

STUDIUL DE BIOCOMPATIBILITATE ASUPRA ACOPERIRILOR DE BIOSTICLĂ - POLIMER PENTRU IMPLANTURI

BIOCOMPATIBILITY STUDY OF BIOGLASS-POLYMER NANOCOMPOSITE COATINGS FOR IMPLANTS

Laura Floroian

Universitatea Transilvania din Braşov

Autor corespondent: **Laura Floroian**, email lauraf@unitbv.ro

Abstract:

Introduction: Bioactive glasses from $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ system have special properties in contact with simulated human fluid, which makes them the ideal candidate for implantology.

The main objective of the study: The realization of bioglass and polymer coatings for titanium implants, by the matrix assisted pulsed laser evaporation method, which would increase their bioactivity and biocompatibility.

Results and discussion: Thin films of bioactive glass and polymethyl methacrylate were deposited on Ti substrates, which were then analyzed by electrochemical methods to evaluate their behavior in contact with simulated human fluid. Electrochemical polarization studies show that titanium coated with the studied nanocomposites has a higher corrosion resistance than pure titanium, and the hydroxyapatite layer that grows later on the surface of the titanium implant also provides good protection for the implant. EIS analysis indicated that the film formed on titanium implants by immersing them in simulated body fluid is passive and bilayered, consisting of an inner barrier layer (polymer) and an outer porous layer (hydroxyapatite), which facilitates osseointegration.

Conclusions: The results of *in vitro* studies on titanium implants coated with thin layers of bioactive glass and polymer recommend them as bioactive and corrosion-free and can be used safely

Rezumat:

Introducere: Sticlele bioactive din sistemul $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ au proprietăți deosebite în contact cu fluidul uman simulat, ceea ce le face candidatul ideal pentru implantologie.

Obiectivul principal al studiului: Realizarea de acoperiri de biosticlă și polimer pentru implanturile de titan, prin metoda evaporării cu ajutorul laserului pulsant asistată de o matrice, care să le mărească bioactivitatea și biocompatibilitatea.

Rezultate și discuții: Pe substraturi de Ti au fost depuse filme subțiri de sticlă bioactivă și polimetilmetacrilat, care au fost analizate apoi prin metode electrochimice, pentru evaluarea comportamentului lor în contact cu fluidul uman simulat. Studiile de polarizare electrochimică arată că titanul acoperit cu nanocompozitele studiate prezintă o rezistență la coroziune mai mare decât titanul pur, iar stratul de hidroxiapatită care crește ulterior pe suprafața implantului de titan, prezintă și o bună protecție pentru implant. Analizele de EIS au indicat că filmul format pe implanturile de titan prin imersarea lor în fluid uman simulat este pasiv și bistratificat, constând dintr-un strat de barieră interior (PMMA) și un strat poros exterior (hidroxiapatită), care facilitează osteointegrarea.

Concluzii: Rezultatele studiilor *in vitro* făcute pe implanturi de titan acoperite cu straturi subțiri de sticlă bioactivă și polimer le recomandă ca fiind bioactive și lipsite de coroziune, putând fi folosite în siguranță.

Key-words: *bioactive glasses; thin layers; matrix assisted pulsed laser evaporation; implants; electrochemical studies*

Cuvinte cheie: *sticle bioactive; straturi subțiri; evaporare cu laser pulsant asistată de o matrice; implanturi; studii electrochimice*

Introducere

Titanul (Ti) și aliajele sale sunt folosite pe scară largă ca și materiale metalice pentru implanturi, datorită biocompatibilității lor excelente, rezistenței mari la coroziune, raportului

mare rezistență-greutate și bioaderenței (Mosas A, 2022). În mod specific, Ti este materialul ales pentru înlocuirea țesuturilor dure, datorită modulului său elastic scăzut, care este privit ca un

avantaj biomecanic, deoarece înseamnă o expunere mai mică la stres (Du 2022).

Cu toate acestea, au fost raportate diverse probleme legate de coroziune, uzură și interacțiuni negative cu țesuturile (Prestat, 2021). Coroziunea implanturilor metalice din corpul uman este critică, deoarece ea poate afecta negativ biocompatibilitatea și integritatea lor mecanică (Joshi, 2021). Coroziunea și dizolvarea peliculei de suprafață sunt două mecanisme responsabile de introducerea de ioni suplimentari în organism, din implanturi. Eliberarea extinsă de ioni metalici din implanturile corpului uman poate duce la reacții biologice adverse și poate duce chiar la defectarea mecanică a dispozitivului (Longo, 2010)

De asemenea, bioactivitatea Ti, adică capacitatea de a nuclea și de a forma un strat de hidroxiapatită (HA) pe suprafața sa în mediul biologic, este slabă (López-Valverde, 2020). Din acest motiv, s-au folosit diverse tehnici de tratare a suprafeței, cum ar fi tratamentul chimic, tratamentul mecanic și metodele de depunere, pentru a modifica suprafața de titan și a îmbunătăți rezistența la coroziune și bioactivitatea sa (Liu, 2019; Tianqi, 2021; Sousa, 2019). Acoperirea implanturilor metalice cu straturi subțiri de materiale bioactive combină avantajele mecanice ale metalului cu o bună biocompatibilitate a straturilor. În plus, acoperirile pot proteja implanturile împotriva coroziunii, limitând eliberarea ionilor metalici în corp (Jaafar, 2020, Pralhad, 2021, Lu, 2021).

Un astfel de material de acoperire folosit în ultimii ani este sticla bioactivă, un compus chimic care face parte dintr-o nouă clasă de biomateriale, bazată pe un amestec amorf de 6 oxizi $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$, cu cele mai bune proprietăți de bioactivitate, fapt demonstrat prin realizarea conexiunii cu țesuturile vii într-un interval temporal de doar câteva ore. Această familie compozițională a fost brevetată în anul 1968 de către Larry Hench, prin prepararea binecunoscutei Bioglass 45S5 (Hench, 1991). În funcție de conținutul de SiO_2 în principal, aceste materiale pot fi bioactive, bioinerte, sau bioresorbabile. Hench și Clark au fost primii cercetători care au observat bioactivitatea acestui material in vitro și in vivo, și i-au demonstrat potențialul osteo-integrator. Totodată au fost remarcate și proprie-

țările ei antimicrobiene și antiinflamatorii, și posibilitatea de a controla cu ușurință cristalinitatea ei prin aplicarea tratamentelor termice corespunzătoare fazei sticloase prezente în structura biosticlei (Cannio, 2021; Danewalia, 2021). Toate aceste argumente fac ca aceste biomateriale să aibă prioritate în cercetarea din domeniu, din ultimii ani.

În acest studiu este descrisă obținerea de acoperiri bioactive pentru titan, prin metoda depunerii folosind laserul pulsant, asistată de o matrice (MAPLE - Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), din două sticle bioactive (BG) aparținând sistemului $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$, în combinație cu un polimer biocompatibil, și anume polimetil metacrilatul (PMMA). S-a investigat rezistența la coroziune a compozitului BG + PMMA obținut, folosind metode electrochimice, acestea fiind foarte utilizate datorită sensibilității lor ridicate (Bard, 2023). Influența fluidelor fiziologice asupra diferitelor filme depuse pe substrat de Ti a fost studiată folosind polarizarea electrochimică și spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS). S-au obținut și comparat parametrii rezistenței la coroziune. De asemenea, au fost determinați parametrii electrochimici ai proceselor apărute la interfața lichid – implant, precum și circuitele electrice echivalente.

Materiale și metode

Ca și materiale de acoperire s-au folosit două tipuri de sticle bioactive: una denumită în continuare BG57, care conține 56,5% SiO_2 , 11% Na_2O , 3% K_2O , 15% CaO , 8,5% MgO , 6% P_2O_5 , precum și una denumită BG61, ce conține 61,1% SiO_2 , 10,3% Na_2O , 2,8% K_2O , 2,8% CaO , 7,2% MgO și 6% P_2O_5 . Aceste două compoziții conțin procente foarte apropiate de valoarea de prag, de 60% SiO_2 , corespunzătoare modificărilor semnificative ale bioactivității și degradabilității. Sticlele au fost preparate prin amestecarea SiO_2 (99%, Kemika, Croația), CaCO_3 (pa, Kemika, Croația), MgCO_3 (pa, Kemika, Croația), Na_2CO_3 (99%, Sinex, Serbia), K_2CO_3 (99%, Zorka, Serbia), și reactivi NaH_2PO_4 (99%, Riedel-de Haën, Germania), uscare la 100°C și calcinare la 800°C . Următoarele etape au fost topirea la 1500°C într-un creuzet cu Pt, solidificare și măcinare într-o moară planetară cu bile de agat.

Pentru acoperirea substratului cu compozit polimer-biosticlă a fost preparată și congelată o suspensie de 0,5% biosticlă într-o soluție de 3% PMMA în cloroform. Compozitul înghețat, menținut la o temperatură constantă, a servit drept țintă pentru depunerea de straturi subțiri pe discuri de titan, prin metoda MAPLE. S-a folosit un laser UV KrF* pulsant, cu lungimea de undă de $248 \cdot 10^{-9}$ m și cu lățimea pulsului de $25 \cdot 10^{-9}$ s, Lambda Physics Coherent, model COMPexPro 205 și o cameră de depunere. În prealabil, substraturile de Ti au fost curățate cu atenție cu apă deionizată într-o baie cu ultrasunete TRANSONIC T 310. Pentru a păstra puritatea materialului, țintele au fost curățate prin ablație preliminară, cu 1000 de impulsuri. Un obturator a fost interpus în acest caz între țintă și substrat, oprind fluxul de substanță ablată care conține impurități.

Au fost efectuate studii de polarizare electrochimică atât pentru substratul de Ti gol, cât și pentru substratul de Ti acoperit cu cele două nanocompozite polimer – sticlă bioactivă, BG57+PMMA și respectiv BG61+PMMA. Au fost efectuate studii similare și pentru substratul Ti pe care a crescut un strat de hidroxiapatită (HA) în urma imersării, timp de o lună, în fluid uman simulat (SBF), care are aceeași concentrație ionică ca și plasma sanguină. SBF-ul a fost preparat amestecând clorură de sodiu, bicarbonat de sodiu, clorură de potasiu, fosfat de potasiu, clorură de calciu, fosfat dibazic de potasiu, acid clorhidric, sulfat de sodiu și tris(hidroximetil)aminometan în apă deionizată, conform prescripției Kokubo (Kokubo, 2017). Toți reactivii anorganici au fost de la Merck (Germania) și au fost de calitate analitică.

Toate măsurătorile potențiodinamice au fost efectuate cu potențiostatul PalmSens (Palm Instrument BV, Hoten Olanda) în configurație cu trei electrozi, având un electrod de referință Ag/AgCl și un fir de platină ca și contraelectrod. Ca electrozi de lucru s-au folosit discuri mici din titan, precum și titan acoperit cu BG57+PMMA și respectiv BG61+PMMA. Pentru a obține rezultate fiabile, măsurătorile de polarizare electrochimică au fost repetate de trei ori în SBF. Curbele au fost înregistrate scanând potențialul de lucru între -1 V și +2 V, la o rată de scanare de 0,002 V/s.

Au fost determinați parametrii electrochimici, cum ar fi: rezistența la coroziune, potențialul de coroziune (E_{corr} - la acest potențial suma dintre viteza de reacție anodică și cea catodică de pe suprafața electrodului este zero), rata de coroziune (i_{corr} - densitatea curentului anodic la potențialul de coroziune) și domeniul pasiv (E_{pas}). S-a determinat de asemenea potențialul de rupere (E_{bd}), obținut atunci când regiunea transpasivă începe și densitatea curentului anodic crește foarte rapid.

Măsurătorile de impedanță electrochimică au fost efectuate în aceeași celulă electrochimică, cu un analizor de răspuns în frecvență Autolab PGSTAT 100 Eco Chemie. S-a aplicat un semnal de tensiune sinusoidală de amplitudine 0,01 V, scanând de la 10000 Hz la 0,1 Hz cu 10 puncte pe decadă de frecvență, având timp de autointegrare de 5 s. Filtrarea la circuitele electrice echivalente a fost realizată cu software-ul FRA 4.9.

Rezultate și discuții

Studii de polarizare electrochimică

Figura 1 prezintă curbele de polarizare pentru mai multe tipuri de probe: Ti neacoperit, și Ti acoperit cu BG57 + PMMA, cu BG61 + PMMA, și cu hidroxiapatită. În cazul Ti neacoperit se poate observa că există o tendință de creștere exponențială a densității de curent, odată cu creșterea potențialului; există un schimb de electroni între metal și electrolit; metalul cedează electroni și devine ion pozitiv (se oxidează), iar o specie din electrolit primește electroni și formează ioni negativi (se reduce). Densitatea curentului se stabilizează la o valoare care exprimă o viteză maximă de coroziune, aceasta fiind i_{corr} . Potențialul din acest punct se numește potențial mixt.

Pe suprafața de titan formează o peliculă de oxid de titan aderentă, lipsită de discontinuități, care acționează ca o barieră cinetică care împiedică oxidarea și răspândirea ionilor formați.

În alte condiții, se pare că pasivarea titanului și densitatea curentului ar scădea brusc cu câteva ordine de mărime (Bodunrin, 2020; Chen, 2023). În SBF, totuși, titanul acoperit cu un strat de oxid pasiv se corodează rapid în prezența ionilor de clor, datorită caracterului dipolar puternic (echivalent cu o polarizare electrică

mare) care determină adsorbția lor specifică pe suprafața peliculei de oxid de titan. Compusul format (oxiclorigura) se caracterizează prin defecte în rețea și o solubilitate mai mare decât oxidul de titan, iar ionii de clor vor favoriza ionizarea metalului prin respingerea electronilor săi. Astfel, densitatea de curent nu scade, ci rămâne constantă, până când filmul protector este complet dizolvat și curentul începe să crească exponențial. Când potențialul atinge valoarea de rupere E_{bd} , regiunea transpasivă începe și densitatea curentului anodic crește foarte repede.

Din curbele de polarizare (Fig.1) și diagramele Evans (Fig.2) au fost determinați parametrii de coroziune: E_{cor} , i_{cor} , precum și E_{bd} și E_{pas} și sunt prezentați în tabelul 1.

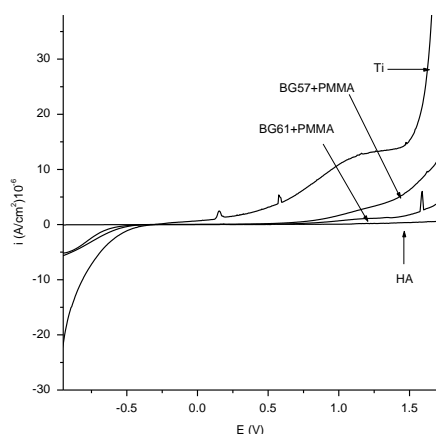


Fig 1. Curbele de polarizare în SBF ale electrozilor de Ti: neacoperit, și acoperit cu BG57 + PMMA, BG61 + PMMA, hidroxiapatită HA.

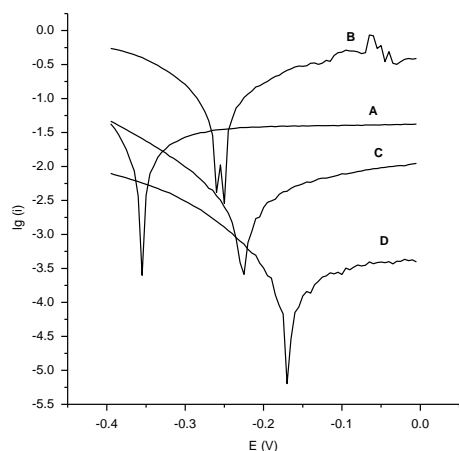


Fig 2. Diagramele Evans în SBF ale electrozilor de Ti: neacoperit (A), și acoperit cu BG57 + PMMA (B), BG61 + PMMA (C), hidroxiapatită (D).

Material	E_{cor} (mV)	i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	E_{bd} (mV)	E_{pas} (mV)
Ti	-357	1.320	141	541
BG57+PMMA	-251	0.053	1274	1192
BG61+PMMA	-224	0.022	1454	1512
HA	-166	0.025	1080	1792

Tabelul 1 Parametrii de coroziune în SBF pentru toate probele

Viteza de coroziune a titanului este de $i_{cor}=1,32 \mu A/cm^2$ și are o valoare mică în comparație cu alte metale, motiv pentru care titanul este unul dintre materialele folosite la realizarea implanturilor. Analizând datele din tabel, se constată că rata de coroziune în cazul acoperirilor biosticlă-polimer (dată de i_{cor}) scade de 25 de ori pentru acoperirile BG57 + PMMA și de 60 de ori dacă se utilizează structura BG61+PMMA. Aceasta înseamnă că învelișurile nanocompozite biosticlă-polimer protejează foarte bine implantul de titan împotriva coroziunii. Alte argumente în sprijinul acestui fapt sunt creșterile semnificative ale E_{bd} înregistrate pentru ambele acoperiri, de la 141mV pentru titan, la 1.192mV pentru BG57+PMMA și la 1.454mV pentru BG61+PMMA, dar și ale domeniului pasiv E_{pas} , de la 541mV pentru titan, la 1.274mV pentru BG57+PMMA și la 1.512mV pentru BG61+PMMA. Acestea se explică prin faptul că, învelișurile, având sticlă și polimer în compoziție, acționează nu numai prin izolarea metalului de lichidul coroziv, dar introduc și o rezistență electrică foarte mare (de aproximativ $10^{10} \Omega$). Aceasta interpune o rezistență de ordinul a $10^6 \Omega$ între centrul anodic și catodic de pe suprafața metalului, care sunt într-adevăr izolați unul de celălalt, astfel încât densitatea curentului de coroziune este neglijabilă. De asemenea, se observă că valorile parametrilor electrochimici determinați pentru BG57+PMMA și BG61+PMMA au același ordin de mărime, dar se constată o protecție anticorozivă mai bună pentru compozitele BG61 + PMMA.

În plus, comparând comportamentul la coroziune al învelișurilor biosticlă-polimer cu cel al unui strat de hidroxiapatită (HA) depus pe Ti, strat având un puternic caracter protector confirmat în literatură (Jiang, 2019; Hamdi, 2019), se constată mari similitudini, conform figurii 1 și tabelului 1, ceea ce evidențiază bune proprietăți anticorozive ale straturilor BG+PMMA studiate.

Măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică

A fost studiată evoluția electrochimică a acoperirilor în condiții care simulează interacțiunea biologică a acestora cu corpul uman. În acest scop, mostre de titan acoperit cu BG57+PMMA și BG61+PMMA au fost scufundate în SBF la temperatura camerei și au fost înregistrate spectrele lor de impedanță electrochimică după diferite perioade de timp (7, 14, 21, 28, 35, 42 de zile).

Datele de impedanță electrochimică pentru probele **BG57+PMMA** la diferite momente de imersare în SBF au fost înregistrate la 0V, iar filtrarea spectrelor s-a făcut cu un circuit echivalent ($R_s[R_pCPE]$), reprezentat în figura 3a, unde R_s este rezistența celulei, R_p este rezistența transferului de sarcină, iar elementul de fază constantă (CPE), a fost necesar datorită suprafeței neomogene și este modelat ca un condensator neideal, de capacitate C și factor de rugozitate n , unde valoarea lui n egală cu 1 reprezintă o suprafață perfect netedă.

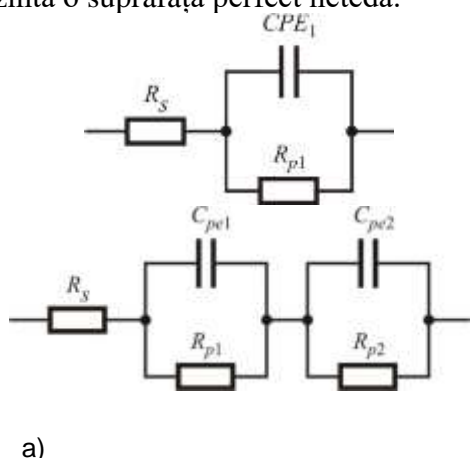


Fig 3. Circuite echivalente pentru BG57+PMMA: a) la momentul inițial și după 28 de zile de scufundare în SBF; b) după 7-21 de zile de scufundare în SBF

Valorile R_s , R_p , CPE și n obținute sunt prezentate în Tabelul 2, care conține și valorile unghiului de fază maxim pentru fiecare caz în parte.

Film	R_s (Ω)	R_{p1} (k Ω)	CPE_1 10 ⁻⁴ (F)	n_1	φ_1 (°)	R_{p2} (k Ω)	CPE_2 10 ⁻⁴ (F)	n_2	φ_2 (°)
Initial	2.000	1,4·10 ⁴	1,6·10 ⁻³	0,87	-74	-	-	-	-
După 7 zile	82,20	29,15	24,78	0,53	-44	1,95	1,97	0,69	-25,5
După 14 zile	145,90	28,21	30,66	0,52	-45	4,01	1,83	0,69	-24,0
După 21 zile	147,80	26,16	36,00	0,50	-47	5,42	1,71	0,76	-22,0
După 28 zile	28,5·10 ⁴	-	-	-	-	15·10 ⁴	6,4·10 ⁻³	0,86	-69,0

Tabelul 2 Parametrii circuitului echivalent pentru stratul de BG57+PMMA depus pe Ti, după diferiți timpi de imersie

La momentul inițial se poate observa că unghiul de fază este de -74° ceea ce sugerează că la suprafață există o peliculă foarte stabilă, cu comportament apropiat de o impedanță capacitivă pură. Atât rezistența soluției, cât și rezistența de transfer de sarcină au valori mari, 2000 Ω , respectiv 1,4·10⁴ k Ω , stratul subțire de biosticlă-polimer fiind un bun izolator. Factorul de rugozitate este de 0,87 deoarece suprafața nu este plană, fiind șlefuită mecanic și corodată chimic, în scopul creșterii suprafeței active și implicit a bioactivității. Valoarea CPE este de 1,6 nF, ceea ce ne permite să aflăm grosimea filmului de BG57+PMMA: aproximativ 400 nm.

În cazul imersării pentru 7-21 de zile a acoperirilor în SBF, a fost necesar să fie utilizat un circuit cu două elemente R-CPE paralel, legate în serie, pentru a se potrivi datele pe întregul interval de frecvență studiat (fig 3b). Grupul paralel [$R_{p1}CPE_1$] corespunde unui strat interior compus din stratul de barieră BG57+PMMA, iar grupul paralel [$R_{p2}CPE_2$] corespunde unui strat exterior care este compus dintr-un strat nou creat, de hidroxiapatită.

Această structură sugerează că două procese au loc în același timp: dizolvarea biosticlei în fluidele corpului uman și adsorbția unor ioni de electroliți, care determină formarea unei noi interfețe lichid – Ti. Acest comportament al acoperirii cu BG57+PMMA este similar cu cel raportat pentru sticlele din sistemul SiO₂-Na₂O-K₂O-CaO-MgO-P₂O₅ scufundat în SBF (Tiskaya, 2019, Schumacher, 2021) și este în conformitate cu mecanismul de formare a apatitei, descris de Hench pentru biosticle. Explicațiile constau în:

- i) schimbul de Na⁺ și K⁺ din sticlă cu H⁺ sau H³O⁺ din SBF, însoțit de pierderea silicei solubile și formarea de silanoli (Si-OH) pe suprafața sticlei;
- ii) condensarea și repolimerizarea pe suprafața stratului bogat în SiO₂;
- iii) migrarea Ca²⁺ și PO₄³⁻ prin stratul bogat în silice, formând un film bogat în CaO-P₂O₅ care încorporează calciu și fosfați din soluție și
- iv) cristalizarea filmului amorf de fosfat de calciu pentru a forma un strat de apatită. Acest strat, format pe suprafața substratului de Ti, care conține hidroxiapatită, demonstrează bioactivitatea compozitului BG57+PMMA.

În ce privește factorul de rugozitate, acesta a devenit mult mai mic, respectiv 0,53, susținând presupunerea că are loc dizolvarea biosticlei, care conduce la degradarea suprafeței plane. Iar, în final, noul strat de hidroxiapatită are factorul de rugozitate 0,69 și prezintă rezistență de transfer de sarcină de 1,95 kΩ și capacitate dublu strat de $1,97 \cdot 10^{-6}$ F, valori mult mai mici decât cele obținute pentru interfața BG+PMMA-lichid. Rezistența soluției a scăzut cu două ordine de mărime, iar rezistența de transfer de sarcină a scăzut cu trei ordine de mărime pentru interfața BG+PMMA-lichid, în timp ce capacitatea dublu strat a crescut de la $1,6 \cdot 10^{-9}$ F la $24,78 \cdot 10^{-6}$ F.

Același comportament se regăsește după imersarea probelor timp de 14 și 21 de zile în SBF, însă la 28 de zile, se constată că apar mari schimbări (tabelul 2). Unghiul maxim de fază atinge 69° și atât procesele de difuzie, cât și de adsorbție sunt oprite. Rezistența soluției și rezistența la transferul de sarcină sunt foarte mari: $28,5 \cdot 10^4 \Omega$ și $15 \cdot 10^4$ kΩ. Valoarea CPE este de 6,4 nF, ceea ce înseamnă aproximativ 100 nm grosimea filmului de hidroxiapatită. Circuitul echivalent în acest caz este cel din Figura 3a și arată comportamentul unui înveliș aproape intact, care poate implica faptul că stratul superficial de hidroxiapatită acoperă întreaga suprafață și izolează complet substratul metalic. Factorul de rugozitate este acum mai mare (0,86), ceea ce sugerează că stratul de hidroxiapatită a devenit compact. El prezintă impedanță foarte mare și proprietăți excelente de coroziune. Astfel, este evitată eliberarea ionilor metalici prin coroziune sau procese de uzură care pot induce inflamații după implantarea pe termen lung în corpul uman.

Straturile de **BG61 + PMMA** depuse pe substrat de titan prezintă un comportament similar cu straturile de BG57 + PMMA, cu excepția faptului că, pentru mostrele de titan acoperite cu BG61 + PMMA, procesele de difuzie și adsorbție nu se opresc după 28 de zile de imersare. În SBF la temperatura camerei, așa cum se întâmplă în cazul acoperiri BG57 + PMMA, ci mai târziu, după 42 de zile de imersie.

Spectrele de impedanță electrochimică luate inițial și după 42 de zile de imersie în SBF sunt prezentate în Figura 4. Pe suprafața substratului de titan există, în ambele cazuri,

filme foarte stabile, cu valori de impedanță care sugerează un comportament pur capacitiv. Valoarea CPE este de 1,46nF pentru filmul inițial BG61+PMMA și 7,2nF pentru filmul final HA, ceea ce înseamnă aproximativ 450 nm, respectiv 90 nm grosimea acestor filme. Aceste filme compacte protejează bine substratul de titan.

Formarea, după o perioadă mai lungă de timp, a unui strat de hidroxiapatită pe suprafața implantului, poate fi explicată prin bioactivitatea mai slabă pe care o prezintă tipul de sticlă 61 față de tipul de sticlă 57.

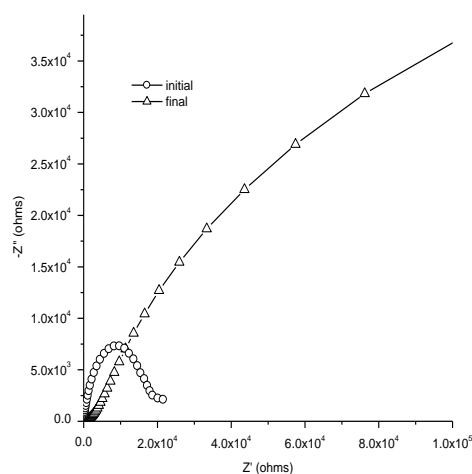


Fig 4. Spectre de impedanță pentru stratul de BG61+PMMA depus pe Ti, la momentul inițial și după 42 de zile de scufundare în SBF

Valoarea factorului de rugozitate pentru stratul inițial scade de la 0,84 la 0,51 și arată o depreciere a suprafeței datorată dizolvării biosticlei, în timp ce valoarea factorului de rugozitate a stratului nou format de hidroxiapatită crește de la 0,58 la 0,95, sugerând o reducere a porozității și o creștere a compacității pentru acest strat.

Film	R_s (Ω)	R_{ct} (kΩ)	CPE_2 10^{-4} [F]	n_1	ϕ_1 (°)	R_{ct} (kΩ)	CPE_2 10^{-4} [F]	n_2	ϕ_2 (°)
Initial	1111	18,44	$1,46 \cdot 10^{-3}$	0,84	-55,0	-	-	-	-
7 zile	103,8	15,36	2,10	0,82	-43,0	-	-	-	-
14 zile	75,4	12,41	38,58	0,56	-43,0	0,48	12,02	0,58	-26,0
21 zile	49,1	11,13	43,19	0,52	-43,0	0,87	8,76	0,58	-28,0
28 zile	47,9	10,00	45,93	0,55	-42,0	0,90	8,03	0,65	-31,25
35 zile	30,27	9,07	55,62	0,51	-42,0	1,125	2,88	0,67	-31,5
42 zile	1799	-	-	-	-	$44 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,95	-72,0

Tabelul 3 Parametrii circuitului echivalent pentru stratul de BG61+PMMA depus pe Ti, după diferiți timpi de imersie

Se remarcă diferența că, pe suprafața probei tip BG57 + PMMA stratul compact de hidroxiapatită se formează mai rapid, după 28 de zile de imersie în SBF la temperatura camerei, față de 42 de zile pentru proba BG61 + PMMA, ceea ce înseamnă că structura BG57 + PMMA prezintă proprietăți de bioactivitate mai ridicate. De asemenea, se observă că rezistența dublu strat R_p pentru proba BG61 + PMMA are în final o valoare mai mare, ceea ce înseamnă că prezintă o rezistență mai bună la coroziune, concluzie la care s-a ajuns și în urma studiilor potențiodinamice prezentate în paragraful anterior.

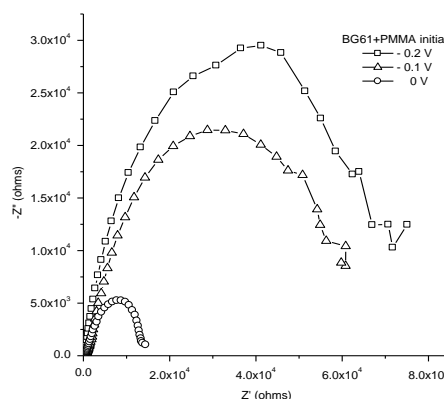
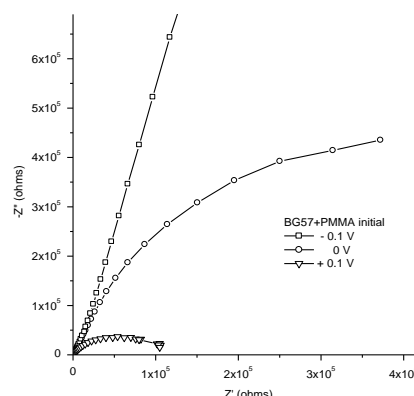
Influența potențialului de lucru asupra comportamentului BG+PMMA

Spectre de impedanță electrochimică au fost înregistrate la diferite potențiale aplicate în SBF la temperatura camerei pentru filmele subțiri BG57+PMMA și BG61+PMMA depuse pe substrat de titan (Fig. 5). Semicercuri bine definite pot fi observate la toate potențialele aplicate pentru proba BG61+PMMA (fig. 5b). Creșterea diametrelor semicercului odată cu creșterea potențialului aplicat se datorează procesului de adsorbție al ionilor de calciu din soluție pe suprafața probei. Adsorbția blochează suprafața electrodului și îngreunează transferul de sarcină; rezistența de transfer de sarcină crește de la $1,85 \cdot 10^4$ (la 0 V) la $6,15 \cdot 10^4$ (la -0,1 V) și în final la $7,14 \cdot 10^4$ (la -0,2 V).

Spectrele în plan complex pentru BG57+PMMA (fig. 5a) arată un semicerc similar la +0,1 V, dar o diferență mai mare se vede la 0V și mai ales la -0,1 V. La +0,1 V rezistența de transfer de sarcină este de $1,05 \cdot 10^5 \Omega$, la 0 V a devenit foarte mare, de $1,14 \cdot 10^6 \Omega$. Un comportament pur capacitiv cu caracteristici constante de unghi de fază este observat la -0,1 V pentru proba BG57+PMMA. Remarcăm din nou că bioactivitatea sticlei tip 57 este mai pronunțată decât cea a tipului 61, filmul compact de hidroxiapatită formându-se la un potențial de -0,1 V pentru proba BG57 + PMMA, în timp ce pentru proba BG61 + PMMA acest lucru nu se întâmplă nici măcar la -0,2 V.

Se observă că un potențial aplicat are ca rezultat accelerarea proceselor chimice dintre electrozi, formând un strat compact de HA chiar în câteva minute. Aceasta ar însemna că într-un caz real, în care se urmărește repararea unei

fracturi sau acceptarea unui implant de către organism, acestea au loc mai rapid prin aplicarea unui potențial adecvat și astfel recuperarea pacientului ar trebui să fie imediată.



a) b)
Fig 5. Spectrele de impedanță electrochimică în plan complex, la diferite potențiale aplicate în SBF, la temperatura camerei, pentru filme subțiri de
a) BG57+PMMA și
b) BG61+PMMA,
depuse pe substrat de titan.

Concluzii:

Comportamentul la coroziune în SBF al substratului de Ti a fost examinat folosind metode electrochimice. Ionii de clor atacă stratul superficial, protector, pasiv, de oxid de titan, ducând la creșterea porozității lui, ceea ce reduce protecția acestuia. Studiile de polarizare electrochimică arată că titanul acoperit cu nanocompozite BG57+PMMA și BG61+PMMA prezintă o rezistență la coroziune mai mare decât titanul pur; practic nu are loc coroziunea implantului. Stratul de hidroxiapatită (HA) care crește ulterior pe suprafața implantului de titan, după introducerea lui în corpul uman, prezintă și o bună protecție pentru implant.

Rezultatele EIS au indicat că filmul format pe implanturile de titan prin imersarea lor în SBF este pasiv și bistratificat, constând dintr-un strat de barieră interior (PMMA) și un strat poros exterior (hidroxiapatită), care facilitează osteointegrarea. Unul dintre avantajele acestor compoziții BG + PMMA, în comparație cu filmele simple de biosticlă, este că PMMA-ul nu se dizolvă în fluid uman simulat, rămânând pe suprafața implantului, împiedicând atât coroziunea implantului, cât și eliberarea ionilor metalici în organism, în timp ce bioactivitatea sticlei este păstrată.

Astfel, prezența acoperirilor biosticlă-polimer pe suprafața implanturilor de titan are un rol dublu în prevenirea eliberării ionilor metalici (făcându-le mai rezistente la coroziune) și în a face suprafața metalică mai bioactivă. Aceste rezultate recomandă utilizarea acestor materiale ca acoperiri pentru implanturile cu substrat de titan.

Mai mult decât atât, aplicarea unui potențial electric potrivit la mărime, are ca rezultat accelerarea proceselor chimice dintre electrozi, formând un strat compact de HA în foarte scurt timp, ceea ce ar scurta semnificativ perioada de recuperare a pacientului în urma unei fracturi sau intervenții din domeniul implantologiei.

Bibliografie

- [1] Amirtharaj Mosas KK, Chandrasekar AR, Dasan A, et al, Recent Advancements in Materials and Coatings for Biomedical Implants, Gels, 2022, 8: 323-337.
- [2] Bard A, Faulkner L, Whit H, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Third Edition, 2023, John Wiley eds.
- [3] Bodunrin M, Chown L, van der Merwe Jet al. Corrosion behavior of titanium alloys in acidic and saline media: role of alloy design, passivation integrity, and electrolyte modification, Corrosion Reviews, 2020, 38, 1: 25-47.
- [4] Cannio M, Bellucci D, Roether JA et al, Bioactive Glass Applications: A Literature Review of Human Clinical Trials, Materials, 2021, 14, 5440-1553.
- [5] Chen Q, Xu Y, Ma A et al. Study of the passivation and repassivation behavior of pure titanium in 3.5 wt% NaCl solution and 6 M HNO₃ solution, Corrosion Science, 2023, 224: 111538-111551.
- [6] Danewalia SS, Singh K, Bioactive glasses and glass-ceramics for hyperthermia treatment of cancer: state-of-art, challenges, and future perspectives, Materials Today Bio, 2021, 10: 100100-100121,
- [7] Du P, Li B, Chen J, et al, Novel Ti-based bulk metallic glass free of toxic and noble elements for bio-implant applications, Journal of Alloys and Compounds, 2022, 934: 167996-168006.
- [8] Hamdi DA, Jiang ZT, No K, et al, Biocompatibility study of multi-layered hydroxyapatite coatings synthesized on Ti-6Al-4V alloys by RF magnetron sputtering for prosthetic-orthopaedic implant applications, Applied Surface Science, 2019, 463: 292-299.
- [9] Hench LL, Bioceramics: From Concept to Clinic, J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74, issue 7, pp. 1487-1510.
- [10] Jaafar A, Hecker C, Árki P et al, Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coatings for Titanium Implants: A Review, Bioengineering, 2020, 7: 127-135.
- [11] Jiang J, Han G, Zheng X, Characterization and biocompatibility study of hydroxyapatite coating on the surface of titanium alloy, Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 645-651.
- [12] Joshi T, Sharma R, Mittal VK, et al. Comparative investigation and analysis of hip prosthesis for different bio-compatible alloys, Materials Today: Proceedings 2021, 43(1): 105-111.
- [13] Kokubo T, Yamaguchi S, Bioactive Layer Formation on Metals and Polymers, Editor(s): Paul Ducheyne, Comprehensive Biomaterials II, 2017, Elsevier: 311-332.
- [14] Liu W; Liu S; Wang L. Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications, Coatings, 2019, 9, 249-253.
- [15] Longo G, Girasole M, Pompeo G, et al. Effect of titanium carbide coating by ion plating plasma-assisted deposition on osteoblast response: A chemical, morphological and gene expression investigation, Surf. Coat. Tech., 2010, 204: 2605-2612.
- [16] López-Valverde N, Flores-Fraile J, Ramírez JM, Bioactive Surfaces vs. Conventional Surfaces in Titanium Dental Implants: A Comparative Systematic Review, J. Clin. Med., 2020, 9: 2047-2057.
- [17] Lu X, Wu Z, Xu K, Multifunctional Coatings of Titanium Implants Toward Promoting Osseointegration and Preventing Infection: Recent Developments, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 9, 2021: 1 – 7.
- [18] Pralhad AP, Shivprakash BB, Recent advances on the antibacterial coating on titanium

- implant by micro-Arc oxidation process, *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47: 5652-5662.
- [19] Prestat M, Thierry D, Corrosion of titanium under simulated inflammation conditions: clinical context and in vitro investigations, *Acta Biomaterialia*, 2021, 136: 72-87.
- [20] Schumacher M, Habibovic P, van Rijt S, Mesoporous bioactive glass composition effects on degradation and bioactivity, *Bioactive Materials*, 2021, 6 (7): 1921-1931.
- [21] Souza J, Sordi M, Kanazawa M, Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration, *Acta Biomaterialia*, 2019, 94: 112-131.
- [22] Tianqi G, Necla A, Pingping H et al., Untwining the topography-chemistry interdependence to optimize the bioactivity of nano-engineered titanium implants, *Applied Surface Science*, 2021, 570: 151083-151095.
- [23] Tiskaya M, Al-eesa NA, Wong FSL, Characterization of the bioactivity of two commercial composites, *Dental Materials*, 2019, 35, 12: 1757-1768.
- Contribuția autorilor:** conceptualizare LF; designul cercetării: LF, validarea metodologiei: LF; culegerea datelor: LF, analiza datelor și / sau interpretarea datelor: LF; scriere-pregătirea textului inițial LF, revizuire și editare: LF.
- Surse de finanțare:** *Această cercetare a fost susținută de un grant al Autorității Naționale pentru Cercetare Științifică și Inovare, CNCS/CCCDI - UEFISCDI, numărul de proiect PN-III-P2-2.1-PED-2016-0621, în cadrul PNCDI III” și de Uniunea Europeană, proiectul de fonduri structurale PRO-DD (POS-CCE, O.2.2.1., ID 123, SMIS 2637, ctr. Nr. 11/2009).*
- Conflicte de interes:** autorul nu are conflicte de interes relevante pentru acest articol.