

## BIOMATERIAIS: DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA SOBRE SUPERFÍCIE DE Ti-CP MODIFICADA POR ASPERSÃO TÉRMICA

Edson de Almeida Filho, Camila Molena de Assis, Luci de Oliveira Vercik e Antonio Carlos Guastaldi\*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, 14800-900 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 8/8/06; aceito em 9/1/07; publicado na web em 30/7/07

BIOMATERIALS: DEPOSITION OF HYDROXYAPATITE ON Ti<sub>cp</sub> SURFACES MODIFIED BY THERMAL ASPERSION. The osseointegrated titanium implants are reliable and safe alternatives to treatments for long periods of time. For surface modification, thermal aspersion of TiO<sub>2</sub> was used. The samples with and without TiO<sub>2</sub> were treated with NaOH and SBF in order to obtain a layer of HA. Characterization was done by SEM and FTIR. The images of HA obtained by SEM show a uniform morphology and a porous structure with spherical particles. The IR spectra show that the surface of Ti<sub>cp</sub>/TiO<sub>2</sub> is more favorable for the HA deposit, as can be seen by the increase of the crystalline structure and the very intense and defined bands of the OH group of HA that is verified about 3571 and 630 cm<sup>-1</sup>. Thus the Ti<sub>cp</sub>/TiO<sub>2</sub> surface presents a satisfactory nucleation of HA when compared to Ti<sub>cp</sub>.

Keywords: hydroxyapatite; surface modification; biomimetic.

### INTRODUÇÃO

Há mais de um século muitos pesquisadores vêm dedicando esforços para encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição de tecidos ósseos no corpo humano. Em uma fase inicial, a procura de tais materiais deu-se através da utilização de materiais de origem biológica, como no caso dos enxertos e dos transplantes, os quais são classificados como autógenos (onde o doador é o próprio receptor), alógenos (onde o doador e o receptor são da mesma espécie) e xenógenos (onde o doador é de origem animal)<sup>1</sup>.

A utilização de materiais sintéticos, para substituição ou aumento dos tecidos biológicos, sempre foi uma grande preocupação nas áreas médica e odontológica. Para este fim, são confeccionados diversos dispositivos a partir de metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos. Na realidade, nem sempre são novos materiais no sentido estrito da palavra, são materiais dos quais se utilizam novas propriedades obtidas mediante diferentes composições químicas ou processos de fabricação<sup>1</sup>.

Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo<sup>2</sup>.

Mesmo com o relativo sucesso do titânio comercialmente puro (Ti-cp) em implantes, os pesquisadores procuram modificar a superfície a fim de possibilitar a deposição de materiais similares ao osso por processos físicos e químicos, com o objetivo de favorecer ainda mais a gênese e o crescimento ósseo neoformado e, com isso, talvez diminuir o tempo de osseointegração. Somente após esse avanço foi possível a evolução dos estudos de implantes a partir de superfícies melhoradas, com tensão superficial e seletividades adequadas, obtidas utilizando-se processos químicos<sup>1</sup>.

Uma das formas usadas para aperfeiçoar o uso de implantes de Ti-cp e suas ligas tem sido a modificação de superfície pela deposição de

óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) utilizando diferentes técnicas, com o intuito de criar uma superfície inteiramente nova com propriedades físico-químicas mais adequadas quando comparadas aos dispositivos sem recobrimento. Segundo alguns autores<sup>3,4</sup>, a modificação química da superfície do Ti-cp com depósito de uma camada de TiO<sub>2</sub> por aspensão térmica pode propiciar e favorecer o depósito de apatitas.

As biocerâmicas de fosfato de cálcio, dentre elas a hidroxiapatita (HA), estão sendo pesquisadas e cada vez mais utilizadas em procedimentos para reconstrução e recomposição tecidual, devido às suas características e propriedades, principalmente biocompatibilidade, osteocondutibilidade, osteoindutibilidade intrínseca e, ainda, por sua semelhança estrutural, química e física com a matriz mineral óssea<sup>5-7</sup>.

Estas biocerâmicas de fosfatos podem ser transformadas em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras (isto é, com capacidade para fazer com que o crescimento ósseo ocorra sobre a superfície dos poros do material)<sup>7</sup>.

As biocerâmicas não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica quando utilizadas, bem diferente de alguns materiais que têm origem orgânica. Não apresentam riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas nem de degradação protéica, em razão de suas características sintéticas e por apresentarem alta pureza em decorrência de seu processo de obtenção com controle rígido e sistemático, de acordo com os padrões exigidos<sup>8</sup>.

Com a descoberta das propriedades da HA, pesquisadores como Abe<sup>9</sup> introduziram o método biomimético, processo de deposição de apatitas por precipitação heterogênea, que tenta “imitar” as condições biológicas para obtenção do biomaterial desejado, sendo uma das técnicas mais promissoras para produção de biomateriais em condições ambientes. Devido a essas condições é possível recobrir materiais de formas complexas, como materiais porosos e materiais sensíveis à temperatura, 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 ocorrência da osseointegração<sup>10</sup>.

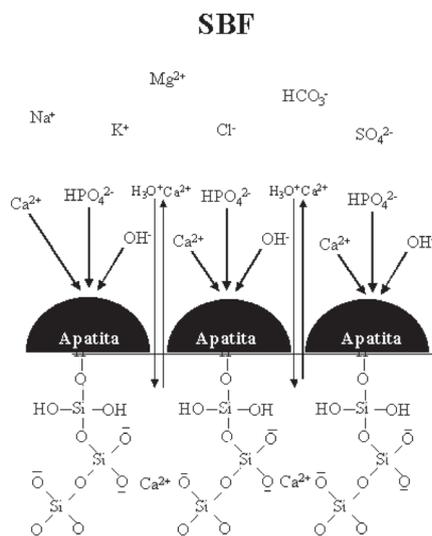
Este método consiste em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução sintética (“SBF - Simulated Body Fluid”) de composição iônica semelhante à do plasma sanguíneo. Conjuntamente com o substrato coloca-se uma placa de vidro de composição em

\*e-mail: guastald@iq.unesp.br

peso (%), MgO 4,6; CaO 44,7; SiO<sub>2</sub> 34,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 16,2; CaF<sub>2</sub> 0,5, denominado vidro G bioativo. Este é colocado a uma distância de aproximadamente 0,5 mm do substrato. Depois de mantido o sistema durante 7 dias a 36 °C, forma-se sobre o substrato uma camada contínua e homogênea de aproximadamente 1 µm de espessura, composta por cristalitos de HA muito parecida com a biológica, além de serem muito finos e de aparência fibrosa. Através da reimersão durante 7 dias em uma solução 1,5 vezes mais concentrada que a primeira, obtém-se um aumento na espessura da camada de até 15 µm. A caracterização desse recobrimento demonstrou que se tratava de uma hidroxiapatita carbonatada, CO<sub>3</sub>-HA, de baixa cristalinidade, muito semelhante à da HA biológica presente no tecido ósseo natural. Assim Abe e colaboradores<sup>9</sup> propuseram um mecanismo de recobrimento (Figura 1).

Primeiramente, os íons silicato presentes no vidro G dissolvem-se e adsorvem-se sobre o substrato, onde ocorre a nucleação de HA sobre os íons silicatos adsorvidos. Os núcleos de HA crescem às custas do SBF supersaturado com relação a HA, produzindo-se o recobrimento do substrato (1 µm de espessura). Assim, a espessura da camada aumenta até 15 µm, devido ao SBF 1,5 vezes mais concentrado.

Este mecanismo concorda com estudos sobre a formação de HA sobre sílica gel nos quais se atribui um papel fundamental na formação de HA aos grupos silanóis (SiOH) presentes na superfície do gel<sup>11,12</sup>.



**Figura 1.** Mecanismo da formação de apatita sobre superfícies de vidros à base de CaO-SiO<sub>2</sub> e vitro-cerâmicas

As propriedades químicas da HA podem ser modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, duráveis por muitos anos, utiliza-se um material pouco solúvel, constituído por hidroxiapatita pura. Quando se deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo, cedendo lugar ao tecido ósseo novo, usa-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de hidroxiapatita com outros fosfatos de cálcio<sup>13</sup>. Estes outros fosfatos podem ser transformados em cerâmicas osteocondutoras.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Depósito de óxido de titânio por aspersão térmica

As barras de Ti-cp, com 15 cm de comprimento por 2,5 cm de largura e 0,5 cm de espessura, foram submetidas primeiramente a

um processo de limpeza com acetona, para eliminação das impurezas orgânicas e, em seguida, a um processo de jateamento de areia. A aderência do revestimento depende muito da limpeza do substrato a ser revestido. Após o jateamento, foi depositado óxido de titânio por aspersão térmica sobre os substratos de Ti-cp em suas formas de anatásio e rutilo (relação aproximada 50:50); estes foram caracterizados por difração de raio X<sup>14</sup>.

### Tratamento com solução de NaOH

As amostras foram utilizadas em forma de chapas, cortadas com dimensões de 0,5 X 0,5 X 0,5 cm e polidas com lixa de 80 mesh. Em seguida, foram lavadas em álcool, acetona e água deionizada durante 10 min no ultra-som.

Em seguida, as amostras foram divididas em dois grupos: **G<sub>1</sub>** – amostras sem depósito de óxido tratadas com NaOH com concentração de 5 Mol/L e submetidas a tratamento térmico a 600 °C por 1 h e imersas em solução de silicato de sódio, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, permanecendo por 24 h a 36 °C; **G<sub>2</sub>** – amostras com depósito de óxido tratadas com NaOH com concentração de 5 Mol/L, submetidas a tratamento térmico a 600 °C por 1 h e expostas imediatamente a solução de silicato de sódio, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, permanecendo por 24 h a 36 °C.

### Recobrimento de apatita

Após o tratamento em solução de NaOH, os **G<sub>1</sub>** e **G<sub>2</sub>** foram submetidos a uma solução de SBF (com concentração similar ao plasma sanguíneo). O pH dessa solução foi ajustado em 7,25 e preparada para o volume de 1 L.

Em seguida, os substratos foram imersos durante 7 dias em uma solução SBF com concentração 1,5, para crescimento da camada de apatita sobre a superfície das amostras. A Tabela 1 apresenta os sais e suas respectivas massas para preparo da solução SBF.

**Tabela 1.** Ordem dos sais utilizados e sua respectivas massas

Ordem	Reagente	SBF	1,5 SBF
1	NaCl	7,996 g	11,994 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,350 g	0,525 g
3	KCl	0,224 g	0,336 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,1740 g	0,261 g
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,2114 g	0,3171 g
6	HCl – 1 mol L <sup>-1</sup>	40,00 mL	60,00 mL
7	CaCl <sub>2</sub>	0,3681 g	0,55215 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071 g	0,1065 g
9	NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	6,057 g	9,0855 g

### Caracterização do recobrimento de apatita

Todas as superfícies tratadas e os recobrimentos foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do infravermelho. Os equipamentos utilizados para as análises foram: microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM, modelo T330A, empregando-se a aceleração do feixe de 20 kV; espectrômetro no infravermelho - Perkin Elmer, FT-IR Spectrometer-Spectrum 2000, de reflectância difusa Drift Collector. Para a espectroscopia no infravermelho foi determinado um intervalo de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> e utilizou-se a transmitância para se obter o espectro. Usou-se estufa incubadora Quimis, modelo Q-316B.

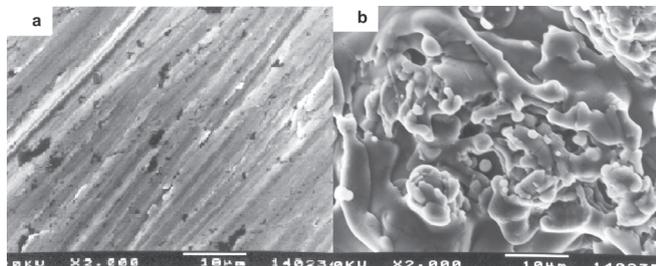
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Microscopia eletrônica de varredura

#### Tratamento da superfície

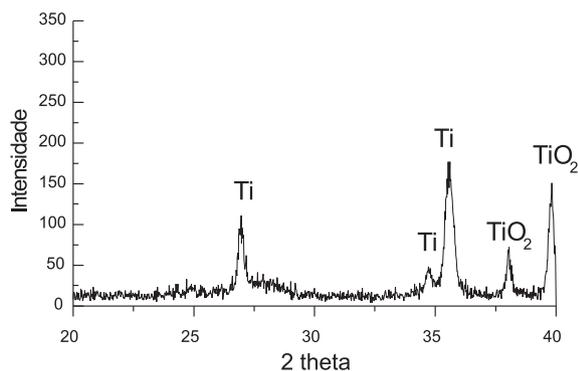
A microscopia eletrônica de varredura da superfície do Ti-cp e do depósito de TiO<sub>2</sub> sobre Ti-cp é mostrada na Figura 2. Observa-

se um depósito bem característico daqueles realizados pela técnica de aspersão térmica<sup>14</sup>. Esses depósitos são realizados na forma de várias camadas, com aspecto lamelar, e são compostos por partículas fundidas, parcialmente fundidas e por alguns vazios entre as camadas depositadas. Nota-se também pelas figuras que a morfologia do depósito além de rugosa apresenta-se bem porosa.



**Figura 2.** Microscopia da superfície do Ti-cp (a) antes e (b) após o depósito de  $TiO_2$  por jato de plasma

O substrato com depósito de  $TiO_2$  mostra-se mais favorável ao recobrimento, devido à mistura de óxidos estequiométricos menos estáveis termodinamicamente na superfície<sup>15</sup>. A Figura 3 mostra o difratograma do Ti-cp/ $TiO_2$  após o processo de aspersão térmica.



**Figura 3.** Difratograma da superfície do titânio com depósito de  $TiO_2$  por aspersão térmica

O difratograma apresentado constata e confirma a deposição de  $TiO_2$  sobre a superfície do titânio pelo método de aspersão térmica.

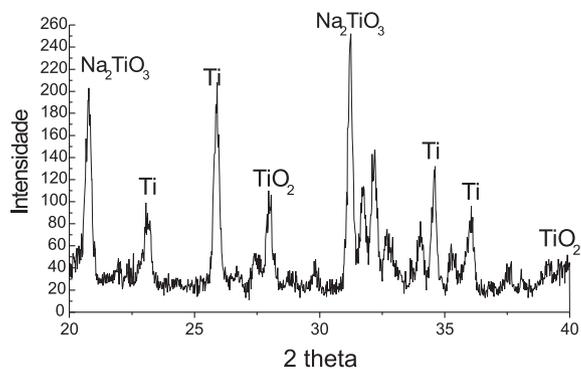
Para aumentar a atividade da superfície para nucleação da HA, os substratos Ti-cp/ $TiO_2$  foram tratados com uma solução de NaOH, formando uma superfície rugosa sobre o substrato, como mostra a Figura 3. Kim *et al.*<sup>16</sup> e Kokubo *et al.*<sup>17</sup> promoveram a nucleação da HA através do tratamento do Ti com NaOH. Mostraram o envolvimento do titanato  $Na_2TiO_3$  na imediata precipitação de HA, constatando-se um aumento na superfície de grupos hidroxil, que agem como pontos de nucleação, e uma elevada supersaturação do filme através da hidrólise da superfície do titanato.

Segundo Shi *et al.*<sup>18</sup>, o tratamento de NaOH sobre a superfície do  $TiO_2$ , depositado por aspersão térmica, forma também uma estrutura fibrosa de titanato de sódio como no tratamento realizado diretamente sobre a superfície do metal<sup>16-18</sup>. A Figura 4 mostra o difratograma da formação de titanato sobre a superfície da Ti-cp/ $TiO_2$ .

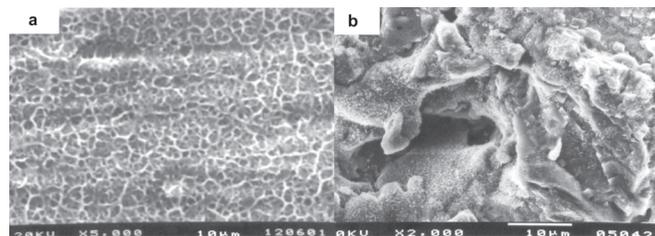
A formação de titanato sobre a superfície da amostra tratada com NaOH é de extrema importância para posteriormente receber o depósito de HA (Figura 5).

### Recobrimento de HA

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através da razão molar entre cálcio e fósforo, como ilustrado



**Figura 4.** Difratograma da superfície do Ti-cp/ $TiO_2$  tratada com NaOH 5 mol/L



**Figura 5.** Micrografia da superfície do Ti-cp (a) antes e (b) após o depósito de  $TiO_2$  por aspersão térmica com tratamento químico em solução de NaOH

na Tabela 2. Vários fosfatos de cálcio que possuem razão variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas<sup>19,20</sup>. Estes fosfatos podem ser transformados em cerâmicas biocompatíveis e osteocondutoras. A Tabela 2 apresenta a razão cálcio/fósforo e suas possíveis fases<sup>21</sup>.

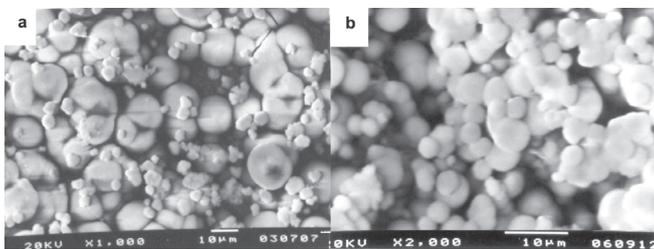
**Tabela 2.** Razão cálcio/fósforo e suas possíveis fases

Ca/P	Fórmula	Nome
2,00	$Ca_4O(PO_4)_2$	Fosfato tetracálcico
1,67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita
1,67	$Ca_{10-x}H_{2x}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita deficiente em cálcio ou fosfato de cálcio amorfo
1,50	$Ca_3(PO_4)_2$	Fosfato tricálcico ( $\alpha, \beta, \gamma$ )
1,33	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Fosfato octacálcico
1,00	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Hidrogeno fosfato de cálcio diidratado
1,00	$CaHPO_4$	Hidrogeno fosfato de cálcio
1,00	$Ca_2P_2O_7$	Pirofosfato de cálcio ( $\alpha, \beta, \gamma$ )
1,00	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	Pirofosfato de cálcio diidratado
0,70	$Ca_7(P_5O_{16})_2O_2$	Fosfato heptacálcico
0,67	$Ca_4H_2P_6O_{20}$	Diidrogeno fosfato tetracálcico
0,50	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Fosfato monocálcico monoidratado

A Figura 6 apresenta as micrografias referentes às superfícies de Ti-cp e Ti-cp/ $TiO_2$ , respectivamente. Após o recobrimento pelo método biomimético observa-se nas duas superfícies uma nucleação homogênea, com esferas de aproximadamente 10  $\mu m$ , sendo que a superfície tratada com  $TiO_2$  apresentou maior nucleação de cristalitos.

### Espectroscopia vibracional no infravermelho

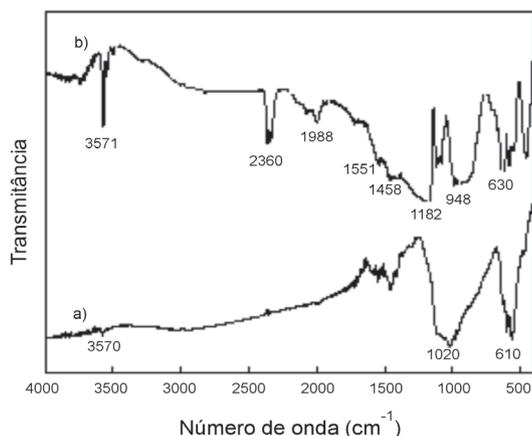
A hidroxiapatita com fórmula molecular  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  possui absorções de modo de vibrações para os grupos fosfato e



**Figura 6.** Microscopia do recobrimento de apatita da superfície do Ti-cp (a) antes e (b) após o depósito de  $\text{TiO}_2$  por aspersão térmica com tratamento químico em solução de NaOH

hidroxilas. Em apatitas biológicas alguns íons  $\text{PO}_4^{3-}$  são substituídos por íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e a espectroscopia na região do infravermelho é muito sensível a essas pequenas substituições, portanto, mesmo uma quantidade muito pequena de carbonato substituído pode ser detectada<sup>22</sup>. O tratamento térmico utilizado a 600 °C tem como objetivo de retirar toda a água da estrutura da HA, tornando-a mais cristalina e, assim, proporcionando melhor caracterização do material estudado.

A Figura 7 apresenta os espectros no infravermelho do titânio e titânio com uma camada de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 7.** Espectroscopia no infravermelho dos recobrimentos de apatita sobre a superfície do a) Ti-cp e b)  $\text{TiO}_2$  tratada com NaOH 5 Mol/L e com tratamento térmico a 600 °C

Verifica-se a partir dos espectros que as bandas referentes à HA cristalina em 3571 e em aproximadamente 630  $\text{cm}^{-1}$  apresentam-se mais definidas no substrato Ti-cp/ $\text{TiO}_2$ . Isto se deve à diversidade de óxidos formados sobre a superfície no depósito de  $\text{TiO}_2$  por aspersão térmica, formando sítios nucleantes ( $\text{OH}^-$ ) após o tratamento com a solução de NaOH<sup>15</sup>.

As bandas em 1182, 948, 630 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento P-O, enquanto as bandas próximas a 610  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações de deformação P-O do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . Verifica-se a partir dos espectros a definição das bandas do grupo fosfato, tendo

melhor definição quando sobre o substrato Ti-cp/ $\text{TiO}_2$ . Observa-se também bandas relacionadas ao grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  a 1458  $\text{cm}^{-1}$  e bandas referentes ao  $\text{CO}_2$  por volta de 2360  $\text{cm}^{-1}$ . Isto se deve ao tempo de abertura e acerto das amostras no equipamento. Devido ao aparecimento dessas bandas, pode-se supor que possivelmente os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  são substituídos pelos íons carbonatos na estrutura da HA como,  $\text{Ca}_{8,3n,1,7}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3)_{3,7}(\text{HPO}_4)_{0,7}(\text{OH})_{0,3n,1,7}$ , onde n =vacância.

## CONCLUSÃO

A técnica de aspersão térmica de  $\text{TiO}_2$  foi utilizada para modificação de superfícies de Ti-cp, obtendo-se um depósito que é constituído por uma diversidade de óxidos sobre o substrato; esse depósito ao ser tratado com NaOH proporcionou a formação de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ), que apresenta maior indução à formação de grupos nucleantes ( $\text{OH}^-$ ) para a HA, quando comparado com o substrato Ti-cp. A partir dos espectros de infravermelho verificou-se que as amostras de Ti-cp/ $\text{TiO}_2$  proporcionaram uma nucleação mais satisfatória de HA em relação ao substrato Ti-cp. Portanto, o recobrimento de HA pelo método biomimético é mais eficaz sobre a superfície que contém  $\text{TiO}_2$  depositado por aspersão térmica.

## REFERÊNCIAS

- Guastaldi, A. C.; *Metal & Mater.* **2003**, *59*, 442.
- Willians, D. F.; *Definitions in Biomaterials*, Elsevier: Amsterdam, 1987.
- Demri, B.; Hage-Ali, M.; Moritz, M.; Muster, D.; *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *2*, 108.
- Park, E.; Condrate, R. A.; *Mater. Lett.* **1999**, *40*, 228.
- Storz, O.; Gasthuber, H.; Woydt, M.; *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *76*, 140.
- Feng, Q. L.; Cui, F. Z.; Wang, H.; Kim, T. N.; Kim, J. O.; *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 735.
- Pham, M. T.; Maitz, M. F.; Matz, W.; Reuther, H.; Richter, H.; Steiner, G.; *Thin Solid Films* **2000**, *1*, 379.
- Gross, K. A.; Berndt, C. C.; Goldschlag, D. D.; Iacono, V.; *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* **1997**, *12*, 589.
- Abe, Y.; Kokubo, T.; Yamamuro, T.; *J. Mater. Sci.* **1990**, *1*, 536.
- Herrera, A. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2006.
- Vossen, J. L.; Kern, W.; *Thin Film Processes*, Academic Press: New York, 1990.
- Tanahashi, M.; Yao, T.; Kokubo, T.; Minoda, M.; Nakamura, T.; Yamamuro, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 2805.
- Nakazawa, T.; *Inorganic Phosphate Materials*, Elsevier: Tokyo, 1989, cap. 2.
- Herman, H.; *Sci. Am.* **1998**, *259*, 112.
- Vercik, L. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2004.
- Kim, H. M.; Miyajiri, F.; Kokubo, T.; Nakamura, T.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, *32*, 409.
- Kokubo, T.; Kim, H. M.; Miyajiri, F.; Takadoma, H.; Miyazaki, T.; *Composites, Part A* **1999**, *30*, 405.
- Shi, J.; Ding, C.; Wu, Y.; *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *1*, 137.
- Rigo, E. C. S.; Oliveira, L. C.; Santos, L. A.; Carrodéguas, R. G.; Boschi, A. O.; *Rev. Bras. Eng. Biomed.* **1999**, *15*, 21.
- Gil, F. J.; Padrós, A.; Manero, J. M.; Aparício, C.; Nilsson, M.; Planell, J. A.; *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *22*, 53.
- Sunny, M. C.; Sharma, C. P.; *J. Biomater. Appl.* **1991**, *6*, 89.
- Stoch, A.; Jastrzebski, W.; Brozek, A.; Stoch, J.; Szaraniec, J.; Trybalska, B.; Kmita, G.; *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 375.