

# Determinación de la adhesión de hidroxiapatita sobre Ti cp utilizando impedancia electroquímica

**Heloisa A. Acciari, Luci C. de Oliveira Vercik,\* Márcio L. Santos, Antonio C. Guastaldi.**

\*Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química, CP 355, CEP 14800-900. Araraquara-SF-Brazil. Tel (55) (16) 2016600 r. 6873 Fax 2227932, luciverc@posgrad.iq.unesp.br

Recibido: 14 de mayo de 2003. Aceptado: 24 de marzo de 2004.

Palabras clave: hidroxiapatita, método biomimético, impedancia electroquímica, adhesión, Ti cp.  
Key words: hydroxyapatite, biomimetic method, electrochemical impedance, adhesion, cp Ti.

**RESUMEN.** La espectroscopia de impedancia electroquímica es una de las técnicas más modernas utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de una película cerámica y su adhesión a la superficie metálica. Este trabajo representa parte de un proyecto en ejecución en el que se propone evaluar la solubilidad de una película de hidroxiapatita (HA) depositada sobre la superficie pulida de Ti cp por el método biomimético, después de varios períodos de inmersión en un medio fisiológico con la composición siguiente (g/L): NaCl 8,74; NaHCO<sub>3</sub> 0,35; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,06; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,06. A través de la técnica de impedancia es posible determinar la cantidad de disolución que penetra en la película y, a partir de esto, estimar la solubilidad y el límite de saturación que conduce a la pérdida de adhesión mediante un gráfico que describe el perfil de las variaciones de la capacidad eléctrica en función del tiempo. Las mediciones de impedancia fueron realizadas a potenciales de circuito abierto después de varios períodos de inmersión, en el intervalo de 100 KHz a 10 mHz. Los diagramas de Bode muestran claramente que el recubrimiento provee una protección cada vez menos eficaz con el aumento del tiempo de exposición en disolución fisiológica. La máxima impedancia  $|z|$  obtenida, correspondiente a un período de 24 h en el que la protección fue más efectiva, permaneció alrededor de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 0,01 Hz. Los máximos observados para los ángulos de fase  $-\phi$  correspondientes a las componentes capacitivas que aparecen a bajas frecuencias de los espectros, oscilan alrededor de los  $-38^\circ$ , pudiendo ser descriptos por procesos heterogéneos controlados por la difusión en los poros, consistentemente con la naturaleza porosa del depósito de HA.

**ABSTRACT.** The electrochemical impedance spectroscopy is one of the most modern techniques used to characterize the electrical properties of a film and its adhesion to a metallic surface. This work represents part of a current project in which we propose to evaluate the solubility of a hydroxyapatite (HA) film, deposited on the polished surface of cp Ti by biomimetic method, after various periods of immersion in physiologic solution with the following composition (g/L): NaCl 8,74; NaHCO<sub>3</sub> 0,35; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,06; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,06. The impedance technique is used to determine the quantity of solution that penetrates into the pores of the film and, from of the graphic that describes the variations of the capacitance over a period of time, to estimate the solubility and the limit of the saturation that leads to a loss of adhesion. The impedance measurements were performed at open circuit potential after several immersion periods, in the range of the 100 kHz to 10 mHz. The Bode diagrams show clearly a less efficient film protection with the increase of time of exposure in physiologic solution. The maximum value of the impedance  $|z|$  obtained, corresponding to the period of the 24 h showing better effectiveness protection, remained around  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to 0.01 Hz. The highest values observed for the phase angles corresponding to a capacitive components that appear at low frequencies of the spectra, oscillate around  $38^\circ$ , which can be described by heterogeneous processes corresponding to a limited diffusion in pores, in agreement with the porous nature of the deposit of HA.

## INTRODUCCION

De todos los recubrimientos disponibles para implantes odontológicos metálicos, la hidroxiapatita (HA), uno de los tipos de fosfatos de calcio, es el más difundido desde el punto de vista comercial por la combinación de las excelentes propiedades de los metales, como bajo módulo de elasticidad, baja densidad, gran resistencia a la tensión y buena resistencia a la corrosión y la fatiga; con la afinidad biológica de la HA para interactuar con el hueso vivo, resultando en el aumento de la fijación del implante y rápida reparación del hueso.<sup>1</sup>

El motivo para la utilización de este recubrimiento como un pretratamiento de superficie, es la posibilidad de producir una superficie de área específica grande con la capacidad de interacción con los elementos presentes en el hueso en formación, con el propósito de promover la fijación del implante al hueso, que frecuentemente lleva a la oseointegración.<sup>2</sup>

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una de las técnicas más modernas utilizadas para caracterizar las propiedades eléctricas de una película cerámica y su adhesión a la superficie metálica.<sup>3,4</sup> Existen varios caminos para estudiar la eficiencia de esta cohesión, siendo la mayoría de ellos métodos mecánicos y por lo tanto, destructivos. La técnica de impedancia presenta la ventaja de relacionar datos del desempeño de los recubrimientos, que pueden ser obtenidos *in situ*, de modo no destructivo, llevando a un

entendimiento detallado de probables mecanismos de pérdida de adhesión en medios acuosos.

Diferentes tipos de recubrimientos podrán proporcionar distintos grados de protección y cohesión, que pueden ser afectados por la penetración de moléculas polares, como el agua, cuando se encuentran en un medio acuoso, llevando a la corrosión electroquímica y consecuentemente, a la pérdida de adhesión al sustrato metálico.<sup>4</sup>

En general, los sustratos cerámicos presentan baja conductividad iónica, hecho que evita el fenómeno de corrosión por el aislamiento de sitios catódicos y anódicos. Por lo tanto, la presencia de poros en la película, lleva a que los iones alcancen la superficie metálica a lo largo de ellos; este proceso lleva a la pérdida de adhesión. Al mismo tiempo, una capa de agua puede formarse en la interfaz metal/cerámica. La contribución de esta capa con su impureza iónica también puede conducir a un par de sitios catódico y anódico, afectando la protección de la película.<sup>4</sup>

El presente trabajo tuvo como objetivo investigar el efecto de una capa de HA, depositada por el proceso biomimético, en la liberación de iones de los sustratos metálicos de Ti cp en presencia y ausencia de un pre-tratamiento en la superficie de óxido de Ti depositado por el proceso plasma-spray. El comportamiento cinético de la disolución de un ion, sea del recubrimiento o del sustrato; en disoluciones fisiológicas artificiales en condiciones que simulan la agresividad de los fluidos del cuerpo humano, da indicios de la resistencia de la película al disolverse en la disolución utilizada para este estudio o de su protección al sustrato.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio fue utilizado Ti cp grado 2, tratado térmicamente a 700 °C por 30 min. Los depósitos de TiO<sub>2</sub> en el sustrato metálico fueron realizados en el equipo Plasma Spray Gun – Metco Perkin Elmer con una distancia de 10 cm de la antorcha. Los depósitos fueron sometidos a condiciones de trabajo descritas en la literatura,<sup>5</sup> empleando una corriente de 500 A y una tensión de 65 V, con un intervalo de velocidad de 1 a 2 Mach y una temperatura con variación de 2 200 a 8 300 °C.

Los recubrimientos apatita-metal fueron preparados sometiendo las muestras de Ti cp a un tratamiento químico de la superficie con el propósito de obtener una capa superfi-

cial conductora para la formación de apatita en medio fisiológico simulado (SBF) con pH y concentraciones iónicas (mmol · dm<sup>-3</sup>) próximas a las concentraciones del plasma sanguíneo:<sup>6</sup> pH = 7,40; Na<sup>+</sup> 213,0; K<sup>+</sup> 7,5; Ca<sup>2+</sup> 3,8; Mg<sup>2+</sup> 2,3; Cl<sup>-</sup> 223,0; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 6,3; HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1,5; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,75.

Las muestras de Ti cp y de Ti cp /TiO<sub>2</sub> fueron sometidas al tratamiento con NaOH 5 mol/L a 60 °C por 24 h con subsiguiente tratamiento térmico a 600 °C por 1 h. Antes del tratamiento en disolución de SBF, las muestras fueron inmersas en disolución de silicato sodio a concentración (mmol · dm<sup>-3</sup>): Na<sup>+</sup> 2,0; Cl<sup>-</sup> 1,0; SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 3,6; por 24 h a 37 °C, con el objetivo de obtener los grupos silanoles, nucleadores de la hidroxiapatita. Una vez finalizada esta etapa, las muestras fueron inmersas en SBF por 7 d a 37 °C. Después del recubrimiento, la cristalización de la HA se consiguió aplicando tratamiento térmico a 800 °C a velocidad controlada.

Los electrodos de trabajo fueron preparados a partir de las muestras con recubrimientos de HA para las medidas de corrosión en medio fisiológico simulado con la composición siguiente (g/L): NaCl 8,74; NaHCO<sub>3</sub> 0,35; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,06; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,06. Como electrodo auxiliar se utilizó un cilindro de grafito y como electrodo de referencia fue adoptado un electrodo de calomel saturado. Todas las disoluciones fueron preparadas usando reactivos de grado analítico y agua Milipore Milli-Q (resistividad > 18 MΩ).

Las mediciones de impedancia electroquímica fueron registradas en los potenciales de circuito abierto, obtenidos en el estado estacionario, de cada superficie modificada, variando los períodos de inmersión en disolución fisiológica artificial. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (25 ± 1) °C, utilizando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron, con aplicación de 10 mV rms de amplitud de perturbación, en el intervalo de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz; con cinco puntos por década de frecuencia, controlados por el paquete de programas Zplot.<sup>7</sup> Los ajustes de los espectros obtenidos fueron efectuados con Software Zview.<sup>8</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Ti cp

El titanio es uno de los metales más importantes para aplicaciones como implantes biomédicos debido a la elevada resistencia a la corro-

sión en muchos medios acuosos, provocada por una película pasiva que se forma espontáneamente sobre la superficie. Esta película presenta un espesor de aproximadamente 1 nm y consiste principalmente en dióxido de titanio amorfo con largos períodos de estabilidad en medios biológicos.<sup>9</sup> Cuando el titanio es expuesto a la disolución fisiológica, los espectros de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidos (Fig. 1), exhiben un comportamiento típico de una película de óxido pasivo sobre titanio, o sea, una respuesta capacitiva que presenta un ángulo de fase próximo de -90° sobre un amplio intervalo de frecuencias.<sup>10</sup>

El circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste del espectro obtenido consta de una resistencia y un elemento de fase constante (CPE). Este circuito está basado en un modelo usado por Pan *et al.* para simular datos de corrosión de titanio y sus aleaciones en disolución salina.<sup>10</sup> De acuerdo con este modelo, la superficie metálica está cubierta por dos capas en las que, bajo ciertas condiciones, el titanio posee una capa interna densa y otra porosa externa.

Usando esta aproximación,  $R_{\Omega}$  corresponde a la resistencia óhmica,  $R_p$  e  $C_{DL}$  a la resistencia y capacidad de la doble capa y CPE a una capacidad debida a una superficie cubierta con óxidos.

La impedancia de un elemento de fase constante está definida como:

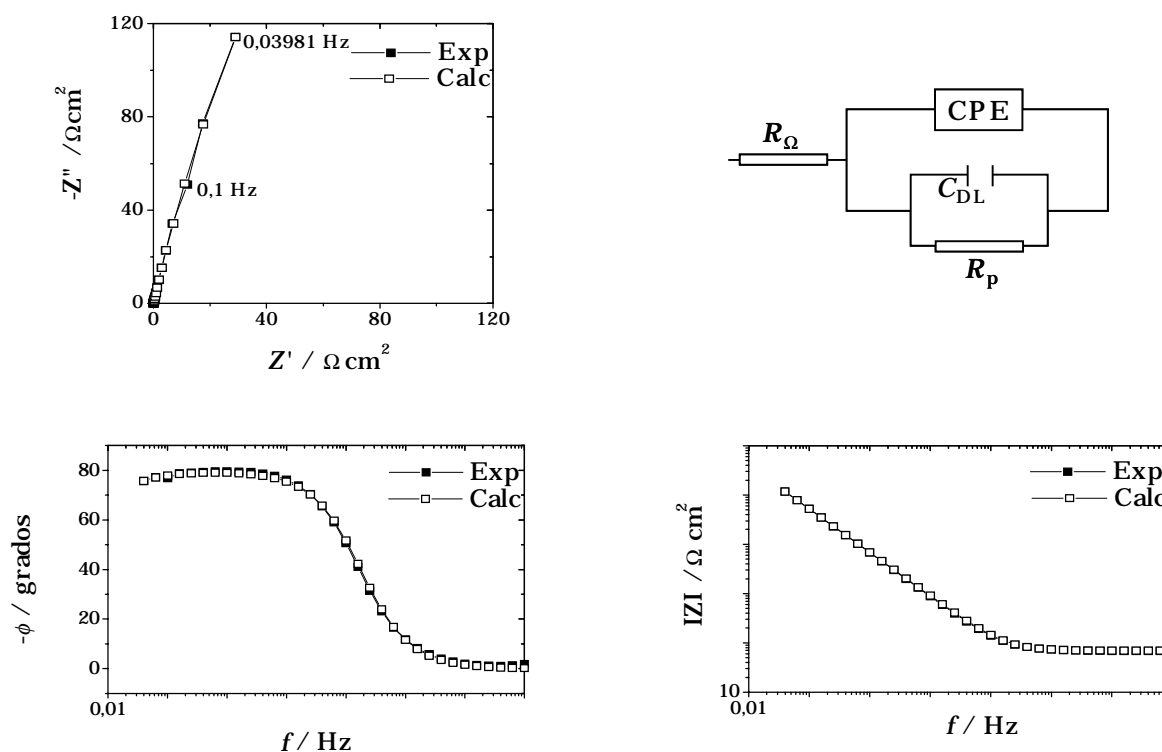
$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^{\alpha}]^{-1} \quad (1)$$

donde  $-1 \leq \alpha \leq 1$  con el valor de  $\alpha$  relacionado a la distribución de corriente no uniforme debido a la rugosidad superficial o heterogeneidad.<sup>11</sup> En este caso,  $\alpha \approx 0,75$  lo que muestra que CPE contiene alguna dispersión en frecuencia.

### Ti cp/HA e Ti cp/TiO<sub>2</sub>/HA

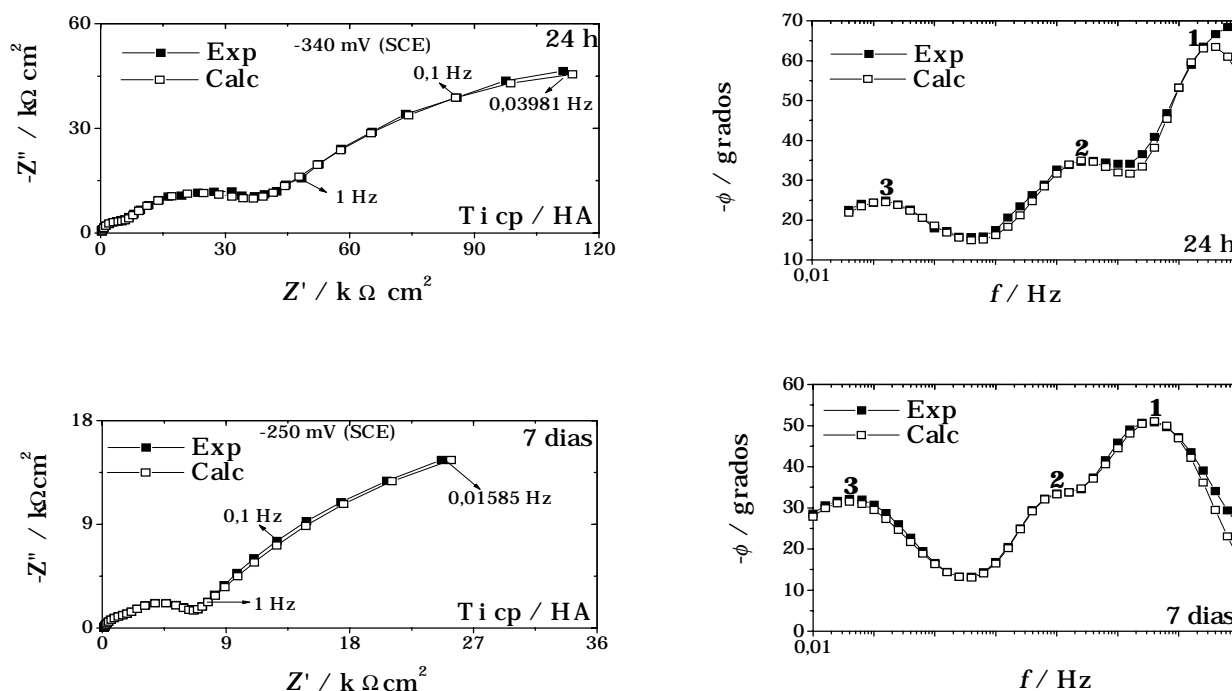
Se estudió el comportamiento a bajas frecuencias de los espectros de impedancia correspondientes a Ti cp/HA y Ti cp/TiO<sub>2</sub>/HA (Figuras 2 y 3). Los circuitos equivalentes estuvieron constituidos por tres componentes capacitivas, las cuales fueron ajustadas de acuerdo con el modelo de tres combinaciones RC en paralelo.

Los valores máximos observados para los ángulos de fase,  $-\phi$ , correspondientes a las dos componentes capacitivas que aparecen a bajas frecuencias, oscilan entre 25 y 38° para Ti cp/HA/disolución; estos valores no



**Fig. 1.** Espectros de impedancia obtenidos para Ti cp, con el correspondiente circuito eléctrico equivalente, después de 48 h de inmersión en disolución fisiológica artificial: formatos del plano complejo y de Bode.

Los resultados de los ajustes son:  $CPE = 11 \text{ nF} \cdot \text{cm}^2$ ;  $C_{DL} = 23 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ;  $R_p = 1,9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .



**Fig. 2.** Espectros de impedancia obtenidos para Ti cp/HA después de 24 h y 7 d de inmersión en disolución fisiológica artificial: plano complejo y Bode  $[-\phi(f)]$ .

pueden ser descritos por una cinética de difusión libre de las especies en disolución debido a que un ángulo de fase de  $45^\circ$  sería el valor normal en tales condiciones.<sup>12</sup> Desde un punto de vista general, si los procesos heterogéneos corresponden a una cinética limitada por la difusión

en el poro, la impedancia será, en teoría, una línea recta con una pendiente<sup>12</sup> de  $45^\circ : 2 = 22,5^\circ$ ; resultado observado solamente en ausencia de la capa intermedia de  $\text{TiO}_2$ , o sea para Ti cp/HA.

La tabla 1 ilustra que la resistencia de la película de HA,  $R_{p3}$ , en los

dos tipos de sustratos modificados, disminuye con el aumento del período de inmersión de 24 h para 7 d. Al mismo tiempo,  $CPE_3$  aumenta, dando indicios de que los poros de HA están llenos con disolución.

Los valores de  $\alpha_3$  oscilan alrededor de 0,6. Mientras tanto, fue difícil

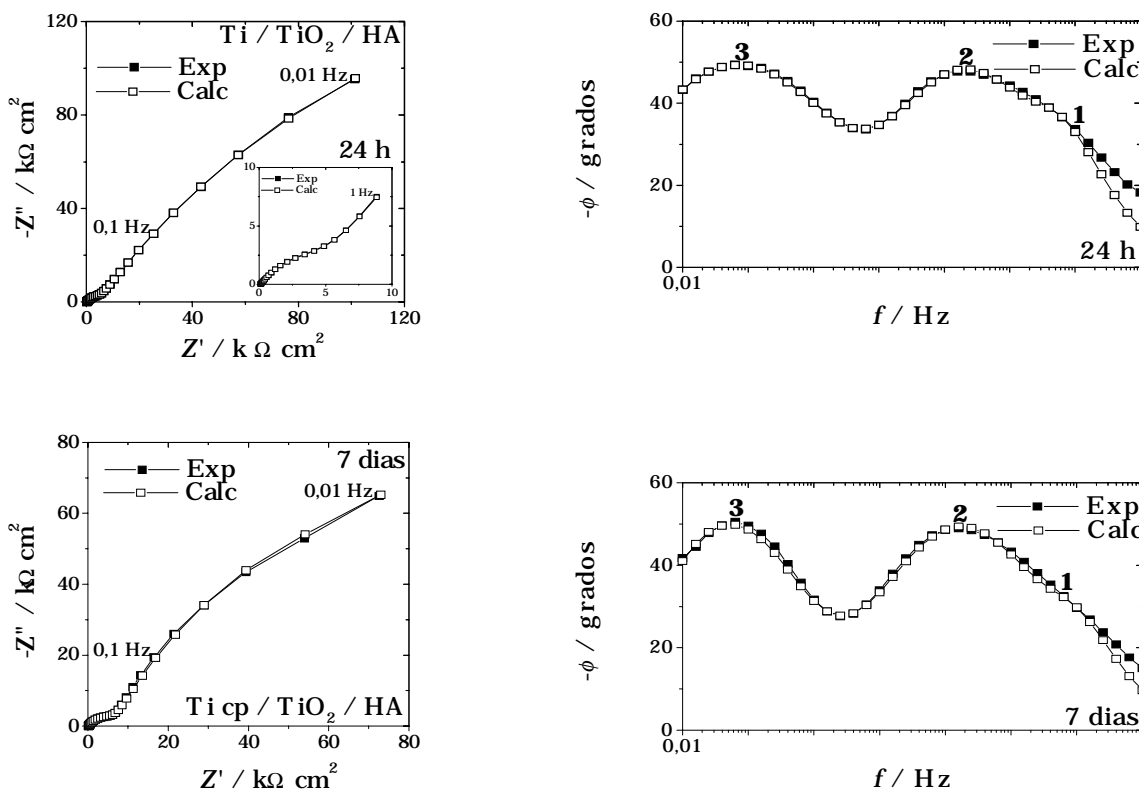


Fig. 3. Espectros de impedancia obtenidos para Ti cp/TiO<sub>2</sub>/HA después de 24 h y 7 d de inmersión en solución fisiológica artificial: plano complejo y de Bode [-φ (f)].

Tabla 1. Resultados de los ajustes de los espectros de impedancia obtenidos para Ti cp/HA e Ti cp/TiO<sub>2</sub>/HA después 24 h y 7 d en disolución fisiológica artificial.

	$R_{\Omega}$ ( $\Omega \cdot \text{m}^{-2}$ )	$R_{p1}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_1$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\alpha_1$	$R_{p2}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_2$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\alpha_2$	$R_{p3}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\text{CPE}_3$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\alpha_3$	Tiempo
Ti/HA	206,5	4,5 k	7,2 n	0,97	31	45	0,72	180	16 $\mu$	0,60	24 h
	108,4	1,9 k	0,7 $\mu$	0,79	4,1	2,1	0,89	67	0,12 m	0,60	7 d
Ti/TiO <sub>2</sub> /HA	95,0	87	1,2 $\mu$	0,92	4,4	7,3	0,71	498	36 $\mu$	0,64	24 h
	92,4	70	1,3 $\mu$	0,88	6,2	7,7	0,70	224	61 $\mu$	0,73	7 d

decidir sobre la inserción de un elemento de Warburg, debido a que este efecto difusional es notable solamente a frecuencias menores a 0,1 Hz.<sup>13</sup>

Los datos colectados a bajas frecuencias usando EIS muestran una considerable sensibilidad y variaciones del módulo de la impedancia debido a la entrada de agua en los recubrimientos (Fig. 4).

La protección es más eficaz a la liberación de iones del sustrato en presencia de una capa intermedia de TiO<sub>2</sub>, con el máximo valor del módulo de impedancia. En ausencia de un pretratamiento, la impedancia disminuye con el aumento del período de inmersión en disolución fisiológica, como consecuencia de la pérdida de adhesión de HA al sustrato metálico.

**Variación del espesor del recubrimiento con la inmersión continua**

A partir de la conocida expresión para la capacidad de un capacitor de placas planas paralelas, C, es posible estimar el espesor de la capa pasiva, según la expresión:

$$D = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{C} \quad (2)$$

donde:

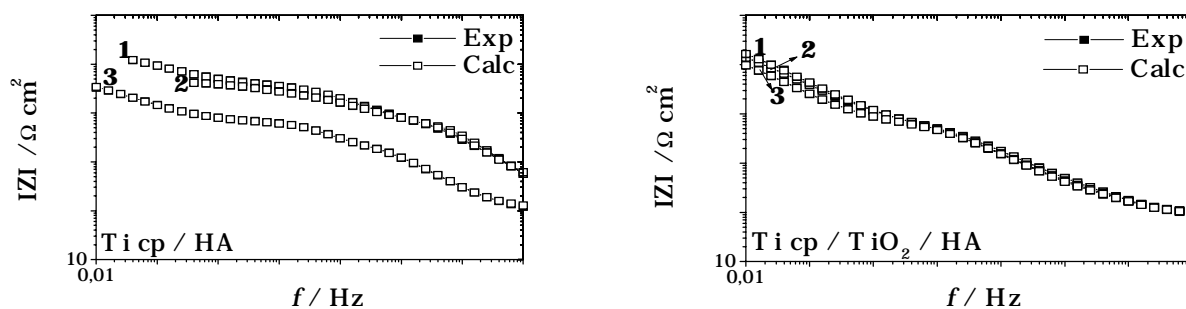
- $\epsilon$  constante dieléctrica de la película.
- $\epsilon_0$  constante dieléctrica del vacío.
- D espesor del dieléctrico.
- A área superficial.

Las constantes dieléctricas de estos recubrimientos son generalmente pequeñas. Por lo tanto, la absorción de una cantidad pequeña de agua puede alterar significativamente la capacidad de la película.

Vale observar que el aumento de los valores de CPE<sub>3</sub> como función del tiempo de inmersión [que equivale a la capacidad de la ecuación (2)] es consistente con una disminución del espesor del recubrimiento. La magnitud de este elemento, que representa la capa porosa más externa, se altera con la inmersión continua.

**CONCLUSIONES**

Se utilizó la espectroscopia de impedancia electroquímica para caracterizar el comportamiento de recubrimientos de HA con relación a su adhesión a sustratos metálicos, por inmersión continua en disolución fisiológica artificial. La protección es más efectiva a la liberación de iones del sustrato en presencia de una capa intermedia de TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 4.** Diferencias en las propiedades eléctricas entre las superficies modificadas y con depósitos de HA después de la inmersión en disolución fisiológica artificial presentadas por los diagramas de Bode: 1) 24 h; 2) 48 h; 3) 7 d.

## BIBLIOGRAFIA

- Luo Z.S., Cui F.Z.; Feng Q.L., Li H., Zhu X.D., Spector M. *In vitro* and *in vivo* evaluation of degradability of hydroxyapatite coatings synthesized by ion beam-assisted deposition. **Surface and Coatings Technology**, **131**, 192-195, 2000.
- Van Noort R. Review – Titanium: the implant material of today. **Journal of Material Science**, **22**, 3801-3811, 1987.
- Chen Y., Hong T., Gopal M., Jepson W.P. EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions. **Corrosion Science**, **42**, 979-990, 2000.
- Hinton A.J. Determination of coating adhesion using electrochemical impedance spectroscopy. Solartron, Materials Test, Farnborough, Hampshire, UK. Materials Test Products, version 1.7.3, 2001.
- Herman H. Plasma spray coatings, *Cientific American*, 78-83, 1998.
- Kokubo T., Kim H.-M., Miyaji F., Takadama H., Miyazaky T. Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process. **Composites: Part A**, **30**, 405-409, 1999.
- Zplot, Version 1.2: electrochemical impedance software. Charlottesville: Scribner Associates, Operating Manual, 1995.
- Zview, Version 1.2: impedance/gain phase. Graphing and analysis software. Charlottesville: Scribner Associates, Operating Manual, 1995.
- Milosev I., Metikos-Hukovic M., Strehblow H.-H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. **Biomaterials**, **21**, 2103-2113, 2000.
- Pan J., Thierry D., Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. **Electrochimica Acta**, **41**, 1143-1153, 1996.
- Antano-Lopez R., Keddad M., Takenouti H. A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: frequency response of the double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, **46**, 3611-3617, 2001.
- Gabrielli C. Technical Report Number 004/83, 2: 119p. Solartron Instruments, 1984.
- Prins-Jansen J.A., Plevier G.A.J.M., Hemmes K., Wit J.H.W. An ac-impedance study of dense and porous electrodes in molten-carbonate fuel cells. **Electrochimica Acta**, **41**, 1323-1329, 1996.