

DEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA SOBRE PASTILHA DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

**GIAN FRANCESCO DOS REIS PAGANOTTO¹; EVANDRO PIVA^{2A},
 RODRIGO CARVALHO^{2B}, RICARDO MARQUES^{2A}, VIVIANE COELHO
 DUARTE^{2A}; NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO³**

¹Universidade Federal de Pelotas – gianpaganotto@gmail.com

^{2A}Universidade Federal de Pelotas; ^{2B}Universidade do Paraná

³Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma gama de materiais quais são utilizados em fins biológicos, dentre eles existem os materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos. Diversas pesquisas são direcionadas a descoberta ou combinação destes materiais com a finalidade de obter-se uma melhor resposta a aplicação dos mesmos. A composição dos ossos humanos é basicamente cerâmica, sua combinação aos tecidos humanos apresenta ótima resposta a esforços mecânicos ^[1;3;4]. Com isso, grande parte de pesquisas em biomateriais esta relacionada em produzir materiais e métodos que possibilitem que os biomateriais possuam uma interação química com os tecidos (osteointegração)^[3]. Cerâmicas como a Hidroxiapatita, por exemplo, estão na composição do osso humano, e implantes feitos desta cerâmica são melhor recebidos pelos tecidos, pois os mesmos o veem como parte do corpo, porém uma das dificuldades relacionadas ao uso desta cerâmica é devido à sua fragilidade^[1;2]. Com isso, grande parte dos implantes utilizados na substituição óssea de zonas relacionadas a elevados esforços são metálicos, quais são biocompatíveis e bioinertes, existindo algumas exceções como Ti que cria um processo de osteointegração devido a uma camada passiva que forma-se na superfície levando a bioatividade (Ti metálico cria TiO₂ em sua superfície qual interage com o tecido no lugar implantado)^[2;3]. Na área da odontologia é muito utilizado pinos de implantes dentários feitos de titânio puro qual cria tal camada passiva que torna sua superfície bioativa, porém a osteointegração apresenta resultados mais eficazes na presença de matérias cerâmicos como a hidroxiapatita e por tal fator muitos estudos estão direcionados para a formação de camadas de hidroxiapatita na superfície dos biomateriais metálico ^[2,3,4]. Sendo assim o objetivo deste trabalho é a realização do recobrimento de pastilhas de titânio com hidroxiapatita para avaliação dos parâmetros de adesão visando posterior utilização do método para revestimentos de implantes dentários.

2. METODOLOGIA

A realização do processo, para o recobrimento da pastilha de titânio, pode ser simplificado como um processo de revestimento por formação de uma fina camada (filme fino) de hidroxiapatita, qual foi dividido em três etapas como descritas a seguir:

1° Etapa

Tratamento superficial

O tratamento superficial foi realizado com a finalidade de melhorar a interface entre o substrato de titânio e o filme fino de Hidroxiapatita, ou seja, possibilitar que a superfície da pastilha de titânio fosse revestida por uma camada da cerâmica de Hidroxiapatita. O tratamento procede inicialmente pelo desgaste da superfície utilizando uma lixa de SiC (carbeto de silício) grão 80, qual visa maior controle e distribuição da rugosidade, e posteriormente ataque químico utilizando ácido nítrico concentrado, neutralização em meio alcali e limpeza com água destilada .

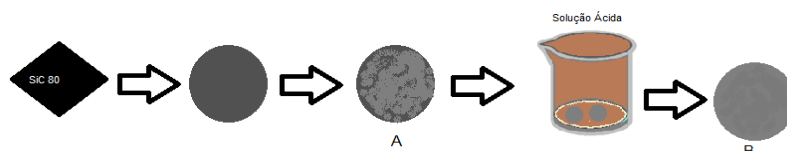


Figura 1- Esquema ilustrativo da preparação superficial da pastilha com lixa (A) e com ácido (B) para realização do revestimento.

Formação da solução sol-gel

Este procedimento visou à formação de uma solução qual será depositada na superfície da pastilha para formação do revestimento de cerâmica de hidroxiapatita. Para tal, foi realizada uma reação química utilizando o método sol-gel via precursor polimérico, obtendo uma solução qual apresenta viscosidade ideal para adesão na superfície do metal.

Na síntese foram utilizados os reagentes nitrato de cálcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, fosfato de amônio bibásico $[(NH_4)_2HPO_4]$ e ácido cítrico anidro $C_6H_8O_7$.

Preparação da solução

Em um bequer de 250 mL, contendo 20 mL de água destilada, verteu-se 10,5 g de ácido cítrico. Esta solução fora agitada em agitador magnético durante 10 minutos (até a solução tornar-se homogênea) com aquecimento de 80 °C. Na solução de ácido cítrico, adicionou-se 5,9213 g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ e 1,7309 g de $(NH_4)_2HPO_4$. Esta solução fora agitada por mais 15 minutos à 80 °C. Posteriormente a solução foi colocada em recipiente isolado do ambiente, por efeitos da umidade, para manuseio até o equipamento de imersão, para ser depositada na pastilha.

2° Etapa

Deposição da solução sobre pastilha de Titânio

O procedimento foi realizado em equipamento para revestimentos de filmes finos por imersão, DIP-COATING. Funciona com o princípio de imersão controlada, onde os parâmetros principais são a velocidade de imersão e emersão assim como o tempo imerso e repouso pós-processo que determinam a espessura do filme fino principalmente. Neste trabalho foi utilizada uma garra metálica de aço inox idealizada pelo grupo para fixar a pastilha por suas laterais, assim evitando o contato da haste do equipamento e imergindo toda superfície da pastilha.

Tabela 1 - Variáveis utilizadas no processo de recobrimento

Velocidade de imersão (mm/s)	Velocidade de emersão (mm/s)	Tempo imerso (s)	Tempo em repouso (min.)
10	10	10	10

3º Etapa

Tratamento térmico

Posteriormente a etapa de repouso a pastilha sofreu um pré-tratamento térmico de 450°C por 10 minutos. Este pré-tratamento visa acelerar o processo de transição da solução em gel (sol-gel) e posteriormente em sólido, e posteriormente foi utilizado um forno tipo mufla na qual a pastilha foi submetida a tratamento térmico de 800°C por 2 horas formando a camada de revestimento.

Caracterização das pastilhas

Após realização dos revestimentos as pastilhas foram caracterizadas quanto à morfologia da superfície e composição química, feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Shimadzu) e fluorescência por energia dispersiva (EDX 720 – Shimadzu). Foram analisadas as pastilhas recobertas, as pastilhas tratadas superficialmente e as pastilhas originais, para posteriores comparações e avaliação do revestimento. Para avaliar se o cerâmico formado como revestimento era o de interesse foi preparado quantidades isoladas do mesmo e feito análise por difração de raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas por microscopia evidenciam a diferença entre as superfícies das pastilhas devido ao tratamento de superfície e revestimento. As imagens na figura 2 demonstram a superfície inicial com rebarbas de usinagem (A), a superfície tratada e lixada com aspecto liso (B) e morfologia rugosa com particulados sobre a superfície revestida (C). Na figura 3 é possível avaliar as rugosidades da superfície das pastilhas usinada, lixada e revestida (A, B, C), assim como a incrustação da cerâmica sobre a superfície da pastilha.

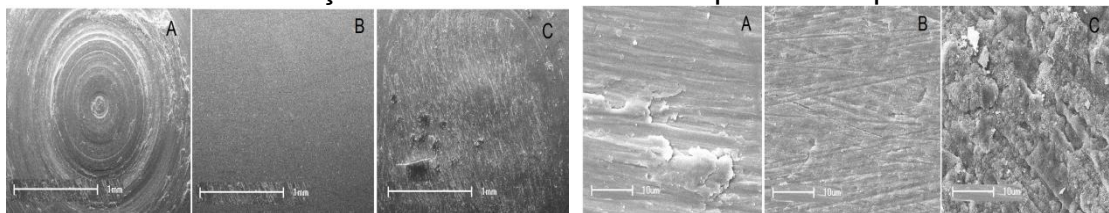


Figura 2 - Micrografias ampliadas 20X

Figura 3 - Micrografias com ampliação de 1000x

As análises químicas realizadas mostraram a presença da composição inorgânica da hidroxiapatita na pastilha de titânio e evidenciaram a pureza, em termos de composição, da pastilha de titânio. As porcentagens relativas a cálcio e fósforo evidenciam a presença da cerâmica, porém não representam a população onde os elementos encontram-se. Tal avaliação é feita com análise por difração de raios X.

Tabela 2 - composição das pastilhas original e revestidas.

Resultado Quantitativo			
Pastilha sem recobrimento		Pastilha com recobrimento	
Analito	Resultado	Analito	Resultado
Ti	99,826%	Ti	98,614%
Eu	0,174%	p	0,730%
-----	-----	Ca	0,656%

A figura 4 apresenta as pastilhas antes e depois do processo de revestimento, onde é observada a formação de uma superfície opaca e coloração branca, características correspondentes a hidroxiapatita.

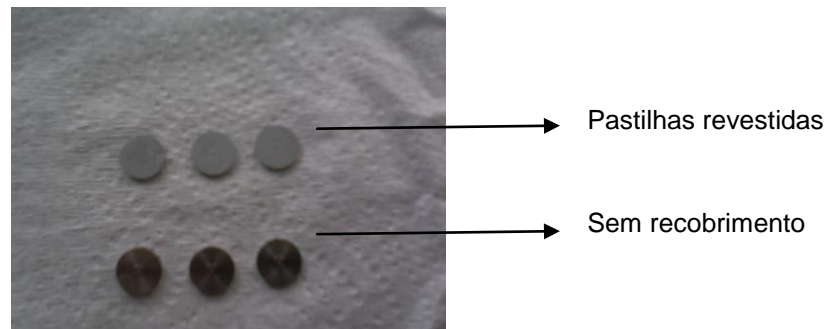


Figura 4 - Imagem das pastilhas antes e depois do revestimento.

4. CONCLUSÕES

Os procedimentos realizados mostraram-se eficaz para realização da deposição, uma vez que ocorreu a formação da camada de hidroxiapatita na superfície das pastilhas de titânio, qual foi comprovada pela análise química realizada e visualizada macro e microscopicamente. Existe a formação de TiO_2 como camada passiva, porém a mesma é fina e bem aderente, o que atribui a coloração esbranquiçada, após processo, a formação da camada de hidroxiapatita. Foi concluído que ocorreu a deposição de hidroxiapatita, entretanto faltam ainda avaliações sobre a espessura do revestimento, sua distribuição e adesão sobre substrato. Serão estudadas também as possíveis variações das variáveis de deposição por imersão, aprimorando a técnica para testes em outras ligas de titânio e possivelmente em outros metais da área de biomateriais, como aço inox 316. Os testes de toxicidade do material bem como sua resposta ao tecido vivo estão sendo realizados pelo grupo da área odontológica, onde a respostas apresentadas por eles também podem vir a influenciar nos dados de deposição. O resultado da análise de difração da hidroxiapatita que foi depositada será apresentado juntamente com a posterior apresentação do trabalho, pois tal análise esta em andamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AHMED, H.S.T.; JANKOWSKI, J.A. Strain rate sensitivity of hydroxyapatite coatings. **Thin Solid Films**, v.520, p.1516–1519, 2011.

[2] Da Silva, J.C.: **ESTUDO COMPARATIVO DE SUPERFÍCIES DE TITÂNIO UTILIZADAS EM IMPLANTES**. 2006. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de pós - graduação em Engenharia, área de concentração em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.

[3] HIMMLOVÁ, T.D.L.; JÉLINEK, M.; GRIVAS, C. Osseointegration of loaded dental implant with KrF laser hydroxylapatite films on Ti6Al4V alloy by minipigs. **Journal of Biomedical Optics**, v.6, n.2, p.239–243, 2001.

[4] CARRADÓ, A. Nano-Crystalline pulsed laser deposition hydroxyapatite thin films on Ti substrate for biomedical application. **journal coating technology research**, v.8, n.6, p. 749-755, 2011.