

DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE FOSFATOS DE CÁLCIO SOBRE TITÂNIO: INFLUÊNCIA DOS ÍONS Sr^{2+} e Mg^{2+}

M.B. Correia, ⁽¹⁾; J.P. Gualberto Júnior⁽¹⁾; M.C.S.S. Macedo⁽¹⁾; C. X.
Resende⁽¹⁾; E. A.Santos⁽¹⁾

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia de Materiais
Avenida Marechal Rondon s/n, Jardim Rosa Elze.
cristianexr@ufs.br

RESUMO

A incorporação dos íons Sr^{2+} e Mg^{2+} nas apatitas favorece o processo de mineralização do tecido ósseo, além de atuar na prevenção da osteoporose. Nesse trabalho, foi avaliado o efeito individual dos íons Sr^{2+} e Mg^{2+} no processo de deposição eletroquímica de fosfatos de cálcio sobre substratos metálico. A eletrodeposição foi realizada usando uma célula convencional de três eletrodos. As placas de titânio foram imersas no eletrólito contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e um potencial de -0,8 V foi aplicado. Os revestimentos foram caracterizados por MEV e DRX. Pela análise de DRX foi possível identificar a presença do fosfato octacálcico (OCP) na amostra controle. Entretanto, após a adição dos íons Mg^{2+} , o OCP tornou-se a fase secundária e a bruxita apresentou-se como fase majoritária. Por outro lado, a inserção do íon Sr^{2+} estabilizou a fase do OCP, mostrando que na presença desse íon essa fase torna-se termodinamicamente favorável.

Palavras-chave: fosfatos de cálcio, eletrodeposição, titânio, estrôncio, magnésio

INTRODUÇÃO

Biocerâmicas à base de fosfatos de cálcio podem ser encontradas tanto em calcificações patológicas (cárie dentária, pedra renal, dentre outras) quanto em calcificações normais (dente, osso, esmalte). Devido a sua biocompatibilidade e bioatividade, elas vêm sendo amplamente estudadas, principalmente, para reparar o tecido ósseo^{1, 2, 3}.

Os fosfatos de cálcio podem ser usados na forma de grânulos, blocos ou como revestimentos. Dentre os métodos usados na obtenção dos revestimentos se destacam o biomimético, *plasma spray* e a eletrodeposição⁴.
⁵. Os revestimentos de fosfatos de cálcio sobre superfícies de titânio e suas ligas têm a vantagem de combinar as excelentes propriedades desses últimos,

como resistência a corrosão e mecânica, com a capacidade dos fosfatos de ligar-se ao tecido ósseo, aumentando, assim, a vida útil do implante metálico⁶.

A incorporação dos íons estrôncio e magnésio na estrutura dos fosfatos de cálcio tem sido objeto de diversas pesquisas^{2, 7, 8}, pois acredita-se que eles apresentam atividade potencial para o tratamento da osteoporose. Recentemente, alguns estudos demonstraram que a incorporação do estrôncio na estrutura da hidroxiapatita (HA) favorece a formação do tecido ósseo, pelo estímulo das atividades dos osteoblastos à medida em que há inibição da atividade dos osteoclastos^{1, 9}.

Por serem considerados elementos importantes no processo de formação do tecido ósseo, este trabalho propôs-se estudar o efeito da adição dos íons estrôncio e magnésio na estabilidade do(s) fosfato(s) de cálcio depositado(s) por eletrodeposição sobre substratos metálicos. Adicionalmente, o efeito do potencial aplicado também foi avaliado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos substratos

Amostras de titânio, com diâmetro médio de 12 mm e espessura de 3 mm, foram lixadas até a lixa de grana 800. Em seguida as superfícies foram desengorduras em uma solução 50/50 etanol/água em ultrassom durante 5 minutos. Posteriormente, as amostras foram secas e armazenadas em dessecadores até o momento da realização dos ensaios.

Solução para eletrodeposição dos fosfatos de cálcio

O eletrólito usado para eletrodeposição dos fosfatos de cálcio foi preparado partindo de uma solução de nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,042mol/L) e uma solução de bifosfato de sódio NaH_2PO_4 (0,025mol/L). As soluções foram preparadas separadamente e no momento do ensaio utilizou-se uma mistura composta por 150 mL de cada solução.

Curva de polarização catódica- eletrodeposição de fosfatos

Após o preparo da superfície do titânio, o mesmo foi imerso no eletrólito para obtenção dos fosfatos de cálcio por eletrodeposição. Para isto, uma célula

convencional de três eletrodos foi utilizada, onde o eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado com eletrodo de referência, uma rede de platina foi usada com contra eletrodo e a amostra de titânio como eletrodo de trabalho. O equipamento usado para este ensaio foi um potenciostato/galvanostato Autolab 302N. A superfície do titânio foi polarizada até -2,5 V partindo do potencial de circuito aberto (PCA). A curva somente foi iniciada após a estabilização do PCA que levou cerca de 30 min. Durante todo o ensaio a solução foi constantemente agitada e o pH e temperatura cuidadosamente controlados, o pH da solução foi mantido a 4 e a temperatura em 70°C.

É importante ressaltar que a realização da curva de polarização do titânio partindo do PCA até -2,5 V teve como objetivo, identificar uma possível região onde revestimentos de melhor qualidade possam ser obtidos.

Obtenção dos revestimentos

Através da curva catódica obtida para o titânio, três valores de potencial foram selecionados para a obtenção do revestimento controle, os potenciais selecionados foram -2,0 V, -1,0 V e -0,8 V. Dentre esses, o potencial de -0,8 V foi escolhido para obtenção dos revestimentos incorporados com os íons Sr^{2+} e Mg^{2+} .

Assim, após 1h de eletrodeposição, 1 mL da solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,21 mol/L foi adicionado ao eletrólito e o potencial de -0,8 V foi aplicado por mais 1h. O mesmo procedimento foi adotado para obtenção do revestimento incorporado com Sr^{2+} , 1 mL da solução de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,21 mol/L foi adicionado.

Caracterização dos revestimentos

Após a eletrodeposição, as amostras foram lavadas com água destilada para retirar o excesso do eletrólito remanescente e, em seguida, secas a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram secas e mantidas em dessecador após as medidas de MEV e DRX. Os depósitos foram analisados por difratometria de raios-X num equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000. Os dados foram adquiridos usando um ângulo de incidência fixo de 3°, varredura em 2θ entre 4 e 40°, 30mA/40mV, 2°/min e passo 0,05°. O equipamento usado para o MEV foi Jeol Carry Scope 5700.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de polarização apresentada na Figura 1 foi obtida partindo do potencial de circuito aberto até -2,5 V. Utilizou-se esse procedimento para identificar a faixa de potencial na qual o revestimento cerâmico depositado sobre a superfície do titânio apresentava-se mais homogêneo e com melhor aderência.

Por meio dessa curva os valores de potenciais selecionados foram -2,0, -1,0 e -0,8 V. Esses valores correspondem a regiões de correntes mais baixas, onde a evolução de hidrogênio é menos acentuada, o que pode promover revestimentos menos porosos.

Com o objetivo de confirmar a qualidade dos depósitos e escolher aquele mais homogêneo e menos poroso, esses revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias referentes a cada potencial podem também ser observadas na Figura 1.

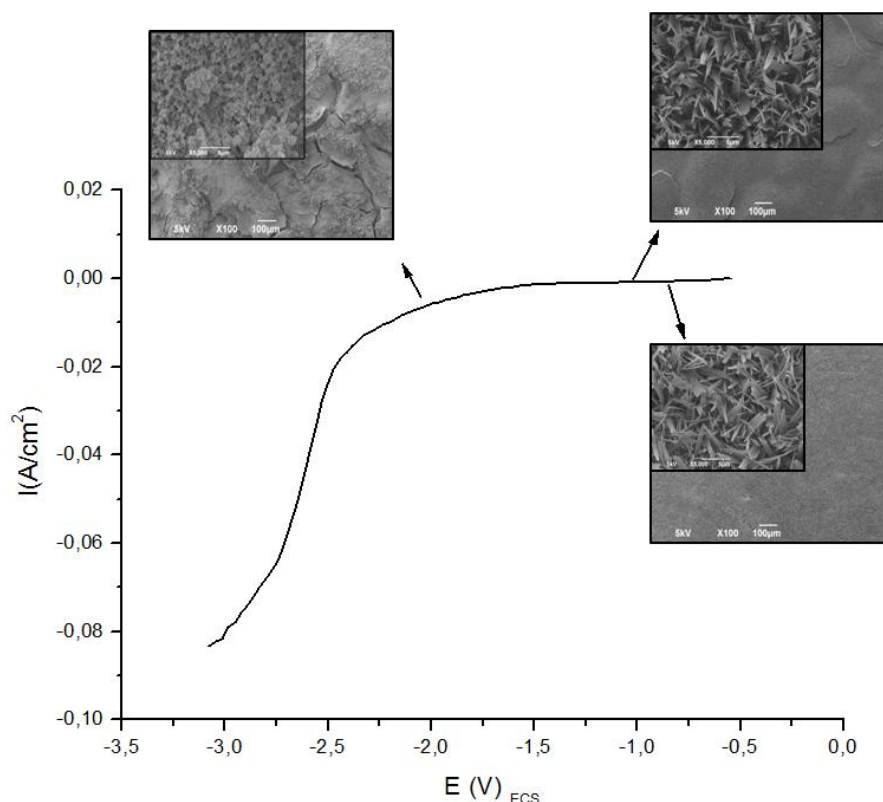


Figura 1 – Curva de polarização catódica do Ti e micrografias nos potenciais de -2,0 V; -1,0 V e -0,8 V.

Durante a eletrodeposição, uma corrente catódica passa através dos eletrodos imersos no eletrólito. Inicialmente, os íons OH^- são gerados sobre o substrato (catodo), devido a reação eletroquímica de redução da água¹⁰. Essa reação promove um aumento na produção do gás hidrogênio, o que, geralmente, compromete a aderência do revestimento¹¹. Tal fato é notado nas regiões da curva de polarização onde um aumento brusco de corrente pode ser observado até aproximadamente -2,0 V. Conforme destacado na Figura 1, quando o revestimento foi obtido nesse potencial, a morfologia apresentou-se bastante porosa, devido a intensa evolução do gás hidrogênio, e com aspecto pulverulento, sugerindo pouca aderência ao substrato, o que também pôde ser observado visualmente.

Por outro lado, os revestimentos obtidos no potencial de -1,0 e -0,8 V, cujo valor da densidade de corrente é constante, e, conseqüentemente, a evolução do gás hidrogênio é menos pronunciada, apresentaram morfologia similar, do tipo placa, no entanto, a homogeneidade desse último foi superior. Por esse motivo, o potencial de - 0,8 V foi selecionado para realização dos estudos posteriores.

No que se refere à análise de DRX desses revestimentos, Figura 2, pode-se afirmar que independente do potencial aplicado, todos eles apresentam picos característicos da hidroxiapatita.

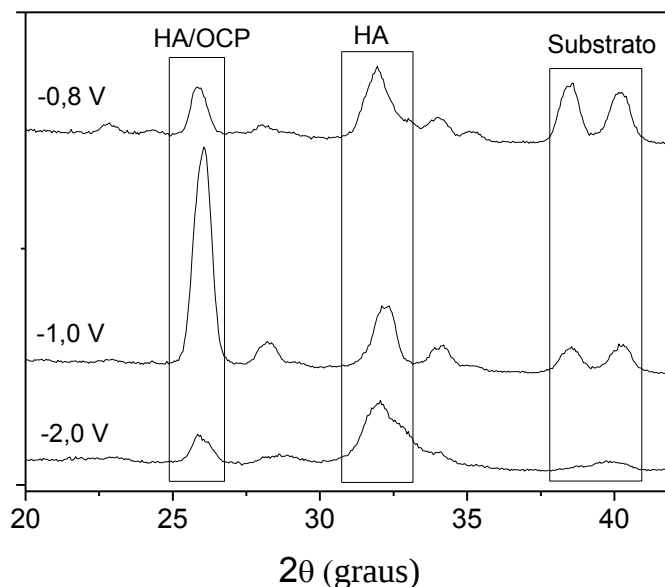


Figura 2 – Difratoograma de Raio-X do Ti revestido aplicando potenciais diferentes.

Contudo, para averiguar se outras fases de fosfatos estariam presentes, como OCP e DCPA, seria necessário realizar essa análise a partir de 4 graus.

As micrografias dos revestimentos obtidos no potencial de -0,8V na presença dos íons metálicos, Sr^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente, podem ser observadas na Figura 3.

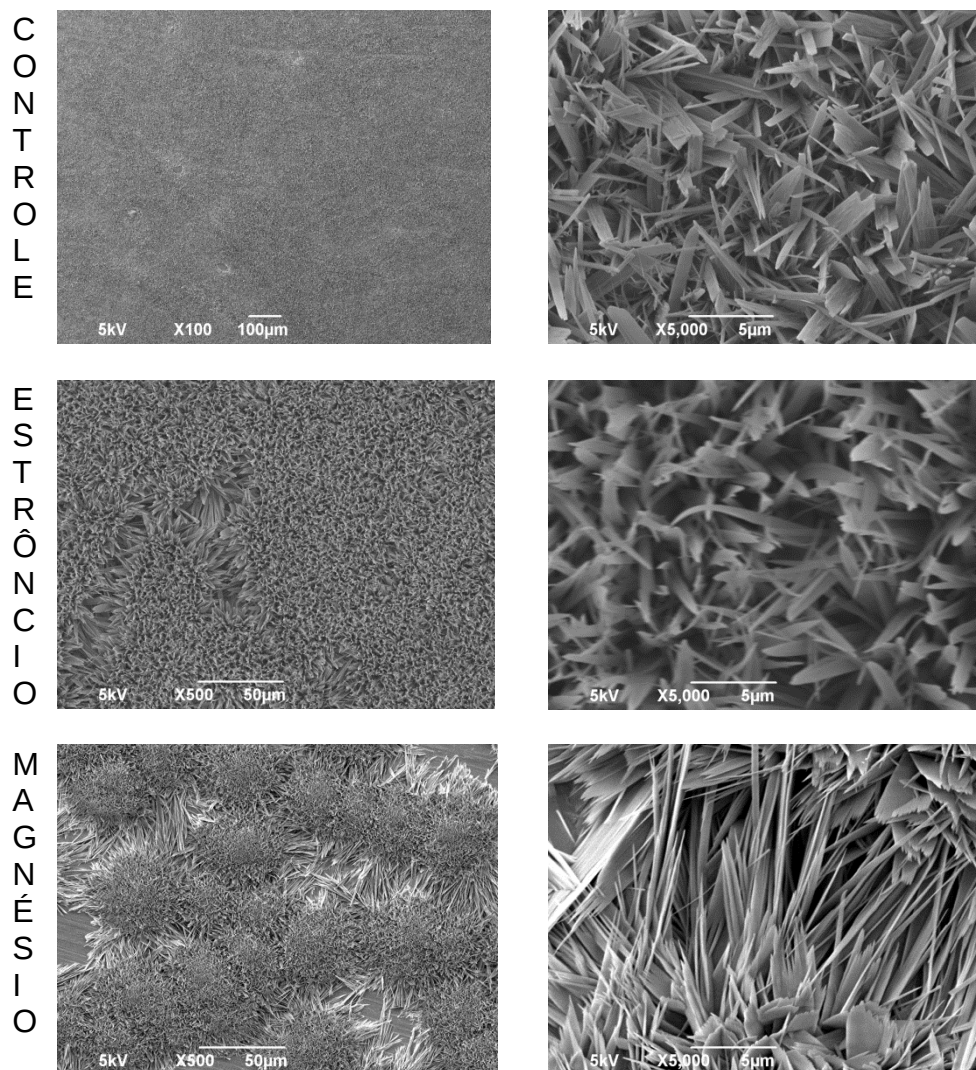


Figura 3 – Micrografias de MEV dos revestimentos obtidos aplicando potencial de -0,8 V: controle, estrôncio e magnésio.

A morfologia dos revestimentos estudados é do tipo placa, a qual pode ser atribuída tanto ao fosfato octacálcico (OCP) quanto a bruxita (DCPD)⁴, e independe da composição do eletrólito. A análise de DRX, Figura 4, confirma a presença dessas fases, por exemplo, na amostra controle há predominância do OCP, o que foi identificado pela presença do pico em torno de 4,7°. Ainda foi

possível identificar na região de 30-32° um halo amorfo característico da HA. Com a adição do estrôncio o OCP continuou como fase majoritária, contudo acredita-se que houve uma deposição maior de HA quando comparado ao controle. Isso foi suportado pelo aumento na intensidade do pico a 26°, que pode ser atribuído a ambas as fases, OCP e HA. Ao contrário do comportamento apresentado pelo estrôncio, a inserção dos íons magnésio provocou mudanças significativas na composição do revestimento e uma nova fase de fosfato foi formada. Esta foi identificada como bruxita, a qual apresenta o pico principal em 11°. Com o surgimento dessa fase houve uma redução pronunciada na intensidade do pico do OCP, conforme observado na Figura 4 abaixo.

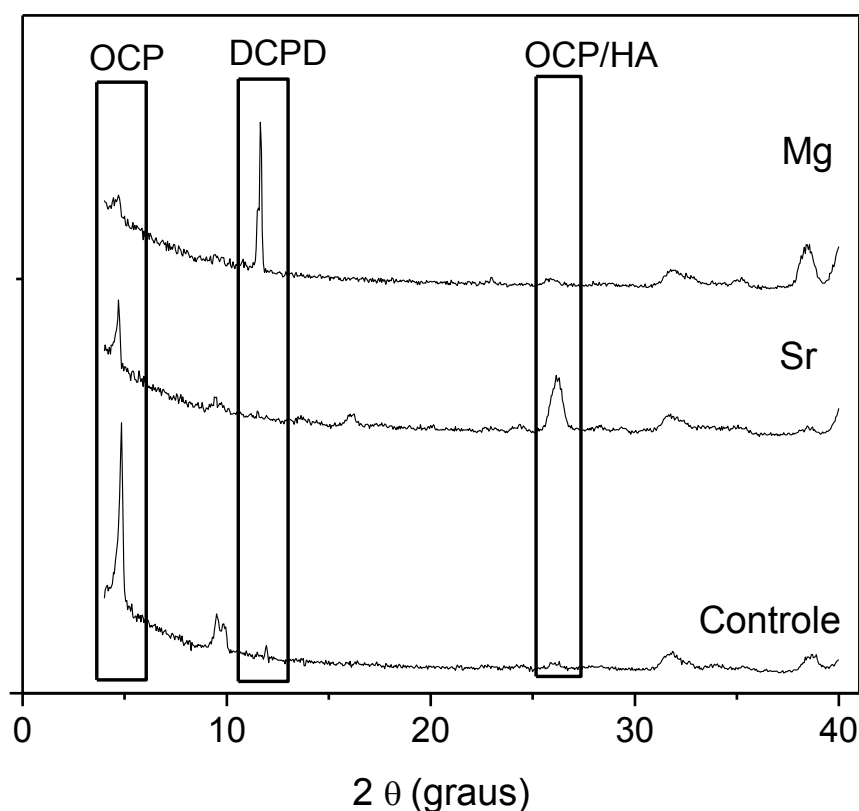


Figura 4 – Difratoograma de Raios-X do Ti revestido: controle, na presença do estrôncio e do magnésio, respectivamente.

A prevalência das fases de fosfatos de cálcio com razão Ca/P mais baixa, a exemplo do OCP e DCPD, em relação à hidroxiapatita, pode ser explicada pelo pH do eletrólito, que foi mantido em torno de 4. Adicionalmente, o potencial selecionado corresponde a região onde há uma redução na evolução de hidrogênio, o que também pode ter contribuído para uma possível redução do pH local. Por outro lado, na região de potencial em que a evolução de hidrogênio é elevada, há um aumento significativo do pH do eletrólito, o que favorece a deposição da hidroxiapatita¹². Dessa forma, pode-se inferir que o potencial aplicado afeta o pH nas proximidades do eletrodo de trabalho, titânio, e, conseqüentemente, o tipo de fosfato depositado¹⁰.

CONCLUSÕES

Revestimentos cerâmicos de fosfatos de cálcio foram obtidos através do método de eletrodeposição, que é considerado simples, rápido e de baixo custo. Através da curva de polarização catódica, foi possível selecionar o potencial mais adequado, -0,8 V, para obtenção dos revestimentos. Além disso, pôde-se observar, pela análise de DRX, que os íons estrôncio e magnésio favoreceram a formação do fosfato octacálcico e bruxita, respectivamente.

AGRADECIMENTOS:

As Agências de Fomentos: FAPITEC, CNPq e CAPES

REFERÊNCIAS

- [1] LI, Y.; LI, Q.; ZHU, S.; LUO, E.; LI, J.; FENG, G.; LIAO, Y. HU, J. The effect of strontium-substituted hydroxyapatite coating on implant fixation in ovariectomized rats; *Biomaterials*, v. 31, p. 9006-9014, 2010.
- [2] BRACCI, B.; TORRICELLI, P.; PANZAVOLTA, S.; BOANINI, E.; GIARDINO, R.; BIGI, A. Effect of Mg^{2+} , Sr^{2+} , and Mn^{2+} on the chemico-physical and in vitro biological properties of calcium phosphate biomimetic coatings, *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103, p. 1666–1674, 2009.

- [3] LEGEROS, R.Z.; Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates, Clinical Orthopedics and Related Research, n. 395, p. 81-98, 2002.
- [4] RESENDE, C.X.; DILLE, J.; PLATT, G.M.; BASTOS, I.N.; SOARES, G.A. Characterization of coating produced on titanium surface by a designed solution containing calcium and phosphate ions; Materials Chemistry and Physics, v. 109, p. 429-435, 2008.
- [5] DOS SANTOS, E. A.; MOLDOVAN, M.S.; JACOMINE, L.; MATEESCU, M.; WERCKMANN, J.; ANSELME, K.; MILLE, P.; PELLETIER, H. Oriented hydroxyapatite single crystals produced by the electrodeposition method; Materials Science and Engineering B, v. 169, p. 138–144, 2010.
- [6] POPA, M.V.; MORENO, J.M.C.; POPA, M.; VASILESCU, E.; DROP, P.; VASILESCU, C.; DROP, S. I. Electrochemical deposition of bioactive coatings on Ti and Ti–6Al–4V surfaces, Surface & Coatings Technology, v. 205, p. 4776–4783, 2011.
- [7] TAVARES, D.S.; RESENDE, C.X.; QUINTAN, M.P.; CASTRO, L.O.; GRANJEIRO, J.M.; SOARES, G.A. Incorporation of Strontium up to 5 Mol. (%) to Hydroxyapatite did not Affect its Cytocompatibility. Materials Research, v. 14, p. 456-460, 2011.
- [8] HANIFI, A.; FATHI, M.H.; SADEGHI, H.M.M. *et al.* Mg²⁺ substituted calcium phosphate nanoparticles synthesis for non viral gene delivery application. J Mater Sci: Mater Med, v.21, p. 2393–2401, 2010.
- [9] Marie, P.J., 2005. Strontium ranelate: a novel mode of action optimizing bone formation and resorption. Osteopor. Int., v. 16, p. 7–10.
- [10] DJOSIC, M.S.; PANIC, V.; STOJANOVIC, J.; MITRIC, M.; STANKOVIC, V.B.M. The effect of applied current density on the surface morphology of deposited calcium phosphate coatings on titanium. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 400, p. 36– 43, 2012.

[11] GOPI, D.; INDIRA, J.; KAVITHA, L. A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 15, p. 2859-2869, 2012.

[12] DREVET, R.; VELARD, F.; POTIRON, S.; MAQUIN, D.L.; BENHAYOUNE, H. In vitro dissolution and corrosion study of calcium phosphate coatings elaborated by pulsed electrodeposition current on Ti6Al4V substrate. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 22, p. 753–761, 2011.

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATE ON TITANIUM: INFLUENCE OF Sr^{2+} AND Mg^{2+} IONS

ABSTRACT

The incorporation of Sr^{2+} and Mg^{2+} ions into apatite favors the mineralization process of the bone, besides it to prevent the osteoporosis. In this work, it was evaluated the individual effect of Sr^{2+} and Mg^{2+} ions in the electrochemical deposition process of calcium phosphate on metallic substrate. The electrodeposition was performed using a conventional three- electrode cell. The titanium sheets were immersed in the electrolyte containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and a potential of -0.8 V was applied. The coatings were characterized by SEM and XRD. By XRD analysis was possible to identify octacalcium phosphate in the control sample. However, after the addition of Mg^{2+} ions the OCP becomes the secondary phase while the brushite showed as majoritary phase. On the other hand, the incorporation of Sr^{2+} ions stabilized the OCP phase.

Keywords: calcium phosphate, electrodeposition, titanium, strontium, magnesium