médica devido sua excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Recentemente, foi desenvolvido um método químico, relativamente simples, para induzir a bioatividade desses materiais metálicos inertes, cujo princípio é imitar as condições biológica para obtenção do material desejado. Esta técnica denominada biomimético, foi utilizada para modificar a superfície do Ti-cp através do depósito de uma camada de apatita. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a influência do tratamento térmico na evolução da cristalinidade das fases depositadas. Os recobrimentos de apatitas, com tratamentos térmicos entre 400 e 600 °C, mostraram através das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, uma baixa cristalinidade semelhante às apatitas biológicas. Acima de 700 °C, os recobrimentos de apatita mostraram-se mais cristalinos apresentando uma mistura de fases de hidroxiapatita, fosfato octacálcico e fosfato de magnésio.

Palavras-chave: Biomateriais, titânio, recobrimento, processo biomimético, hidroxiapatita

Introdução

A diversidade das aplicações dos biomateriais, assim como o amplo espectro de sua composição química e a necessidade de formas e morfologias apropriadas para sua utilização, fazem da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica eminentemente interdisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações, tais como: tratamento de superfície, rotas de sínteses, técnica de processamento (em formas variadas), degradabilidade e biocompatibilidade local e

sistêmica. Desta forma, o desenvolvimento de biocerâmicas e de próteses deve ocorrer sob as mesmas condições de interdisciplinaridade que determinam o desenvolvimento de qualquer outro biomaterial [7].

Dentro deste contexto, a área de Química pode contribuir de forma significativa para a evolução desta pesquisa e para o aumento do leque de sua aplicabilidade, através do desenvolvimento de novos e eficazes biomateriais e também na elucidação dos mecanismos que governam a regeneração óssea e na compreensão básica de

¹ Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP
CEP 14801-970 – Araraquara – SP – Brasil.

algumas das características físicas e químicas das superfícies de vários metais, a partir dos quais se pode elevar ou estimular a nucleação de fosfato de cálcio *in vitro*. Como resultado, tem-se demonstrado que alguns materiais como o biovidro, hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - sinterizada e alguns vidros cerâmicos, unem-se através de uma camada de apatita similar à do osso. Nestes materiais, tem-se estudado em tratamento químico de superfície, por exemplo, como a função dos radicais silanol (Si-OH) influenciam na formação e crescimento de uma camada de fosfato de cálcio em condições *in vitro* e *in vivo* [9].

O longo período de ligação interfacial entre um implante e o osso pode ser reduzido pela criação de uma superfície rugosa, ou de um filme de natureza porosa no implante, o que permite aumentar a área superficial disponível para a justaposição osso-implante e aumentar a osseointegração [3], termo este definido como sendo o contato estabelecido entre o osso normal e remodelado com a superfície do implante, sem a interposição de tecidos conectivos que não sejam de células ósseas [6].

Cerâmicas a base de fosfato de cálcio estão sendo utilizadas na odontologia e na medicina há mais de 30 anos. O grande interesse em uma fase particular dos tipos de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HA), surgiu devido sua grande similaridade com o principal componente presente na fase mineral do osso. A HA apresenta alta bioatividade (forte interação cerâmica/tecido ósseo) e biocompatibilidade, o que leva esse material ter um grande aceite como implante pelos tecidos vivos [1]. Uma das mais importantes aplicações da HA é como recobrimento de implantes metálicos, tais como titânio comercialmente puro, Ti-cp, e suas ligas. Esta idéia é de combinar as vantagens mecânicas dos metais com a excelente biocompatibilidade e bioatividade da HA.

Dentre as várias técnicas utilizadas para aplicação de recobrimentos de HA, temos as técnicas físicas [12,13,19], as quais produzem recobrimentos de alta qualidade e filmes com alta densidade. As principais desvantagens dessas técnicas são a utilização de equipamentos sofisticados de alto custo e a baixa resistência à adesão devido à falta de uma ligação química entre o titânio e o recobrimento de apatitas. Esta é a principal razão pela qual novas

técnicas, principalmente métodos químicos [1,11,15], estão sendo estudadas para melhorar a adesão através da modificação de superfície do metal com diferentes tratamentos químicos, para que cristais de apatitas possam ser depositado quimicamente.

O método denominado biomimético e introduzido por Abe [1], é uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais sob condições ambiente. Este método consiste na imersão do substrato, a ser recoberto, em uma solução sintética (SBF - Simulated Body Fluid) de composição química e pH semelhantes ao plasma sanguíneo e temperatura similar à do corpo humano. Devido a essas condições é possível recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos, e também materiais sensíveis a temperaturas, como é o caso dos polímeros. Além disso, com esta técnica pode-se recobrir implantes com diferentes fases de fosfatos de cálcio, as quais possuem características benéficas para formação óssea [2,6].

Materiais e métodos

Tratamento do Ti-cp com solução de NaOH

O substrato metálico (Ti-cp) utilizado para recobrimento de apatita foi cortado em pequenas barras com dimensão 0,5 X 0,5 X 0,3 cm e polidas com uma lixa 150 mesh. A Tabela 1, apresenta a análise química do Ti-cp utilizado, juntamente com as concentrações permitidas pela especificação da norma ASTM.

Elementos	Ti-cp	ASTM F67-95b Ti-cp
O	0,0129	0,18
N	0,0032	0,03
C	0,0096	0,10
H	0,005	0,015
S	0,0005	-
Ti	balanço	balanço

Tabela 1. Composição química do Ti-cp (%m/m)
Os substratos foram lavados em álcool, acetona e água deionizada durante 10 minutos no equipamento de ultra som. Em seguida, os substratos passaram por um tratamento em uma solução de NaOH (5M) durante 24 horas a 60 °C.

Recobrimento de apatita sobre o Ti-cp.

Após o tratamento em solução de NaOH, os substratos foram submetidos por 24 horas a 37°C em uma solução de silicato de sódio, Na₂SiO₃, com posterior tratamento em uma solução de SBF (com concentração similar ao plasma sanguíneo) para uma nucleação mais lenta e organizada da apatita a ser depositada. Em seguida, os substratos foram imersos durante 6 dias a 37°C em uma solução 1,5 SBF para crescimento da mesma. A Tabela 2 apresenta as concentrações iônicas do plasma sanguíneo e de todas as soluções utilizadas neste processo.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ²⁻	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
Plasma	142,0	5,0	2,5	1,5	27,0	103,0	1,0	0,5	-
Sanguíneo									
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	4,2	148,0	1,0	0,5	-
1,5 SBF	213,0	7,5	3,8	2,3	6,3	223,0	1,5	0,75	-
Na ₂ SiO ₃	2,0	-	-	-	-	1,0	-	-	3,6

Tabela 2. Concentrações iônicas das soluções utilizadas para o recobrimento de apatitas (mmol.dm⁻³)

Tratamento térmico do recobrimento de apatita.

Após o recobrimento os substratos foram submetidos a tratamentos térmico a 400, 500, 600, 700 e 800 °C, sem controle atmosférico e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Caracterização do recobrimento de apatita.

Todos os recobrimentos, após tratamentos térmicos, foram caracterizados utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X e Difratomia de raios X

Resultados e discussões

A superfície das amostras onde foi realizado o recobrimento de apatita foi polida utilizando uma lixa de granulometria 150 mesh, Figura 1a. Este tratamento foi realizado com o objetivo de aumentar a área específica e a energia superficial do substrato de Ti-cp [14,17].

Devido o metal de Ti-cp ser recoberto por

uma fina camada passiva de óxido de titânio, TiO₂, que se forma espontaneamente [8], este foi submetido a um tratamento utilizando uma solução de NaOH 5M, com o intuito de produzir sobre a camada passiva de TiO₂ uma superfície mais favorável e ativa para induzir a precipitação de apatita [4,8,18], Figura 1b.

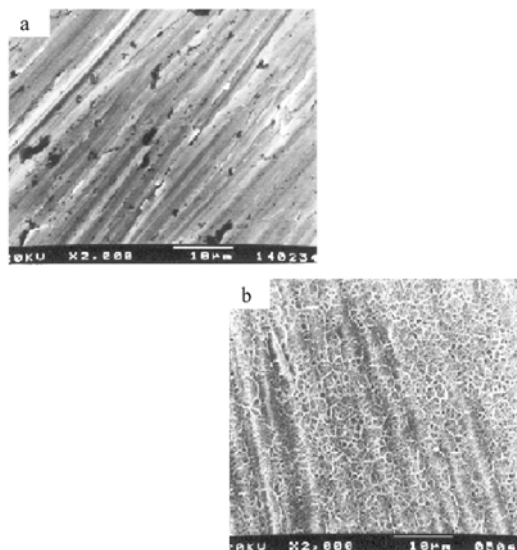
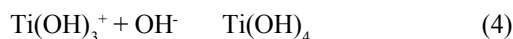
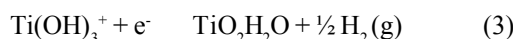
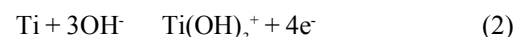
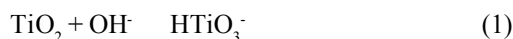


Figura 1. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do Ti-cp (a) antes e (b) após o tratamento químico com uma solução de NaOH.

Durante o tratamento alcalino a superfície passiva da camada de TiO₂ pode reagir da seguinte forma [5,8]:



Essas espécies carregadas negativamente combinam com os íons alcalinos na solução aquosa, resultando na formação de uma camada alcalina de hidrogel de titanato. Durante o tratamento térmico essa camada de hidrogel é desidratada e estabilizada como uma camada de titanato de sódio amorfo [5,8].

A baixa capacidade de obtenção de grupos Ti-OH, decorrente do caráter anfótero do TiO₂, faz com que os substratos de Ti-cp não formem núcleos

suficientes para produzir uma camada densa e uniforme de apatitas. Portanto, com a imersão destes substratos em uma solução de um sal que apresente uma tendência a incrementar pontes de -OH e não desloque o equilíbrio do meio, possibilitará o aumento dos sítios ativos sobre a superfície do Ti-cp [10,14]. Neste trabalho foi utilizada uma solução de silicato de sódio, para aumentar a nucleação das apatitas, através da formação de grupos Si-OH, a qual é acelerada quando imersos em uma solução de SBF por 24 horas, tabela 2. Com a imersão dos substratos em uma solução 1,5 vez mais concentrada que a solução de SBF original, Tabela 2, os núcleos das apatitas crescem espontaneamente pelo consumo dos íons cálcio e fosfato da solução, formando uma camada uniforme de apatita

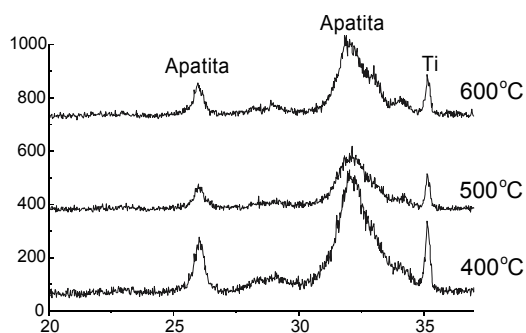


Figura 2. Difratomia de raios X dos recobrimentos de apatita sobre a superfície do Ti-cp após tratamentos térmicos a 400, 500 e 600 °C.

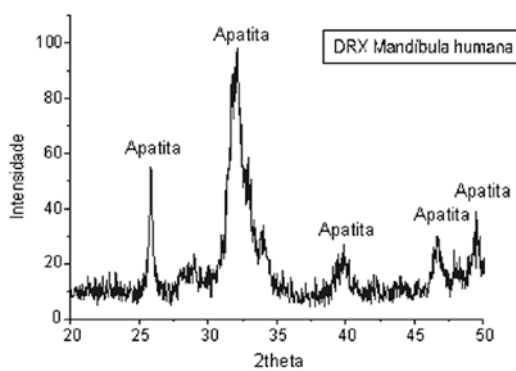


Figura 3. Difratomia de raios X apatita biológica: mandíbula humana.

A composição do recobrimento de apatitas sobre a superfície do hidrogel foi caracterizada por

difratomia de raios X, Figuras 2 e 3. Observa-se que para os tratamentos térmicos a 400, 500 e 600 °C, os difratogramas de raios X dos recobrimentos, Figura 2, apresentaram três bandas largas salientes localizadas a aproximadamente $2\theta = 26^\circ$, $2\theta = 29^\circ$ e $2\theta = 32^\circ$. Essas bandas são características do amplo número de picos referentes às fases apatitas, indicando uma estrutura pouco cristalina, bem similar à apatita biológica, Figura 3. Os picos definidos em $2\theta = 27,5^\circ$ e $2\theta = 36^\circ$ são referentes ao Ti do substrato

A baixa cristalinidade das fases, no recobrimento, leva a sua instabilidade quando implantados. De acordo com a literatura [5,6], fosfatos de cálcio amorfo e principalmente as fases fosfato tetracálcico e fosfato tricálcico possuem uma solubilidade bem superior a HA, levando o recobrimento a uma rápida desintegração e portanto à perda de fixação do implante, fenômeno conhecido como reabsorção

A Figura 4 mostra o aumento da cristalinidade do recobrimento de apatita com os tratamentos térmicos a 700 e 800 °C, sendo possível identificar alguns tipos de apatitas precipitadas sobre o substrato de Ti-cp. Foram observados juntamente com a fase cristalina da hidroxiapatita, HA, picos referentes a fase fosfato octacálcico (OCP), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e fosfato de magnésio hidratado, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O surgimento destas fases cristalinas a partir de tratamentos térmicos superiores a 600 °C indica uma inflexão da temperatura de transição vítrea (T_g) dos diversos tipos de apatitas presentes. Isto indica que a temperatura de cristalização do OCP e do fosfato de magnésio são superiores a 600 °C.

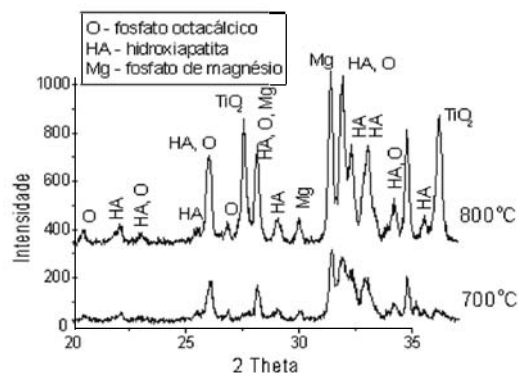


Figura 4. Difratomia de raios X dos recobrimentos de apatita sobre a superfície do Ti-cp após tratamentos térmicos a 700 e 800 °C.

A fase OCP é considerada muito promissora devido a sua participação na formação óssea, e também por ser precursora da fase HA. Segundo Feng [4], para se conseguir recobrimentos de fosfatos de cálcio sobre superfícies de Ti é necessário que a solução esteja acima do valor de equilíbrio de saturação do OCP. Uma vez que a velocidade de crescimento de OCP excede sua velocidade de hidrólise, existe a probabilidade de formação de uma mistura de fases de OCP e HA [16].

As fotos de microscopia eletrônica de varredura do recobrimento de apatitas sobre Ti-cp, Figura 5 e 6, mostraram um depósito com morfologia uniforme, composto por partículas esféricas com tamanho entre 3 e 5 μm . Pode-se observar também alguns aglomerados devidos à fusão de algumas partículas após os tratamentos térmicos.

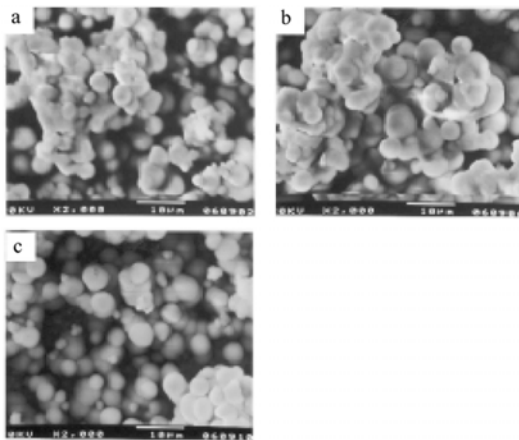


Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura dos recobrimentos de apatita sobre a superfície do Ti-cp após tratamentos térmicos a (a) 400 (b) 500 e (c) 700 °C.

Com o aumento da temperatura de tratamento foi possível observar uma morfologia similar para todas as temperaturas. Todos os recobrimentos apresentaram-se isentos de trincas, o que é muito comum de se encontrar quando estes são submetidos a tratamentos térmicos. Nas fotos de MEV, Figuras 6a e 6b, com tratamentos térmicos a 700 e 800 °C comprovou-se o aparecimento de uma outra fase, também detectada pelo DRX. Esta fase com uma morfologia de aspecto esponjosa foi

caracterizada como sendo a fase $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, confirmada também através da análise de EDS, com o aparecimento do elemento magnésio, Figura 6c.

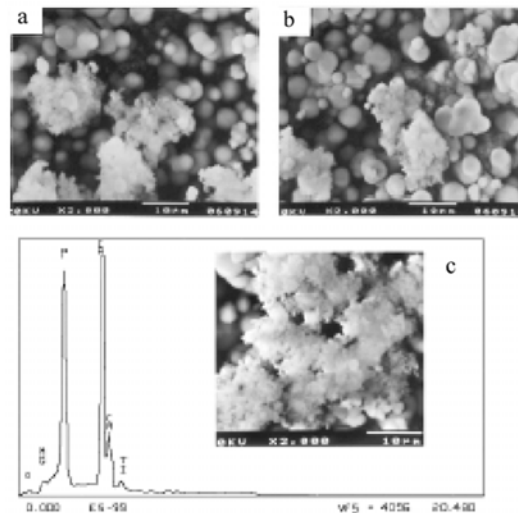


Figura 6. Microscopia Eletrônica de Varredura dos recobrimentos de apatita sobre a superfície do Ti-cp após tratamentos térmicos a (a) 700, (b) 800 °C e (c) EDS da partícula esponjosa.

Segundo alguns autores e trabalhos anteriores [2,8,17], a utilização direta de uma solução de SBF mais concentrada tem uma grande influência na quantidade e na composição dos fosfatos precipitados. Assim sendo, a imersão dos substratos de Ti-cp em uma solução de SBF por 24 horas a 37 °C faz com que o processo de nucleação de apatita seja mais lento, proporcionando uma formação mais ordenada dos núcleos e favorecendo uma maior quantidade da fase HA.

Conclusões

Os resultados obtidos utilizando-se o processo biomimético em duas etapas, proporcionaram um recobrimento com uma camada de apatitas uniforme, homogênea e com uma boa porosidade. Com o processo de nucleação lento, a fase majoritária encontrada foi a hidroxiapatita. As outras fases presentes apareceram em pequenas quantidades, sendo a fase fosfato octacálcico um precursor da fase hidroxiapatita. Com tratamentos térmicos entre 400 e 600 °C, as fases apresentaram-se pouco cristalinas, com uma evolução a temperaturas superiores a 700 °C. Este processo de recobrimento de apatitas mostrou-se extremamente eficiente para obtenção da fase

hidroxiapatita semelhante à biológica, com baixa cristalinidade mesmo quando submetidas a tratamentos térmicos entre 400 e 600 °C

AGRADECIMENTOS

À Fapesp (processo 00/11125-9), CNPq/PIBIC e CAPES/PICDT.

VERCIK, L. C. de O.; ASSIS, C. M. de; LIA FOOK, M. V.; SANTOS, M. L. dos; GUASTALDI, A. C. Apatites coating “in vitro” on titanium – influence of the thermal treatment.

Abstract

Commercially pure titanium (cp-Ti), and some of its alloys are considered very important in the medical field because of its excellent biocompatibility and mechanical properties. Recently a simple chemical method was introduced to induce the bioactivity of these inert metallic materials. In this work, the biomimetic chemical process has been used to modify the cp-Ti surface with the deposit of a layer of apatite. The main objective consisted in studying the influence of the thermal treatment on the evolution of the crystallinity of the deposited phases. X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques showed that the apatite coatings with thermal treatments between 400 and 600 °C presented low crystallinity similar to the biological apatites. Above 700 °C, the apatite coatings appeared more crystalline, exhibiting a mixture of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and magnesium phosphate.

Keywords: Biomaterials, titanium, coatings, biomimetic process, hydroxyapatite.

Referências bibliográficas

- [1] ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilising a biological process. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 1, p. 536-540, 1990.
- [2] BARRERE, F.; LAYROLLE, P.; VAN BLITTERSWIJK, C. A.; DE GROOT, K. Biomimetic calcium phosphate coatings on Ti6Al4V: A crystal growth study of octacalcium

phosphate and inhibition by Mg²⁺ and HCO₃⁻. *Bone*, v. 25, n. 2, p. 107s-111s, 1999.

- [3] BROWNE, M.; GREGSON, P. J. Effect of mechanical surface pre-treatment on metal ion release. *Biomaterials*, v. 21, p. 385-392, 2001.
- [4] FENG, Q. L.; CUI, F. Z.; WANG, H.; KIM, T. N.; KIM, J. O. Influence of solution conditions on deposition of calcium phosphate on titanium by NaOH-treatment. *J. Crystal Growth*, v. 210, p. 735-740, 2000.
- [5] GIL, F. J.; PADRÓS, A.; MANERO, J. M.; APARÍCIO, C.; NILSSON, M.; PLANELL, J. A. Growth of bioactive surfaces on titanium and its alloys for orthopedic and dental implants. *Mater. Sci. Eng.*, v. 22, p. 53-60, 2002.
- [6] GROSS, K. A.; BERNDT, C. C.; GOLDSCHLAG, D. D.; IACONO, V. In vitro changes of hydroxyapatite coatings. *Quintessence*, v. 12, p. 589-597, 1997.
- [7] KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; DOS REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Quím. Nova*, v. 23, p. 518-522, 2000.
- [8] KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. *Acta Mater.*, v. 46, n. 7, p. 2519-2527, 1998.
- [9] MARTINEZ-PÉREZ, C. A.; MARTINEZ-VILLAFANE, A.; ROMERO-GARCIA, J. Formación de hidroxiapatita sobre una superficie polimérica por un método biomimético. *Rev. Mex. Ing. Biom.*, v. 21, p. 137-141, 2000.
- [10] MIYAJI, F.; KIM, H.; HANDA, S.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Bonelike apatite coating on organic polymers: novel nucleation process using sodium silicate solution. *Biomaterials*, v. 20, p. 913-919, 1999.
- [11] MONMA, H. Electrochemical deposition of calcium-deficient apatite on stainless steel substrate. *J. Ceram. Soc. Jap.*, v. 101, n. 7, p. 578-583, 1993.
- [12] NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. *Surf. Coat. Techn.*, v. 125, p. 407-414, 2000.
- [13] PARK, E.; CONDRATE SR, R. A. Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying. *Mater. Lett.*, v. 40, p. 228-234, 1999.
- [14] RIGO, E. C. S. *Recobrimento biomimético de implantes metálicos com hidroxiapatita*. São Carlos, 2001. 146f. Tese (Doutorado) – Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São de Carlos, São Carlos, 2001.
- [15] RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.;

CARRODÉGUAS, R. G.; BOSCHI, A. O. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Rev. Bras. Eng. Biom.*, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.

[16] SHI, J.; DING, C.; WU, Y. Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification. *Surf. Coat. Techn.*, v. 137, p. 97-103, 2001.

[17] VERCIK, L. C. O.; ALENCAR, A. C.; RAMIREZ, I.; GUASTALDI, A. C. Dental implants: surface modification of cp-Ti using plasma spraying and the deposition of hydroxyapatite. *Mater. Sci. Forum: Adv. Powder Techn. III*, v. 418, p. 669-673, 2003.

[18] WEN, H. B.; DE WIJN, J. R.; LIU, Q.; DE GROOT, K. A simple method to prepare calcium phosphate coatings on Ti6Al4V. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v. 8, p. 765-770, 1997.

[19] ZENG, H.; LACEFELD, W. R. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: the effects of various process parameters. *Biomaterials*, v. 21, p. 23-30, 2000.