

## DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE HIDROXIAPATITA EM TITÂNIO METÁLICO

G. L. Xavier; F. R. O. Silva; C. F. Gugliotti; V. Ussui; N. B. Lima  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo - SP  
gleicyxavier@usp.br

### RESUMO

*O Titânio é comumente utilizado na confecção de próteses ortopédicas e dentárias devido a sua alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. No entanto devido à sua cor acinzentada, o implante torna-se visível por causa da transparência dos tecidos perimplantares em pacientes com biótipo gengival fino. Neste trabalho, hidroxiapatita sintetizada pelo método de precipitação química (Hap-S) foi usada para o recobrimento do titânio pela técnica de deposição eletroforética, para melhorar o processo de integração do implante no organismo e alterar a sua coloração. Os pós de Hap-S foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV. A deposição foi realizada em substratos de titânio de grau odontológico com dimensões de 10x10mm, a 80V, 60V e 40V por 40s, 60s e 120s, após, os depósitos foram secos a temperatura ambiente e sinterizados a 800°C por 1 hora. As amostras foram caracterizadas por DRX e MEV. Os resultados obtidos mostram que a deposição é mais eficaz para voltagens intermediárias e tempos menores, originando depósitos homogêneos e livres de trincas.*

Palavra chave: Deposição eletroforética, Hidroxiapatita, Titânio.

## INTRODUÇÃO

O Titânio e suas ligas são comumente utilizados na fabricação de próteses odontológicas e ortopédicas uma vez que possuem boas propriedades mecânicas, e boa resistência à corrosão<sup>1</sup>.

Por não ser bioativo, para que seja obtida boa osteointegração, é usual o recobrimento do titânio por um material que apresente boa biocompatibilidade, sendo utilizadas, neste caso, biocerâmicas com a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{HO}_2)$ ). Este tipo de cerâmica possui semelhança aos tecidos humanos como ossos e dentes<sup>2</sup>. Outra necessidade quanto ao recobrimento está relacionada à cor acinzentada do titânio que compromete a estética das reabilitações orais de duas maneiras: quando o paciente possui um biótipo gengival muito fino, deixando transparecer o implante; ou quando há a retração gengival, expondo o material implantado<sup>3</sup>.

Hidroxiapatita na forma de pó pode ser obtida por diversos processos como os métodos via úmida (precipitação - neutralização) ou as reações no estado sólido. Dentre estes, a reação de precipitação química torna-se mais viável devido à sua simplicidade e baixo custo<sup>4</sup>. Este método consiste em adicionar grupos fosfatos à suspensão que contenha íons de cálcio. Com a reação de neutralização, ao utilizar-se reagentes como ácido ortofosfórico e hidróxido de cálcio, é mais provável a obtenção de hidroxiapatita, sendo que tem como subproduto apenas água<sup>5</sup>.

A deposição eletroforética (EPD) vem sendo amplamente empregada na obtenção de filmes densos e uniformes de hidroxiapatita em substratos com diferentes geometrias. A técnica é a combinação da eletroforese e a deposição. O processo consiste em uma suspensão contendo partículas carregadas que serão depositadas em um eletrodo (o material que deseja recobrir) através da aplicação de um campo elétrico<sup>6,7</sup>. A EPD apresenta uma série de vantagens quando comparada a outros processos de deposição. O equipamento empregado é de baixo custo, constituído basicamente por uma fonte de energia com voltagem variada e uma célula eletroquímica simples. O processo é rápido, com o tempo de duração de uma deposição variando de alguns segundos a minutos, pode ser usado para produção em larga escala e tem baixa restrição quanto ao formato dos substratos. A versatilidade do processo permite também a incorporação de aditivos na suspensão

para melhorar a resistência mecânica do depósito, bem como para aumentar a força adesiva deste com o substrato.

Para aumentar a adesão do depósito e aumentar sua densificação é necessário que este seja submetido ao tratamento térmico de sinterização, muito comum em materiais cerâmicos. Geralmente este tratamento é feito em forno a vácuo ou em forno com atmosfera contendo algum gás inerte, como o argônio, para que sejam evitadas reações entre o substrato e o depósito ou para que não ocorra oxidação do substrato metálico<sup>8,10</sup>.

Sendo assim, no presente trabalho foi investigada a deposição eletroforética de suspensões de hidroxiapatita sintetizadas por precipitação química sobre substratos metálicos de titânio e a caracterização dos depósitos por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Obtenção dos pós de hidroxiapatita

A hidroxiapatita sintética (denominada Hap-S) foi obtida via precipitação química descrita anteriormente<sup>9</sup>. Em uma descrição sucinta, hidróxido de cálcio com pureza analítica (Synth, Brasil) foi misturado à água deionizada (0,35M) em um béquer de vidro, homogeneizado por um agitador mecânico em banho ultrassônico. Uma solução aquosa de 0,15M de ácido ortofosfórico (Synth, Brasil) foi adicionada gota a gota com o auxílio de uma bomba peristáltica (Fanem) à solução de hidróxido de cálcio ainda sob agitação. Após a adição completa do ácido foi medido o pH, devendo este ser mantido entre 9 e 10. Após a precipitação, a solução ficou descansando por 24h (etapa chamada de digestão). Após a digestão, foi feita filtração com o auxílio de uma bomba de vácuo, utilizando água. Terminada esta etapa, os pós foram secos em estufa a aproximadamente 70°C por 24 horas. Foi feita a desaglomeração em almofariz de ágata. Os pós foram calcinados a 600°C por 1 hora para a obtenção da fase hidroxiapatita pura.

### Caracterização dos pós

Os pós de hidroxiapatita foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro da marca Rigaku, modelo Multiflex, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) operando a 40kV e 20mA, varredura em  $2\theta$  20-80°, passo de 0,06 e 4s por passo.

Os grupos funcionais presentes no material foram identificados utilizando o FTIR. Foi utilizado um espectrômetro Thermo Nicolet – Nexus 400 adotando um intervalo de 4000 – 500  $\text{cm}^{-1}$ . Os pós de hidroxiapatita foram dispersos em KBr e prensadas na forma de pastilhas a 5 Ton/ $\text{cm}^2$ .

A morfologia dos pós foi observada em microscópio eletrônico de varredura, tipo FEG (JEOL, modelo JSM-6701F, monocristal de tungstênio).

### Estudo da densificação dos corpos cerâmicos

Para a comparação das cerâmicas de Hap com o material depositado por deposição eletroforética, foi realizado um estudo de densificação dos corpos cerâmicos. Os pós de Hap-S foram conformados em matriz cilíndrica de 10mm de diâmetro, pré-compactados uniaxialmente e posteriormente submetido a uma prensagem isostática à frio (94MPa). Depois de prensadas, as pastilhas foram sinterizadas em forno tipo caixa (Lindberg, Blue M) à 1200°C por 2 horas.

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes. Para cada amostra foram feitas 5 medidas da massa seca, massa úmida e massa imersa, de modo que fossem obtidos 5 valores de densidade aparente. Sendo assim, calculou-se a média das densidades e seu desvio padrão, e posteriormente foi feita a comparação da densidade média com a densidade teórica da hidroxiapatita (3,156g/ $\text{cm}^3$ ).

Após sinterização e determinação da densidade as amostras foram fraturadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura no microscópio TableTop Hitachi, modelo TM3000.

### Preparação da suspensão

As suspensões foram preparadas adicionando-se 1g de hidroxiapatita em 100mL de *n*-butanol (Alphatec, normal P.A). Após adicionar o pó ao solvente foi feita dispersão em ultrassom por 20 minutos e posteriormente agitação magnética por 20 minutos. A suspensão passou por um período de descanso de 18 horas, foi novamente dispersa em ultrassom por 20 minutos e submetida a agitação magnética por 20 minutos. A suspensão foi deixada em repouso por 1 hora para eliminar por sedimentação os aglomerados grosseiros, e por fim, ultrassom por 30 minutos.

### Deposição eletroforética

Substratos de titânio de grau odontológico com dimensões de 10x10mm foram lixados com lixa grana 120.

As amostras foram codificadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Codificação das amostras

Codificação	Diferença de potencial (V)	Tempo (s)
Ila	60	120
IIb	80	120
IIc	40	120
IIf	80	60
IIh	60	40
Ili	80	40

Para a deposição, foi utilizada um aparato experimental constituído por dois eletrodos: um de titânio (substrato) e outro de latão com distância de 1cm entre eles. A deposição foi realizada a 40, 60 e 80V utilizando uma fonte de alta voltagem (Stanford, PS310/1250V – 25W) para diferentes tempos (40, 60 e 120 segundos).

Para evitar a transformação de fase da hidroxiapatita em outro fosfato de cálcio, a sinterização dos depósitos foi realizada a 800°C por 1 hora. Com objetivo

de evitar a oxidação na interface metal-depósito este tratamento foi realizado em forno tubular (Lindberg, Blue) com atmosfera de gás argônio<sup>8,10</sup>.

### Caracterização do recobrimento

Os depósitos de hidroxiapatita foram caracterizados por difração de raios-X (Rigaku, Multiflex) utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) operando a 40kV e 20mA, faixa angular de  $20^\circ$ - $80^\circ$ ,  $1^\circ$  por minuto e microscopia eletrônica de varredura (TableTop Hitachi, TM3000).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós

O difratograma de raios-X da hidroxiapatita sintética (Hap-S) é apresentado na Figura 1. Comparando com ficha JCPDS 09-432 foram identificados apenas picos referentes à fase hidroxiapatita pura.

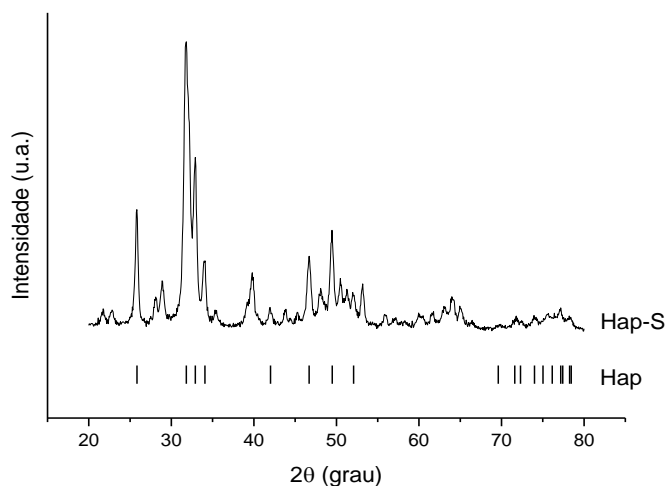


Figura 1 – Difratograma do pó calcinado de Hap-S

No espectro de infravermelho apresentado na Figura 2 podem ser observadas bandas de absorção referentes à hidroxiapatita relacionadas aos grupos funcionais fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), hidroxilas (OH), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Observa-se que

na região de  $3428,8 \text{ cm}^{-1}$  a absorção corresponde ao  $\nu_5$  estiramento OH do grupo  $\text{H}_2\text{O}$ . As bandas na região  $1461,8$  e  $1417 \text{ cm}^{-1}$  são referentes ao  $\nu_3$ , estiramento simétrico do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . Na Tabela 2 é apresentado um resumo das absorções observadas no espectro.

Tabela 2 - Bandas de absorção na região do infravermelho

Banda de absorção	Designação
3571,5	$\nu_5$ estiramento OH da hidroxila
3428,4	$\nu_5$ estiramento OH de $\text{H}_2\text{O}$
1643,3	Deformação H-O-H de $\text{H}_2\text{O}$
1459,8 - 1419	$\nu_3$ estiramento simétrico do $\text{CO}_3^{2-}$
1087 - 1047	$\nu_3$ estiramento assimétrico do $\text{PO}_4^{3-}$
962	$\nu_1$ estiramento simétrico do $\text{PO}_4^{3-}$
877	$\nu_2$ estiramento antissimétrico do $\text{CO}_3^{2-}$
636	Vibrações OH de hidroxila
603 - 565	$\nu_4$ estiramento O-P-O do $\text{PO}_4^{3-}$

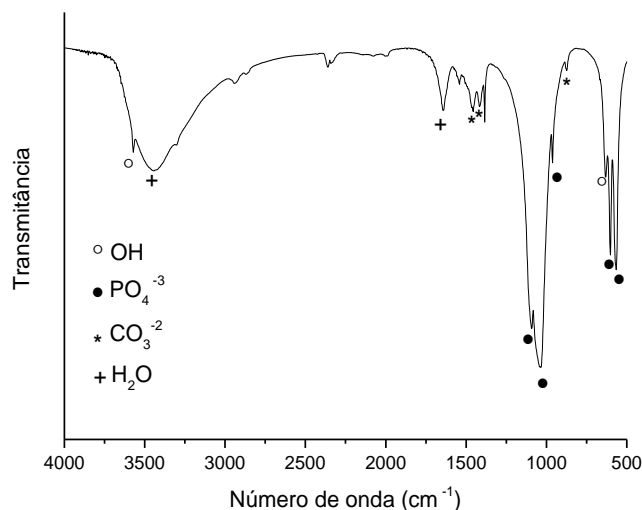


Figura 2 - Espectro de infravermelho do pó de hidroxiapatita sintetizada de Hap-S, após calcinação a  $600^\circ\text{C}$  por 01 hora.

A micrografia obtida por MEV dos pós de hidroxiapatita sintética calcinada está apresentada na Figura 3. Observa-se que o tamanho médio das partículas é cerca de  $100\text{nm}$ , e que possuem um formato alongado.

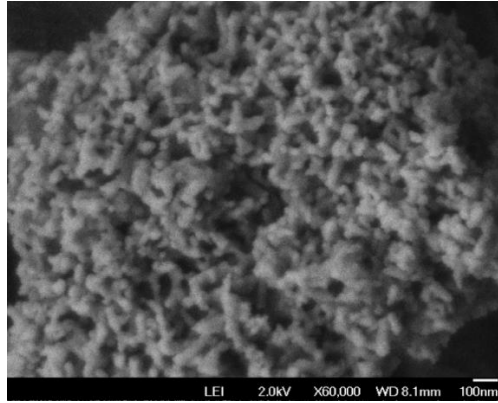


Figura 3 - MEV dos pós de hidroxiapatita sintética

### Estudo da densificação dos corpos cerâmicos

Os valores da densidade e desvio padrão obtidos para a amostra de Hap-S em relação à densidade teórica foi de  $92,29 \pm 0,06$ .

As micrografias de superfície de fratura das pastilhas de Hap-S são apresentadas na Figura 4. Observa-se grande quantidade de poros, o que confirmou os valores de baixa densificação obtidos pelo método de Arquimedes.

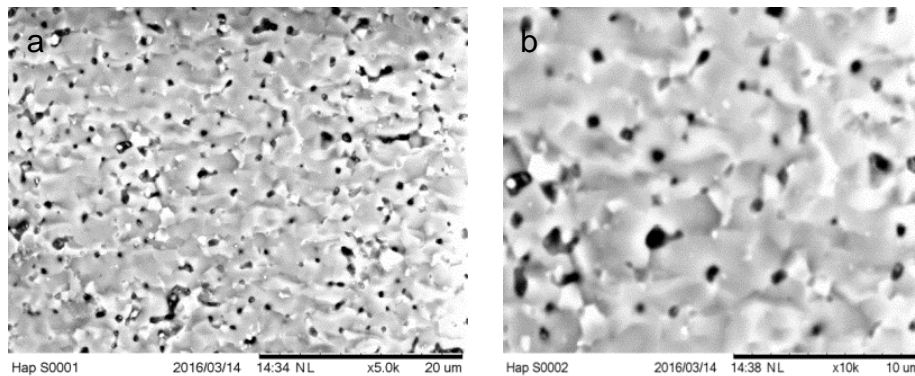


Figura 4 - Micrografia de superfície de fratura de amostras de Hap-s. com aumento de (a)5000X e (b)10000X.

### Caracterização dos depósitos

Os difratogramas de raios-X dos depósitos realizados a 80V, 60V e 40V para diferentes tempos após sinterização são apresentados na Figura 5. Podem ser

observados picos de difração característicos da hidroxiapatita referentes à ficha padrão JCPDS 09-432. Observa-se também de acordo com a ficha padrão JCPDS 44-1294 a presença de picos característicos do titânio hexagonal.

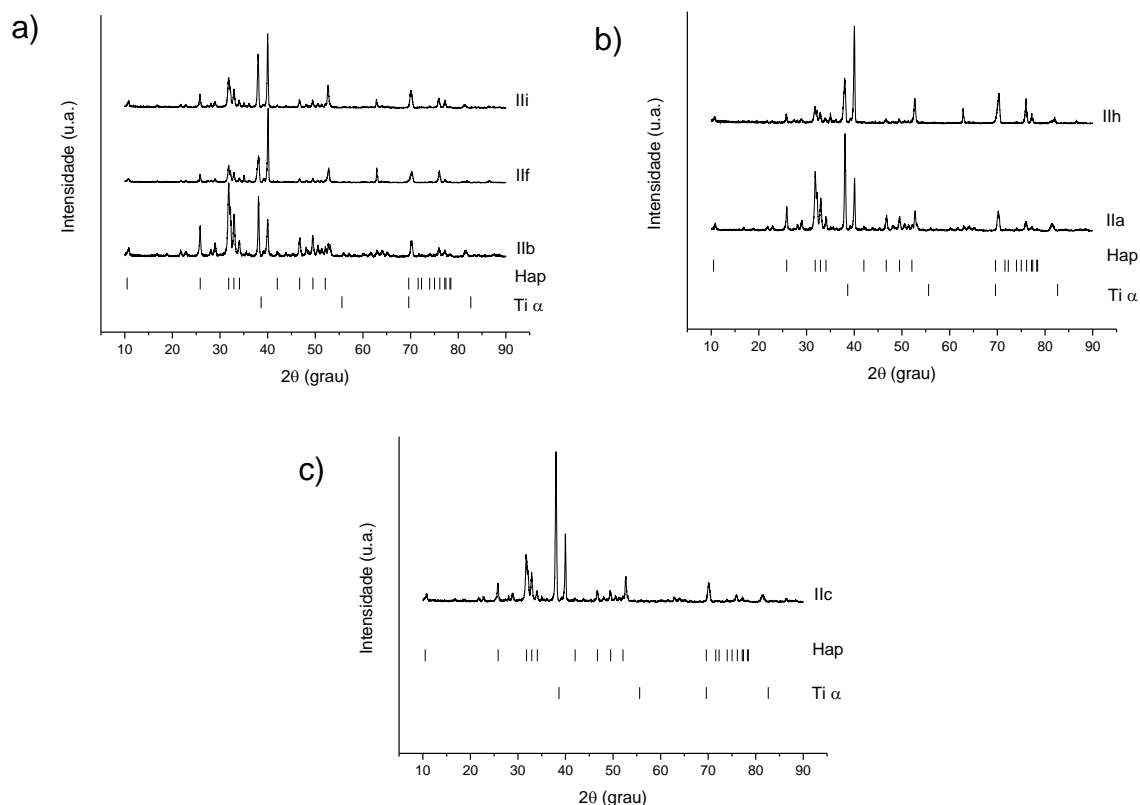


Figura 5 - Difrátogramas dos depósitos realizados a a) 80V, b) 60V e c) 40v

As microscopias eletrônicas de varredura dos depósitos sinterizados estão apresentadas na Figura 6. Observa-se que independentemente da diferença de potencial utilizada, todos os depósitos realizados por 120s (amostras IIb, IIa, IIc a 80V, 60V e 40V respectivamente) apresentaram trincas. Estas fissuras podem ocorrer durante a sinterização devido à densificação e também pelo estresse térmico que é gerado pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre o revestimento cerâmico e o substrato metálico, sendo que essas trincas são mais ocorrentes em revestimentos espessos<sup>10</sup>. Para valores de diferença de potencial mais alta e em tempos menores, há uma tendência em formação de trincas (amostras Ili e IIf), porém estas não estão completamente formadas. Para diferença

de potencial intermediária (60V) e tempo menor (40s), amostra IIh, observa-se um depósito homogêneo, contínuo e livre de trincas após a sinterização.

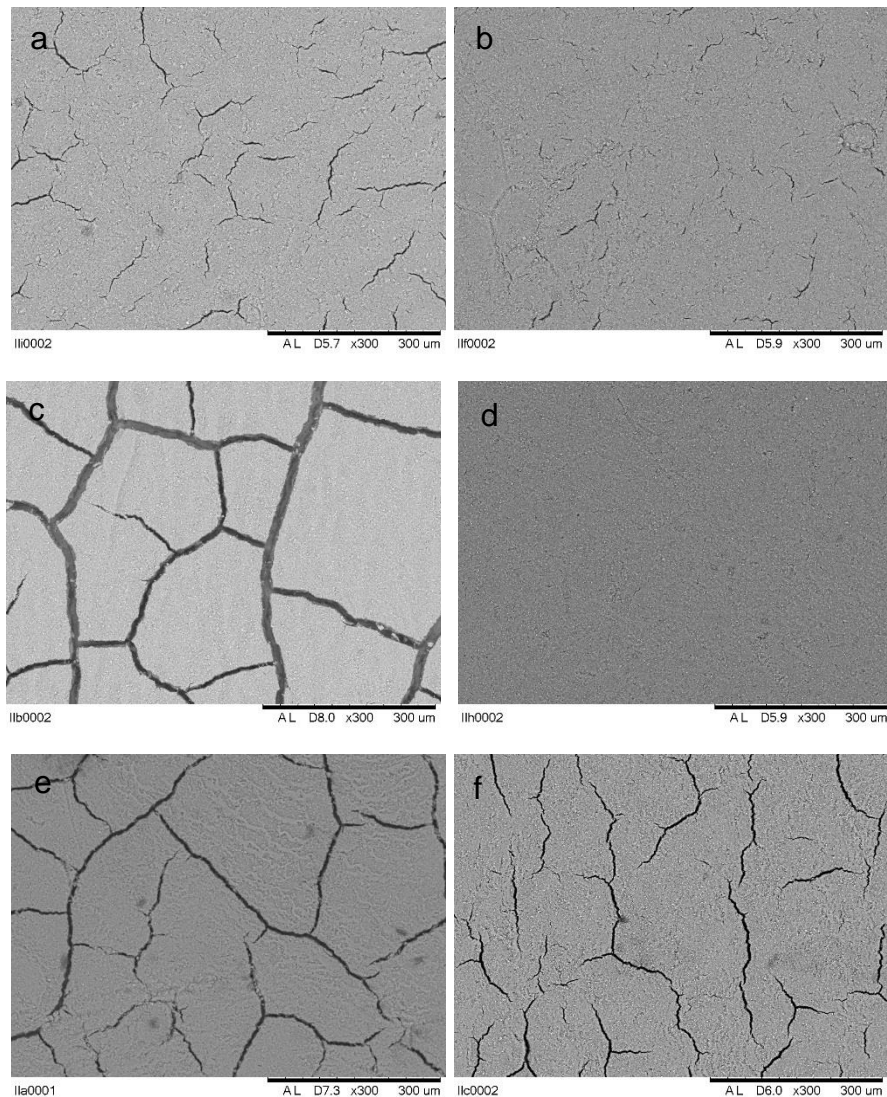


Figura 6 - MEV amostras a) IIi, b) IIl, c) IIb, d) IIh, e) IIa e f) IIc

## CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, foi possível concluir que a precipitação química é um bom método para obtenção de hidroxiapatita pura.

A EPD foi eficiente quando realizada a 60V por 40s, gerando depósitos homogêneos, contínuos e livres de trincas, isso devido a obtenção de revestimentos mais finos. O estresse térmico originado pela diferença do coeficiente de expansão entre o revestimento e o substrato pode ser um dos causadores de fissuras nos depósitos, sendo mais ocorrentes em revestimento mais espessos.

## REFERÊNCIAS

- 1 GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K., Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. Progress in materials science., v.54, p.397-425, 2009.
- 2 FARNOUSH, H.; MOHANDESI, J.A.; FATMEHSARI, D.H. Effect of Particle Size on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings: A Kinetic Study Based on a Statistical Analysis. International Journal of Applied Ceramic Technology., Theran, v. 10, n. 1, p.87-96, 2012.
- 3 HEYDECKE, G.; KOHAL, R, GLASER R. Optimal esthetics in single-tooth replacement with the Re-Implant system: a case report. Int J Prosthodont.; v. 12, n.1, p. 184-189, 1999.
- 4 COSTA, A.C.F.M.; LIMA, L.H.M.A.; CORDEIRO, V.V.; VIANA, K.M.S.; SOUSA, V.; LIRA, H.L. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. Revista eletrônica de materiais e processos.; v.4,n.1,p.29-38, 2009
- 5 RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. Revista. Dental Press Periodontia Implantol., v. 1, n. 3, p. 39-50, 2007.
- 6 FARROKHI-RAD, M.; SHAHRABI, T. Effect of suspension medium on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles and properties of obtained coatings. Ceramics International, Theran, v. 40, n. 2, p.3031-3039, mar. 2014.
- 7 BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress In Materials Science, Atlanta, v. 52, n. 1, p.1-61, jan. 2007.
- 8 XIAO, X.F.; LIU, R.F. Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings. Materials Letters, China, v. 60, n. 21-22, p.2627-2632, set. 2006.
- 9 GOUVEIA, D.S. Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som. 2008. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- 10 JAVIDI, M. et al. Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel. Materials Science And Engineering: C, [s.l.], v. 28, n. 8, p.1509-1515, dez. 2008

## **ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF HYDROXYAPATITE ON METALIC TITANIUM**

G. L. Xavier; F. R. O. Silva; C. F. Gugliotti; V. Ussui; N. B. Lima

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo - SP

gleicyxavier@usp.br

### **ABSTRACT**

*Titanium is commonly used in the manufacture of orthopedic and dental implants due to its high corrosion resistance and good mechanical properties. However because of its grey color, the implant becomes visible due to transparency of peri-implant tissues in patients with thin gingival biotype. In this work, hydroxyapatite obtained by chemical precipitation method (Hap-S) was coated on titanium substrate by electrophoretic deposition technique, to improve implant integration in the organism and change their color. Hap-S powders were characterized by XRD, FTIR and SEM. The EPD was performed in dental grade titanium substrate with 10x10mm in dimension, at 80V, 60V and 40V for 40s, 60s and 120s. After, the coatings were dried at room temperature and sintered at 800°C for 1h. The samples were characterized by XRD and SEM. Results showed that deposition is more effective for shorter times and intermediate voltage, yielding homogeneous and crack free deposits.*

*Keyword: Electrophoretic Deposition, Hydroxyapatite, Titanium.*