



REVESTIMENTO DE TITÂNIO COM HIDROXIAPATITA: UMA NOVA METODOLOGIA

L. F. Rodrigues Jr^{1*}, M. C. Tronco², L. A. L. Dos Santos²

¹ Engenharia Biomédica – Universidade Franciscana, Santa Maria, Brasil

² LABIOMAT – PPGE3M – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

**luiz.fernando@unifra.br*

Introdução. O desenvolvimento de dispositivos implantáveis para tecidos ósseos tem sido alvo de diversas pesquisas nos últimos anos. Contudo, apesar de diversos estudos e do desenvolvimento de produtos comerciais feitos em ligas metálicas, principalmente em titânio e suas ligas, esses materiais ainda continuam a apresentar uma baixa biointegração e não favorecem o crescimento de tecidos ósseos [1]. Para melhorar as propriedades de osteointegração, vários estudos aplicam revestimentos de hidroxiapatita (HAp), todavia, muitos destes produtos apresentam problemas de formação de fases secundárias, como o β -TCP, elevado custo e podem afetar as propriedades do substrato [2]. Neste sentido, este estudo procurou desenvolver um processo de revestimento de hidroxiapatita sobre titânio comercialmente puro (Ticp) com um custo baixo e que não forme outras fases pelo processo produtivo.

Materiais e Métodos. Foram utilizadas amostras de titânio comercialmente puro (Ticp) com 16 mm de diâmetro e 7 mm de espessura. Todas as peças foram lixadas em lixas entre 220-600, polidas em pasta de alumina de 25 μ m, lavadas em banho de ultrassom com acetona e secas com ar quente. Após a limpeza, as peças foram ativadas com uma solução de ácido fluorídrico e nítrico e revestidas com a suspensão de hidroxiapatita e óleo essencial. Para o processo de consolidação do filme de HAp, as amostras foram tratadas termicamente em duas etapas: 1^o aquecimento até 300 °C e 2^o aquecimento até 800 °C. A avaliação das fases formadas foi efetuada pela técnica de Raman (Renishaw inVia Spectrometer System, com laser de 531 nm) e por difração de raios-X (DRX), difratômetro Brucker, modelo D2 Phaser. Também foi avaliado o percentual de liberação de íons cálcio (Ca^{2+}) do revestimento. Foi utilizada uma solução de TBS a 9% de NaCl e pH de 7,4, mantida a 37 °C e um volume total de solução de 150 mL. Para a coleta das soluções, foram estipulados os seguintes tempos: 1 h, 6 h, 12 h, 24 h, 72 h, 7 dias e 28 dias. A análise da concentração de Ca^{2+} em solução de TBS foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma (Inductively Coupled Plasma - ICP) com equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 5110.

Resultados. A avaliação do DRX das peças revestidas demonstrou que não houve a formação de novas fases, permanecendo somente a presença de hidroxiapatita (ICDD: 09-0432). Também foi possível observar a formação da fase rutilo (ICDD: 01-086-0148). Os espectros de Raman demonstram o mesmo observado para a difração e raios-X quanto a presença da hidroxiapatita e da fase rutilo do dióxido de titânio. Assim como para o DRX, não foram observadas novas fases de fosfato de cálcio e nem a presença de outros óxidos de titânio. A análise de ICP demonstrou que a concentração de cálcio liberada do revestimento aumentou com tempo de imersão. A taxa de liberação nas primeiras 24 h foi muito maior que no restante do experimento. Nesse período, houve a liberação de 0,45 ppm/cm², valor que é aproximadamente 1/3 do valor total liberado no período de 672 h de ensaio. Entre o período de 24 h-72 h houve uma pequena variação na taxa de liberação, porém no período de 72 h-168 h a taxa tornou a ser elevada, apresentando uma concentração de 1,09 ppm/cm² em 168 h. No final do experimento a concentração de Ca^{2+} foi de 1,59 ppm/cm².



Discussão e Conclusões. A ausência de segundas fases de fosfato é um dos objetivos pretendidos no projeto, pois os implantes revestidos por plasma spray apresentam a formação de segundas fases, tais como: (α/β) TCP, tetracálcio fosfato (TTCP) e óxido de cálcio (CaO). A alta taxa de degradação e a falta de bioatividade relacionada ao TTCP e o CaO tornam estes prejudiciais ao revestimento [1; 2]. A presença do (α/β) TCP também afeta a taxa de degradação e pode acarretar em falha tardia do revestimento [3; 4]. A liberação de Ca^{2+} é um importante fator para avaliar as características de estabilidade do revestimento em meio fisiológico. Entre os fosfatos de cálcio, a HAp apresenta a menor taxa de degradação de Ca^{2+} seguida da fase β -TCP e a menos estável é a fase α -TCP [5]. A cristalinidade da HAp também impacta na sua estabilização em meio fisiológico [6]. Contudo, é desejado que a HAp apresente alguma taxa de liberação de cálcio em meio fisiológico, visto que a liberação de íons auxilia no processo de osteointegração e afeta quimicamente os tecidos ósseos, favorecendo o desenvolvimento dos osteoblastos, células-tronco hematopoiéticas e células endoteliais [3]. Como observado nos resultados, a capacidade de liberar os íons Ca^{2+} , pode favorecer os processos de osteointegração, melhorando o aporte dos tecidos ósseos. A partir destes resultados, é possível concluir que a metodologia proposta para o revestimento é adequada e que os produtos obtidos apresentam características físico-químicas favoráveis a aplicação como um biomaterial.

Referências: [1] Roy, M., Bandyopadhyay, A., Bose, S.: Induction plasma sprayed nano hydroxyapatite coatings on titanium for orthopaedic and dental implants. *Surf. Coatings Technol.* 205, 2785–2792 (2011). [2] Vahabzadeh, S., Roy, M., Bandyopadhyay, A., Bose, S.: Phase stability and biological property evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings for orthopedic and dental applications. *Acta Biomater.* 17, 47–55 (2015). [3] Zhang, Q., Schmelzer, E., Gerlach, J.C., Nettleship, I.: A microstructural study of the degradation and calcium release from hydroxyapatite-calcium oxide ceramics made by infiltration. *Mater. Sci. Eng. C.* 73, 684–691 (2017). [4] Harun, W.S.W., Asri, R.I.M., Alias, J., Zulkifli, F.H., Kadirgama, K., Ghani, S.A.C., Shariffuddin, J.H.M.: A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceram. Int.* 44, 1250–1268 (2018). [5] Cai, Y., Zhang, S., Zeng, X., Sun, D.: Effect of fluorine incorporation on long-term stability of magnesium-containing hydroxyapatite coatings. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 22, 1633–1638 (2011). [6] Chen, C.-C., Ding, S.-J.: Effect of Heat Treatment on Characteristics of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings. *Mater. Trans.* 47, 935–940 (2006).

Palavras-Chave. Hidroxiapatita, revestimento, óleo essencial, titânio.