

Caracterização da superfície da liga Ti-7.5Mo após crescimento organizado de nanotubos de TiO₂ via oxidação anódica para aplicações biomédicas

Characterization of TiO₂ nanotubes on surface of the Ti-7,5 Mo alloy modified by anodizing for medical applications

Caracterización de la superficie de la aleación Ti-7.5Mo dispuesto después del crecimiento de los nanotubos de TiO₂ mediante oxidación anódica para aplicaciones biomédicas

Liliane Lelis **OLIVEIRA**¹
Kerolene Barboza da **SILVA**²
Ana Lúcia do Amaral **ESCADA**³
Ana Paula Rosifini **ALVES CLARO**⁴

*Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
UNESP – Univ. Estadual Paulista, Brasil, Guaratinguetá – SP, Brazil*

Resumo

A utilização de implantes metálicos no corpo humano é hoje mais uma alternativa para restaurar partes danificadas melhorando a qualidade de vida. Ciências como a Nanotecnologia, Engenharia Genética e Engenharia de Materiais trabalham em conjunto para o desenvolvimento e avanço no ramo dos biomateriais. A escolha de um biomaterial deve ser criteriosa, e é por essa razão que esse trabalho de caracterização da superfície da liga de Ti-7,5Mo foi realizado. A liga sofreu modificação química da superfície com um recobrimento de um filme uniforme de TiO₂ por meio da oxidação anódica nos potenciais de 10V e 20V. Os resultados foram avaliados com os recursos de microscopia MEV-EDS para análise topográfica do filme, DRX para verificar a presença da fase cristalina do óxido e ângulo de contato para medir a energia superficial do material para aplicação biomédica.

Descritores: Nanotubos; Ligas; Oxidação Química.

Abstract

The use of metallic implants in the human body is now an alternative for restoring damaged parts of improving the quality of life. Sciences such as Nanotechnology, Genetic Engineering and Materials Engineering work together for the development and advancement in the field of biomaterials. The choice of a biomaterial should be careful, and it is for this reason that work to characterize the surface of the alloy Ti-7,5Mo was conducted. The league has undergone chemical modification of the surface with a coating of a uniform film of TiO₂ by anodizing the potential of 10V and 20V. The results were evaluated with SEM-EDS microscopy resources for topographic analysis of the film, XRD to verify presents the crystalline phase of oxide and Contact Angle measuring the surface energy of the material for biomedical applications.

Descriptors: Nanotubes; Alloys; Chemical Oxidation.

Resumen

El uso de implantes metálicos en el cuerpo humano es ahora una alternativa para la restauración de las partes dañadas de la mejora de la calidad de vida. Ciencias como la nanotecnología, la ingeniería genética y la Ingeniería de Materiales trabajan en conjunto para el desarrollo y avance en el campo de los biomateriales. La elección de un biomaterial debe tener cuidado, y es por esta razón que el trabajo para caracterizar se llevó a cabo la superficie de la aleación de Ti-7,5Mo. La liga ha sufrido modificación química de la superficie con un recubrimiento de una película uniforme de TiO₂ por anodización el potencial de 10V y 20V. Los resultados se evaluaron con recursos de microscopía SEM-EDS para análisis topográfico de la película, XRD para verificar la presencia de la fase cristalina, del ángulo de contacto y la medición de la energía de superficie del material para aplicaciones biomédicas.

Descriptores: Nanotubos; Aleaciones; Oxidación Química.

INTRODUÇÃO

A utilização de implantes metálicos no corpo humano é hoje mais uma alternativa para restaurar partes danificadas melhorando a qualidade de vida. Esses biomateriais vêm sendo empregados para tratamento de ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais como um todo ou parte integrante de um sistema.

Ciências como a Nanotecnologia, Engenharia Genética e Engenharia de Materiais trabalham em conjunto para o desenvolvimento e avanço no ramo dos biomateriais. O maior desafio no desenvolvimento de materiais para aplicações biomédicas é obter um material que quando inseridos no corpo humano apresente uma boa interação com o meio gerando boa atividade de adesão celular¹.

A escolha de um biomaterial deve ser criteriosa e deve obedecer a um conjunto de requisitos, como por exemplo: não interferir no mecanismo de defesa do organismo, exibir propriedades coerentes com a função específica do implante (baixa densidade, alta resistência mecânica) além de apresentar resistência à corrosão, pois os implantes metálicos de uma forma geral trabalham sob a ação de complexos carregamentos mecânicos em meio salino, o que exige desses materiais ótima resistência à corrosão. Os mecanismos tribológicos (desgastes e corrosão) podem promover a liberação de partículas ou de íons metálicos no corpo humano causando além de falhas prematuras do implante, reações sistêmicas adversas aos seres humanos².

Nos últimos anos muitos estudos foram realizados para avaliar o uso do titânio e suas ligas como biomaterial, pois se verificou que este material atendia as propriedades de volume e superfície além de apresentar baixa densidade e elevada resistência mecânica, ou seja, propriedades determinantes para tal aplicação. Ligas com diferentes composições como Ti-7.5Mo^{3,4}, Ti-10Mo^{5,6}, Ti-15Mo⁷, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr⁸ e Ti-13Nb-13Zr⁹ vêm sendo estudadas para aplicações biomédicas. Lin et al.¹⁰ desenvolveu a liga binária Ti-7.5Mo, com baixo módulo de elasticidade e uma elevada relação resistência/módulo buscando melhorar a interação da interface osso/implante.

Intrínseco a essas propriedades está o conceito de biocompatibilidade do material, que pode ser definida como um estado sinérgico (ou de mútua existência) entre o material e o ambiente fisiológico, ou seja, o material a ser utilizado não deve desencadear reações desfavoráveis no sistema biológico necessitando desenvolver respostas teciduais adequadas aos sistemas hospedeiros. Neste caso o biomaterial precisa apresentar a função de

biofuncionalidade, ou seja, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função para o qual foi projetado.

Diversas técnicas de modificação de superfície foram estudadas nos últimos anos buscando uma melhor interação entre a interface osso/implante¹¹. O método sol-gel¹² a deposição electroforética¹³ e a anodização^{14,15} são uma dessas técnicas (ou métodos químicos)^{16,17} usadas para promover a osseointegração, diminuindo o tempo cicatrização, o que promove um aumento na taxa de contato osso-implante e longevidade dos implantes de titânio^{18,19}.

A oxidação anódica foi utilizada nessa pesquisa nos potenciais de 10V e 20V para modificação da superfície da liga de Ti-7,5Mo por meio de crescimento organizado de nanotubos de TiO₂. A comparação foi feita com os resultados da caracterização e comparação com os recursos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Ângulo de Contato e Difração de Raios X (DRX)⁷.

Contudo, este trabalho tem como objetivo caracterizar, analisar e comparar a superfície da liga Ti-7,5Mo modificada pelo crescimento organizado de nanotubos de TiO₂ por meio da oxidação anódica com potenciais de 10V e 20V para aplicações biomédicas.

MATERIAL E MÉTODO

• Preparo das amostras

Para o preparo das amostras inicialmente procedeu-se ao lixamento úmido na ordem da numeração das lixas 400, 600, 1000, 1200 e 1500. A decisão de iniciar o processo na lixa 400 se deu devido ao bom acabamento na superfície da amostra gerado pelo corte. Na sequência foi realizado polimento com solução A(1:1 água e sílica coloidal) + Ácido Oxálico (5%) e politriz com pano de polimento OP Chem. Em seguida as amostras foram submetidas ao banho de ultrassom. No banho de ultrassom as amostras foram primeiramente imersas em água deionizada e sabão neutro, em seguida, imersas em água deionizada e finalizando o processo de limpeza, imersas em Etanol 98%. Cada uma das etapas durou 20 minutos. As amostras foram mantidas no dessecador à temperatura ambiente e fechadas a vácuo de 400 mmHg.

• Fabricação dos nanotubos por oxidação anódica

Para a realização da anodização as amostras foram previamente divididas em dois grupos de acordo com os potenciais pré-estabelecidos neste estudo: 10 V e 20 V. Ambos grupos foram submetidos ao mesmo tempo de anodização (24 horas) e processo

de calcinação (450 °C por 1 hora).

Tabela 1. Divisão dos grupos de acordo com o potencial de anodização

Potencial de Anodização	Tempo (h)	Temperatura de Calcinação (°C)
10	24	450
20	24	450

O porta amostra contendo a amostra de Ti-7,5Mo foi conectado a uma fonte de alimentação (anodo +) e o contra-eletrodo/auxiliar de platina (catodo -). Estas por sua vez foram imersas a um meio eletrolítico contendo 80 ml glicerol e NH₄F 0,25% de massa.

Montada a célula e definida a condição de 10 V, foi aplicada a taxa de 1 V/min e a partir daí contado 24 horas para anodização completa em 10 V.

Para a condição de 20 V, o mesmo procedimento foi utilizado e foi aplicada a taxa de 1 V/min e a partir daí contado 24 horas para anodização completa em 20 V. Após o término da anodização, as amostras foram submetidas ao banho de ultrassom com água deionizada por 7 minutos e em seguida calcinadas.

O processo de calcinação a 450 °C seguiu os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento 5°C por minutos, tempo de permanência de 60 minutos e resfriamento no interior do forno.

• Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para avaliar a morfologia da superfície das amostras, será utilizado o microscópio eletrônico de varredura Marca Philips, Modelo XL 30 FEG, com filamento fieldemissiongun (FEG). O ensaio de microanálise por energia dispersiva foi realizado com o Zeiss Evo LS-15 modo de pressão estendida (EP), onde a pressão interna da câmara é ajustada e gás utilizado nitrogênio com grau 5.0 (pureza de 99,999%). O detector de microanálise por energia dispersiva de raios-X Inca x-act da Oxford.

• Ângulo de Contato

Os estudos de ângulo de contato foram realizados no com o instrumento Drop Shape Analyzer DSA100 - KRÜSS GmbH, com capacidade de medir a tensão superficial de líquidos, molhabilidade e interação interface líquido e substrato. O equipamento mede ângulo de contato entre 1° - 180° e registra imagens com câmera de zoom de 7x e câmera com resolução de 780 × 580 px. A câmera capturou a imagem da gota sendo depositada sobre a amostra através de uma seringa de vidro. O perfil dessa gota foi analisado por um programa de computador que calcula o ângulo de contato entre a gota e a superfície. Essa propriedade é denominada molhabilidade do

material e está ligada com a energia superficial do mesmo.

• Difração de Raios X

Este método fez uso dos raios X de comprimento de onda conhecidos para determinar os espalhamentos dos planos cristalinos desconhecidos, ou seja, para caracterizar qualitativamente (no caso deste trabalho) a presença de fases cristalinas no material analisado. Esta técnica permitiu que o feixe de raios X interagisse com finas camadas de material que podem ser de alguns nanômetros ou poucos micrômetros. Esta técnica permite que o feixe de raios X interaja com finas camadas de material que podem ser de alguns nanômetros ou poucos micrômetros. Foi utilizada para análise equipamento Bruker D8 ADVANCE com DAVINCI.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da superfície das amostras anodizadas em 10V e 20V, ambas sob o tempo de 24 horas e temperatura de calcinação de 450 °C avaliadas pelo MEV-EDS estão apresentadas na Figura 1.

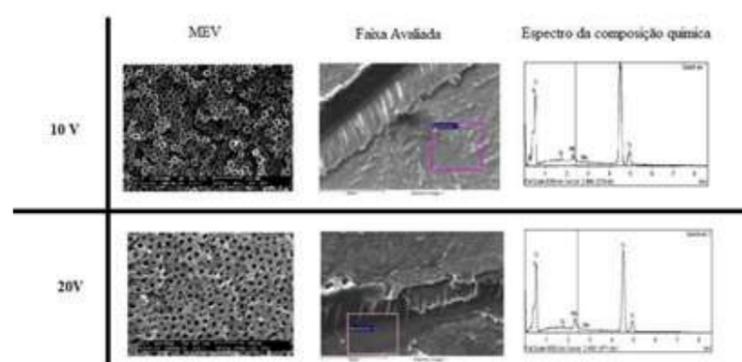


Figura 1. Análise MEV e EDS das amostras anodizadas em 10V e 20V

As amostras anodizadas em 10V e 20V apresentam crescimento uniforme de nanotubos de TiO₂ por toda superfície do material, entretanto, os nanotubos crescidos no potencial de 10V apresentam um diâmetro externo menor se comparado com as amostras anodizadas no potencial de 20V. Os valores médios estimados pelo diâmetro dos nanotubos são de 30nm para o potencial de 10V e 70nm para o potencial de 20V. Não há resíduos incorporados no filme de TiO₂ provenientes do eletrólito utilizado.

Ensaio para medir o ângulo de contato foram feitos para avaliar o potencial de hidrofílico proporcionado pela superfície do filme de nanotubos de dióxido de titânio. O potencial hidrofílico ou hidrofobicidade é um parâmetro importante para avaliar a interação celular e mede a energia de superfície do material. Para que o material avaliado apresente um potencial hidrofílico, o valor medido do ângulo de contato deve ser inferior a 90°. Menor o ângulo, maior o potencial hidrofílico e melhores são as chances de uma boa interação celular. A Figura 2 mostra a

imagem da energia superficial das amostras anodizadas em 10V e 20V no ensaio de ângulo de contato.

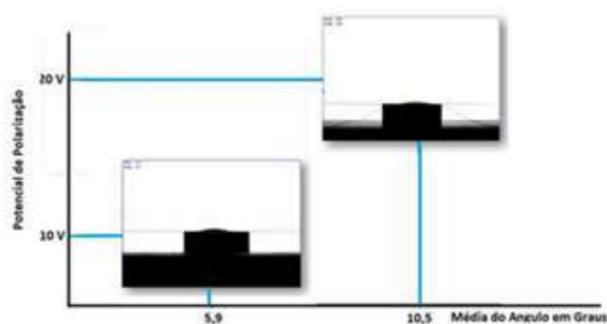


Figura 2. Média do ângulo de contato em graus em função do potencial de anodização das amostras

Podemos dizer que a energia superficial e o valor do ângulo de contato podem ser influenciados pela rugosidade superficial do material. Notamos que para as amostras anodizadas em 20V, o ângulo de contato médio estimado é de 10,5°. Para as amostras anodizadas em 10V, temos um valor médio de 5,9°, um valor 56,2% menor que o valor estimado para 20V. Isso pode ser justificado pelo diâmetro dos nanotubos, que são maiores na superfície das amostras de 10V, alterando com isso a rugosidade superficial tornando-as mais hidrofílicas.

Com a análise de raios X podemos notar que os potenciais de anodização influenciaram nos picos revelados pelos difratogramas na Figura 3.

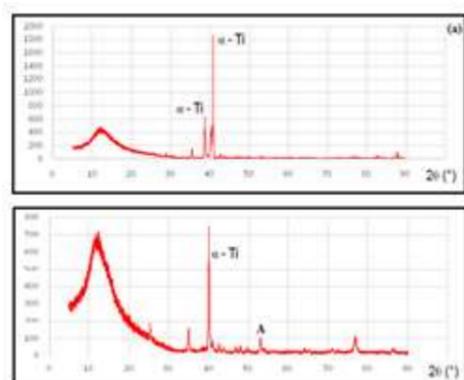


Figura 3. Difratogramas (a) análise da amostra de 10V e (b) análise da amostra de 20V

Notamos que para 20V, o pico de anatase aparece entre 50-60, o que não pode ser observado com clareza no espectro de 10V. A atenção especial dada a fase cristalina anatase pode ser explicada devida a seu alto potencial hidrofílico, o que é indicado para aplicações biomédicas, no caso deste trabalho, visa melhor interação na interface tecido/implante.

Como a análise de raios X pode-se notar que os potenciais de anodização influenciaram nos picos revelados pelos difratogramas na Figura 3. Notamos que para 20V, o pico de anatase aparece entre 50-60, o que não pode ser observado com clareza no espectro de 10V. A atenção especial dada a fase cristalina anatase pode ser explicada devida a seu alto potencial.

CONCLUSÃO

Utilizando-se dos estudos e resultados da caracterização da superfície da liga Ti- 7,5Mo após a modificação por meio da anodização nos potenciais de 10V e 20V realizados nessa pesquisa, concluímos para ambos potenciais aplicados foram obtidos o crescimento organizado de nanotubos de TiO₂ a variação do potencial aplicado gera uma variação no diâmetro interno e externo do nanotubo o que altera o potencial hidrofílico na superfície da amostra. A fase Anatase aparece mais evidente nos ensaios das amostras anodizadas em 20V o que pode explicar o maior potencial hidrofílico. Não há resíduos de flúor na superfície do material anodizado.

Destaca-se o caráter hidrofílico da superfície, necessário para que ocorra crescimento celular na interface superfície da prótese/tecido ósseo e seja utilizada como biomaterial.

REFERÊNCIAS

1. Klein A, Fredel MC, Wendhausen PAP. Novos Materiais: Realidade e Tendências de Desenvolvimento. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/nexciectecnologia/Klein.pdf>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.
2. Azevedo CRF, Hippert E. Análise de Falhas de Implantes Cirúrgicos no Brasil: a Necessidade de uma Regulamentação Adequada. *Cad Saúde Pública*. 2002;18(5):1347-58.
3. Escada ALA, Machado JPB, Schneider SG, Alves Rezende MCR, Alves Claro APR. Biomimetic calcium phosphate coating on Ti-7.5Mo alloy for dental application. *J Mater Sci Mater Med*. 2011;22(11):2457-65.
4. Escada ALA, Rodrigues Jr D, Alves Claro A.P.R. Surface characterization of Ti 7.5Mo alloy modified by biomimetic method. *Surf Coat Technol*. 2010;205:383-7.
5. Alves Claro APR, Santana FA, Rosa LAA, Cursino SA, Codaro EN. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. *Mater Sci Eng C*. 2004;24:693-6.
6. Alves Rezende M.C.R, Alves Claro A.P.R, Codaro E.N, Dutra C.A.M. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. *J Mater Sci Mater Med*. 2007;18(1):149-54.
7. Martins Junior JRS, Grandini CR. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. *J Appl Phys*. 2012;111(8):083535-8.
8. Niemeyer TG, Grandini CR, Pinto LMC, Angelo ACD, Schneider SG. Corrosion behavior of Ti -

- 13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial. *J Alloy Comp.* 2009;476(1/2):172-5.
9. Lin CW, Ju CP, Chern Lin JH. A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Biomaterials.* 2005;26(16):2899-907.
 10. Lin DJ, Chuang CC, Chern Lin JH, Lee JW, Ju CP, Yin HS. Bone formation at the surface of low modulus Ti-7.5Mo implants in rabbit femur. *Biomaterials.* 2007;28(16):2582-9.
 11. Duan K, Wang R. Surface modification of bone implants through wet chemistry. *J Mater Chem.* 2006;16(24):2309-21.
 12. Webster TJ. Nanophase ceramics as improved bone tissue engineering materials. *Am Ceram Soc Bull.* 2003;82(6):23-8.
 13. Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallén O, et al. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period. *Scand J Plast Reconstr Surg Suppl.* 1977;16:1-132.
 14. Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent Mater.* 2007;23(7):844-4.
 15. Ban S, Iwaya Y, Kono H, Sato H. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid. *Dent Mater.* 2006;22(12):1115-20.
 16. Liu X, Chu PK, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci and Eng R.* 2004;47(3/4):49-121.
 17. Sobieszczyk S. Surface modification of Ti and its alloys. *Advance Mater Sci.* 2010;10(1):29-42.
 18. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008;1(1):30-42.
 19. Sollazzo V, Pezzetti F, Scarano A, Piattelli A, Bignozzi CA, Massari L, et al. Zirconium oxide coating improves implant osseointegration in vivo. *Dent Mater.* 2008;24(3):357-61.

CONFLITO DE INTERESSES

Os autores declaram não haver conflitos de interesse.

AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA

Liliane Lelis Oliveira

lilianelelis@yahoo.com.br

Submetido em 18/05/2016

Aceito em 07/06/2016