

Sinteza i karakterizacija sinterovanih hidroksiapatit/lignin prevlaka na titanu

Rade D. Surudžić, Sanja G. Eraković, Vesna B. Mišković-Stanković

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Sinteza biokeramičkih prevlaka hidroksiapatit/lignin (HAP/Lig) na titanu vršena je elektroforetskim taloženjem iz etanolske suspenzije. Uniformne i kompaktne HAP/Lig prevlake dobijene su pri konstantnom naponu od 60 V tokom 45 s. Nakon sinteze prevlake su sinterovane na 900 °C u atmosferi argona. Koroziona stabilnost dobijenih sinterovanih HAP/Lig prevlaka ispitivana je u simuliranoj telesnoj tečnosti (SBF) na 37 °C metodom potencijal–vreme i spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Ispitivanja su pokazala da sinterovane HAP/Lig prevlake pokazuju dobru korozionu stabilnost u ispitivanom rastvoru.

Ključne reči: hidroksiapatit, lignin, biokeramičke prevlake, elektroforetsko taloženje, spektroskopija elektrohemijske impedancije.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) pripada materijalima interdisciplinarnog značaja i proučava se u medicini, stomatologiji, tehnologiji, hemiji, hemiji životne sredine i u drugim naukama. Sa stanovišta medicine i stomatologije hidroksiapatit je biomaterijal, tačnije vrsta biokeramičkog materijala koji se koristi za obnavljanje obolelih ili oštećenih delova muskulaturno-skeletnog sistema [1]. Porozni HAP je veoma važan materijal za implante, jer je potvrđeno da njegova struktura omogućava rast kosti unutar pora implanta, bolju biointegraciju i mehaničku stabilnost implanta u kostima [2].

Hidroksiapatit se, usled relativno loših mehaničkih svojstava, uglavnom koristi u formi prevlaka ili kompozita [3]. Za razliku od HAP, titan i titanske legure su se dokazale kao materijali pogodni za implante, zbog svoje dobre nosivosti. Na polju medicine vrlo često su korišćeni zbog svoje čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na udar i na koroziju [4,5]. Odbacivanje implanata se može izbeći nanošenjem biokompatibilnih prevlaka na površini titana. Prevlake hidroksiapatita koriste se za oblaganje metalnih implanata, jer poboljšavaju biološku funkciju implanta tako što kombinuju mehaničke osobine metala sa bioaktivnom prirodom prevlake [6,7]. Zbog sličnosti sa koštanim tkivom imaju mogućnosti da formiraju direktne hemijske veze sa okolnim tkivom nakon implantacije [8]. HAP, osim što se čvrsto vezuje za koštanu strukturu, istovremeno pospešuje formiranje novog koštanog tkiva na svojoj površini. Stoga, nanošenje HAP prevlaka na metalni supstrat obezbeđuje potrebnu bioaktivnost i biokompatibilnost implanta [9].

Preписка: V.B. Mišković-Stanković, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: vesna@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 19. septembar, 2011.

Rad prihvaćen: 23. oktobar, 2011.

NAUČNI RAD

UDK 666.32/.36:547.992:543.545.2

Hem. Ind. 66 (2) 187–192 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110919086S

Kako je hidroksiapatit vrlo krt i pokazuje značajno skupljanje tokom sinterovanja, postoje tendencije za razvojem kompozitnih HAP prevlaka. Lignin, kao najzastupljeniji obnovljivi prirodni polimer na svetu, proučava se s ciljem primene u biomedicini [10]. Lignin i derivati imaju odgovarajuću hemijsku strukturu za upotrebu u prevlakama i kompozitima jer imaju male čestice, hidrofobni su i imaju sposobnost formiranja stabilne smeše. Poslednjih godina značajni uspesi su postignuti u proučavanju kompatibilnosti i strukturnih osobina materijala baziranih na ligninu [11] jer lignin povećava adheziju i termičku stabilnost prevlaka hidroksiapatita.

Elektroforetsko taloženje je često korišćena tehnika za dobijanje organskih i neorganskih prevlaka i tankih filmova [12–19]. Za nanošenje bioaktivnih prevlaka na medicinske implante dominantno se koristi kataforetsko taloženje, jer se izbegava nekontrolisana oksidacija supstrata. Primenom ove metode mogu se dobiti prevlake različite debljine (1–100 μm) [20]. Debljina i morfologija prevlake može se kontrolisati regulisanjem parametara taloženja, tj. napona i vremena taloženja.

Cilj rada je dobijanje HAP/Lig prevlaka na titanu postupkom elektroforetskog taloženja, sinterovanje dobijenih biokeramičkih HAP/Lig prevlaka i ispitivanje korozione stabilnosti dobijenih HAP/Lig prevlaka u simuliranoj telesnoj tečnosti (SBF).

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektroforetsko taloženje HAP/Lig biokeramičkih prevlaka

Pločice titana (45 mm×15 mm×0,89 mm, Aldrich, čistoće 99,7%) korišćene su kao supstrat za taloženje HAP/Lig prevlaka. Površina titana je tretirana poliranjem sa grubim (800) i finim (1200) brusnim papirom, nakon čega je mokro ispolirana sa 0,3 μm aluminom. Nakon poliranja, pločice titana su odmašćene u ace-

tonu i etanolu u ultrazvučnom kupatilu tokom 15 min i držane u etanolu do početka eksperimenta da bi se sprečila spontana oksidacija površine titana na vazduhu.

Za dobijanje kompozitnih prevlaka korišćen je nanočestični HAP prah za pripremu suspenzije, dobijen modifikovanom precipitacionom metodom [21]. Za kataforetsko taloženje HAP/Lig prevlaka etanolska suspenzija je dobijena dodavanjem 1,0 g HAP praha i 0,01 g Lig praha u 100 ml apsolutno čistog etanola. Suspenzija je mešana 2 h na magnetnoj mešalici, a potom tretirana 30 min u ultrazvučnom kupatilu, radi postizanja homogenizacije i stabilnosti. Dodavanjem 15 μ l koncentrovane hlorovodonične kiseline pH vrednost suspenzije je podešana na 2.

Elektroforetsko taloženje izvedeno je u ćeliji sa Ti pločicom kao radnom elektrodom i dve Pt pločice kao pomoćne elektrode, postavljene paralelno na rastojanju od 1,5 cm u odnosu na radnu elektrodu, uz konstantno mešanje magnetnom mešalicom. Kao izvor konstantnog napona korišćen je *Electrophoresis supply* (Iskra MA2008). Pre početka taloženja suspenzije su tretirane 30 min u ultrazvučnom kupatilu, radi homogenizacije suspenzije HAP/Lig nanočestica. HAP/Lig prevlake su taložene na titanu pri konstantnom naponu od 60 V i vremenu od 45 s.

Dobijene HAP/Lig prevlake su osušene na vazduhu, na sobnoj temperaturi. Sve prevlake su sinterovane su na 900 °C, što je značajno niže od uobičajenih temperatura sinterovanja sretanih u literaturi, koje dosežu i do 1300 °C [22], u atmosferi argona tokom 30 min, brzinom zagrevanja od 16 °C/min. Pre sinterovanja prevlake su držane na 200 °C u atmosferi argona tokom 45 min radi deoksidacije površine.

Karakterizacija HAP/Lig biokeramičkih prevlaka

Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Za merenje elektrohemijskih karakteristika sinterovanih HAP/Lig prevlaka kao i termički tretiranog titana korišćen je Reference 600™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (proizvođač Gamry Instruments, Inc., SAD). Kao radna elektroda korišćena je titanska pločica, odnosno titanska pločica sa HAP/Lig prevlakom, kao kontra elektroda platinska mrežica, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda. Opseg frekvencija pri merenju je bio 0,01 Hz–100 kHz sa amplitudom naizmeničnog napona od ± 5 mV. Za fitovanje impedansnih dijagrama korišćen je program Gamry Echem Analyst.

Metoda potencijal otvorenog kola–vreme

Određivanje zavisnosti potencijala otvorenog kola sinterovane HAP/Lig prevlake kao i termički tretiranog titana od vremena delovanja simulirane telesne tečnosti vršeno je korišćenjem Reference 600™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (proizvođač Gamry Instruments, Inc.), sa greškom merenja od ± 1 mV. Kao radna elek-

troda korišćena je titanska pločica, odnosno titanska pločica sa HAP/Lig prevlakom, kao kontra elektroda platinska mrežica, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda. Merenje je vršeno u SBF rastvoru, čiji je satav dat u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav simulirane telesne tečnosti
Table 1. Composition of the simulated body fluid

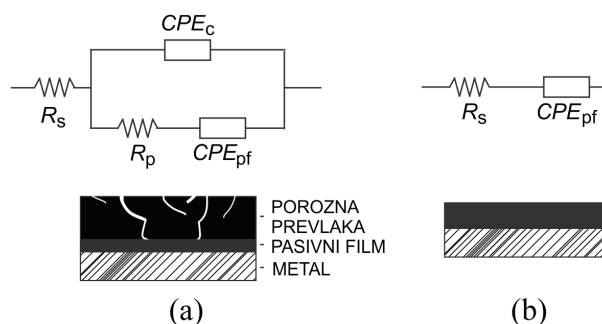
Komponenta	Koncentracija, g dm ⁻³
NaCl	7,996
NaHCO ₃	0,35
KCl	0,224
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,228
MgCl ₂ ·2H ₂ O	0,305
CaCl ₂	0,278
Na ₂ SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057
1M HCl	40 cm ³

REZULTATI I DISKUSIJA

Koroziona stabilnost sinterovanih HAP/Lig prevlaka u simuliranoj telesnoj tečnosti

Za ispitivanje korozivne stabilnosti biokeramičkih sinterovanih HAP/Lig prevlaka na titanu korišćena je metoda spektroskopije elektrohemijske impedancije. Kao referentni uzorak korišćen je termički tretiran titan. Merenja su vršena u simuliranoj telesnoj tečnosti na temperaturi od 37 °C.

Prilikom fitovanja impedansnih dijagrama u programu Gamry Echem Analyst korišćena su ekvivalentna električna kola na slici 1. Za sinterovane HAP/Lig prevlake korišćeno je kolo na slici 1a, dok je za termički tretiran titan pretpostavljeno ekvivalentno električno kolo na slici 1b, gde je R_s – otpornost elektrolita, R_p – otpornost elektrolita u porama sinterovane HAP/Lig prevlake, CPE_c – element sa konstantnim faznim uglom sinterovane HAP/Lig prevlake, R_{pf} – otpornost pasivnog



Slika 1. Ekvivalentna električna kola za: a) sistem metal–biokeramička prevlaka i b) termički tretiran titan, u simuliranoj telesnoj tečnosti.

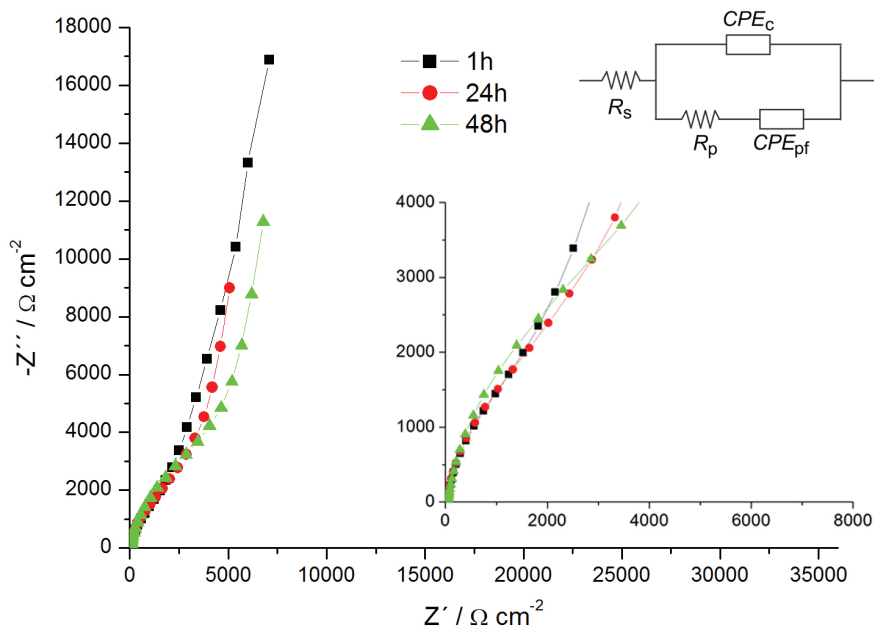
Figure 1. Equivalent electrical circuits for: (a) metal–bioceramic coating system and (b) thermally treated titanium, in simulated body fluid.

filma, CPE_{pf} – element sa konstantnim faznim uglom pasivnog filma.

Na slikama 2 i 3 prikazani su dijagrami u kompleksnoj ravni za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu i termički tretiran titan u SBF rastvoru na 37 °C. Dijagram u kompleksnoj ravni kod sinterovane HAP/Lig prevlake (slika 2) odgovara ekvivalentnom električnom kolu na

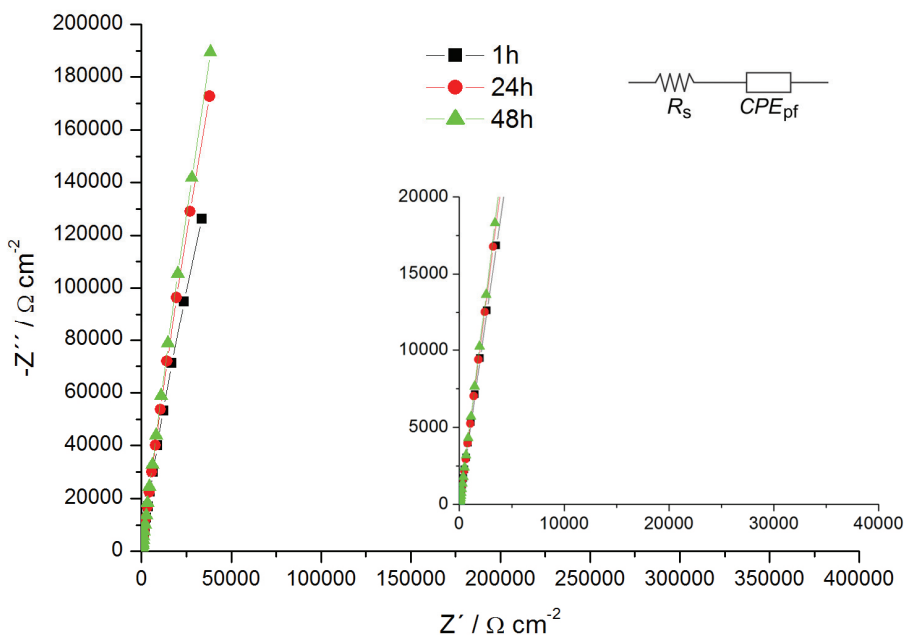
slici 1a, pri čemu dva polukruga na visokim i niskim frekvencijama nisu jasno odvojena već se međusobno preklapaju. Posle 48 h preklapanje dva polukruga je i dalje uočljivo, što je jedan od pokazatelja da prevlaka zadržava zaštitna svojstva.

Dijagram u kompleksnoj ravni za termički tretiran titan (slika 3) odgovara ekvivalentnom električnom kolu



Slika 2. Impedansni dijagram u kompleksnoj ravni i ekvivalentno električno kolo za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu nakon različitog vremena delovanja SBF rastvora na 37 °C.

Figure 2. Impedance plots in complex plane and equivalent electrical circuit for sintered HAP/Lig coating on titanium after different exposure times in SBF at 37 °C.



Slika 3. Impedansni dijagram u kompleksnoj ravni i ekvivalentno električno kolo za termički tretiran titan nakon različitog vremena delovanja SBF rastvora na 37 °C.

Figure 3. Impedance plots in complex plane and equivalent electrical circuit for thermally treated titanium after different exposure times in SBF at 37 °C.

na slici 1b, pri čemu se uočava pojava kapacitivnosti što ukazuje na stvaranje pasivirajućeg sloja TiO_2 na titanu.

Na slici 4 prikazani su Bodeovi dijagrami za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu i termički tretiran titan u SBF rastvoru na 37°C . Bodeovi dijagrami za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu (slika 4a) pokazuju dva različita regiona, prvi na visokim frekvencijama koji odgovara otporu elektrolita u porama HAP/Lig prevlake i kapacitivnosti HAP/Lig prevlake, i drugi na nižim frekvencijama koji odgovara kapacitivnom ponašanju pasivnog filma. Kod termički tretiranog titana (slika 4b) na nižim frekvencijama fazni ugao, θ , teži -90° što je dokaz da dolazi do stvaranja pasivirajućeg sloja TiO_2 na titanu.

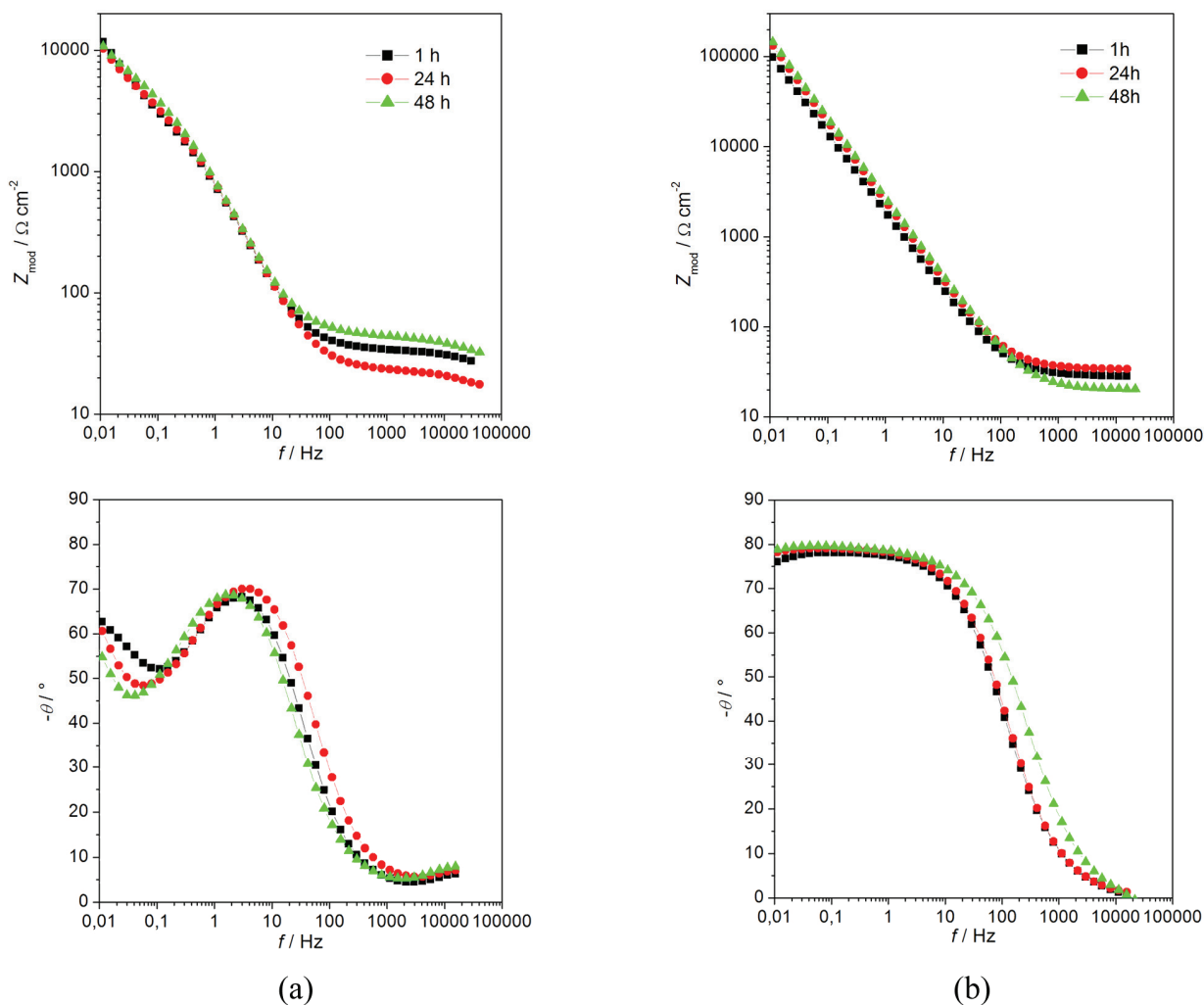
Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena delovanja simulirane telesne tečnosti za sinterovane HAP/Lig prevlake

Na slici 5 prikazane su krive zavisnosti potencijala otvorenog kola od vremena delovanja SBF rastvora na

37°C , za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu i termički tretiran titan kao referentni uzorak. Može se uočiti da su vrednosti potencijala otvorenog kola sinterovane HAP/Lig prevlake u periodu od 24 h veće od vrednosti potencijala otvorenog kola termički tretiranog titana, što pokazuje da sinterovana HAP/Lig prevlaka ima dobra zaštitna svojstva.

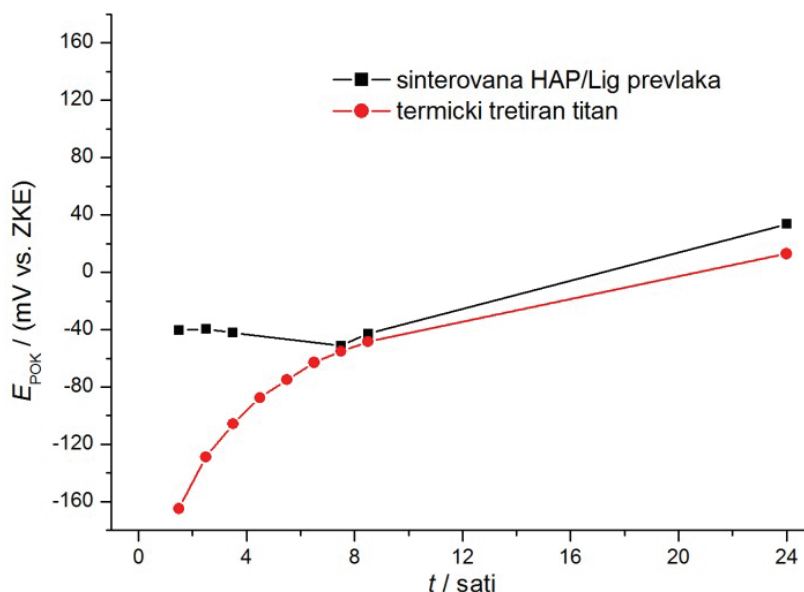
ZAKLJUČAK

Postupkom elektroforetskog taloženjem dobijene su kompaktne HAP/Lig prevlake na titanu koje su uspešno sinterovane na temperaturi od 900°C , što je značajno niže od uobičajene temperature sinterovanja od 1300°C . Ispitivanjem korozione stabilnosti biokermičkih HAP/Lig prevlaka na titanu korišćenjem metode potencijal-vreme, pokazano je da su vrednosti potencijala otvorenog kola sinterovane HAP/Lig prevlake veće od vrednosti potencijala termički tretiranog titana što



Slika 4. Bodeovi dijagrami za: a) sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu i b) termički tretiran titan, posle različitog vremena delovanja delovanja SBF rastvora na 37°C .

Figure 4. Bode plots for: a) sintered HAP/Lig coating on titanium and b) thermally treated titanium, after different exposure times in SBF at 37°C .



Slika 5. Zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{POK} , od vremena delovanja SBF rastvora na 37 °C, za sinterovanu HAP/Lig prevlaku na titanu i termički tretiran titan.

Figure 5. Time dependence of open circuit potential, E_{OCP} , in SBF at 37 °C, for sintered HAP/Lig coating on titanium and thermally treated titanium.

je jedan od pokazatelja da prevlaka poseduje zaštitna svojstva. Takođe, ispitivanja korozione stabilnosti sinterovanih HAP/Lig prevlaka i termički tretiranog titana kao referentnog uzorka u simuliranoj telesnoj tečnosti na temperaturi od 37 °C metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije su pokazala da sinterovane HAP/Lig prevlake pokazuju dobra zaštitna svojstva.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekta III 45019.

LITERATURA

- [1] L.L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1487–1510.
- [2] M. Yousefpour, A. Afshar, J. Chen, X. Zhang, Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite coatings using polytetrafluoroethylene particles as templates, *Mater. Sci. Eng. C* **27** (2007) 1482–1486.
- [3] C. Wang, J. Ma, W. Cheng, R. Zhang, Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition, *Mater. Lett.* **57** (2002) 99–105.
- [4] D.-M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, W.J. Tseng, Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials* **23** (2002) 1679–1687.
- [5] B.V. Krishna, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants, *Acta Biomater.* **3** (2007) 997–1006.
- [6] D.J. Blackwood, K.H.W. Seah, Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 1233–1238.
- [7] J.Y. Han, Z.T. Yu, L. Zhou, Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 455–458.
- [8] A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite, *Acta Biomater.* **5** (2009) 2322–2330.
- [9] G. Ciobanu, G. Carja, O. Ciobanu, I. Sandu, A. Sandu, SEM and EDX studies of bioactive hydroxyapatite coatings on titanium implants, *Micron* **40** (2009) 143–146.
- [10] B. Jokić, Proučavanje procesa sinteze i vezivanja biokompatibilnih cemenata na bazi kalcijum-fosfata, Magistrski rad, TMF, Beograd, 2006.
- [11] D.-M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, W.J. Tseng, Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials* **23** (2002) 1679–1687.
- [12] K. Simović, V.B. Mišković-Stanković, D. Kićević, P. Jovanić, Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension, *Colloid. Surface. A* **209** (2002) 47–55.
- [13] I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 1353–1367.
- [14] S. Eraković, Đ. Veljović, P.N. Diouf, T. Stevanović, M. Mitrić, S. Milonjić, V. Mišković-Stanković, Electrophoretic Deposition of Biocomposite Lignin/Hydroxyapatite Coatings on Titanium, *Int. J. Chem. React. Eng.* **7** (2009), Article A62.
- [15] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, Đ.T. Janačković, Z.M. Kačarević-Popović, R.D. Petrović, Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate, *Colloids Surf., A* **274** (2006) 185–191.
- [16] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, Z.M. Kačarević-Popović, B.M. Jokić, N. Bibić, M. Mitrić, S.K. Milonjić, R.

- Jančić-Heinemann, J. Stojanović, Electrochemical synthesis of nanosized monetite powder and its electrophoretic deposition on titanium, *Colloids Surf., A* **341** (2009) 110–117.
- [17] C. Kaya, I. Singh, A.R. Boccaccini, Multi-walled carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite layers on Ti6Al4V medical implants by electrophoretic deposition (EPD), *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) 131–138.
- [18] M.S. Djošić, N. Bibić, M.N. Mitrić, M. Šiljegović, J.N. Stojanović, B. Jokić, Dj.T. Janačković, V.B. Mišković-Stanković, Electrodeposited hydroxyapatite thin films modified by ion beam irradiation, *J. Optoelectron. Adv. M.* **11** (2009) 1848–1854.
- [19] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, V.V. Srdić, Electrophoretic deposition and thermal treatment of boehmite coatings on titanium, *J. Serb. Chem. Soc.* **72** (2007) 275–287.
- [20] M. Wei, A.J. Ruys, M.V. Swain, S.H. Kim, B.K. Milthorpe, C.C. Sorrell, Interfacial bond strength of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on metals, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **10** (1999) 401–409.
- [21] [21] Dj. Veljovic, B. Jokic, R. Petrovic, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janackovic, Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing, *Ceram. Int.* **35** (2009) 1407–1413.
- [22] J. Ma, C.H. Liang, L.B. Kong, C. Wang, Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **14** (2003) 797–801.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SINTERED HYDROXYAPATITE/LIGNIN COATINGS ON TITANIUM

Rade D. Surudžić, Sanja G. Eraković, Vesna B. Mišković-Stanković

University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

To improve corrosion stability and biocompatibility of titanium surface, hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) has been used as coated material because it has similar chemical composition as bone tissue. Incorporation of lignin (Lig) is interesting in medical applications because it leads to thermal stability, hydrophilicity, biocompatibility and biodegradability of different materials. Bioceramic hydroxyapatite/lignin (HAP/Lig) coatings on titanium were obtained from ethanol suspension by electrophoretic deposition method. The uniform and compact HAP/Lig coatings were deposited at constant voltage of 60 V for 45 s and sintered at 900 °C in argon atmosphere. The corrosion stability of sintered HAP/Lig coatings in simulated body fluid (SBF) at 37 °C was investigated by open circuit potential–time measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The higher values of open circuit potential, as well as EIS results, indicated improved corrosion resistance and good corrosion stability of HAP/Lig coatings in simulated body fluid at 37 °C.

Keywords: Hydroxyapatite • Lignin • Bioceramic coatings • Electrophoretic deposition • Electrochemical impedance spectroscopy