Investigação do impacto da morfologia da superfície de PEO nas propriedades físico-químicas, mecânicas e eletroquímicas do filme de PPy

Palavras-Chave: Titânio; polipirrol; plasma eletroquímico de oxidação; corrosão; implantes dentais.

Autores(as):

Maria Luiza Costa Gonçalves, FOP Unicamp; Maria Helena Rossy Borges, FOP Unicamp; Júlia Maria Teixeira Teodoro, FOP Unicamp; Bruna Egumi Nagay, FOP Unicamp; Elidiane Cipriano Rangel, UNESP; Nilson Cristiano da Cruz, UNESP; Prof(ª). Dr(ª). Valentim Adelino Ricardo Barão (orientador), FOP Unicamp.

INTRODUÇÃO:

Implantes dentários devem apresentar desempenho funcional adequado, restaurando a função mastigatória e promovendo qualidade de vida ao paciente. O titânio comercialmente puro (Ticp) é amplamente utilizado devido à sua biocompatibilidade, resistência mecânica e estabilidade química. No entanto, sua exposição ao ambiente oral pode desencadear processos de degradação, comprometendo sua longevidade. Como alternativa, a eletrodeposição de polipirrol (PPy), um polímero condutor com propriedades anticorrosivas, citocompatíveis e de fácil síntese, tem sido proposta para proteção superficial.

Estudos anteriores demonstraram que a deposição de PPy sobre superfícies de Ti tratadas por plasma eletrolítico de oxidação (PEO) melhora significativamente as propriedades mecânicas e eletroquímicas do sistema. O PEO promove a formação de microporos e incorporação de cálcio e fósforo, elementos que favorecem a bioatividade e a formação de hidroxiapatita. A morfologia porosa gerada favorece o intertravamento do filme de PPy, conferindo maior adesividade e resistência.

Entretanto, os parâmetros do processo de PEO (tensão, frequência, tempo e temperatura) influenciam diretamente a estrutura e composição do revestimento, afetando a formação, tamanho e densidade dos poros. A literatura aponta que tensões mais elevadas aumentam a espessura e o diâmetro dos poros, enquanto maiores frequências aumentam sua quantidade. Tais variáveis impactam diretamente na adesão do PPy, bem como na resistência mecânica e à corrosão da superfície.

Dessa forma, torna-se fundamental investigar o efeito desses parâmetros na interface PEO/PPy, a fim de otimizar a performance desses sistemas em implantes dentários, contribuindo para sua durabilidade e segurança em aplicações clínicas.

OBJETIVO:

Investigar como diferentes parâmetros de tratamento de PEO e, consequentemente, as diferenças estruturais e morfológicas geradas na superfície, podem impactar as propriedades físico-químicas, mecânicas e eletroquímicas do filme de PPy depositado.

METODOLOGIA

Neste estudo, foram utilizados discos de titânio comercialmente puro (Ti cp, grau 2), com dimensões de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, compostos por 99,7% de Ti; 0,16% de O_2; 0,004% de N_2; 0,006% de C; 0,0019% de H_2 e 0,12% de Fe. Após o polimento metalográfico com lixa #320, os discos foram limpos em cuba ultrassônica utilizando detergente, água destilada e álcool isopropílico 70% por 10 minutos cada, e posteriormente secos com jatos de ar quente. Os espécimes foram então aleatoriamente distribuídos em três grupos experimentais, que diferiram entre si pelos parâmetros aplicados no tratamento por plasma eletrolítico de oxidação (PEO), seguido da deposição de polipirrol (PPy): grupo PEO1 (290 V/250 Hz), grupo PEO2 (350 V/500 Hz) e grupo PEO3 (500 V/1000 Hz). O tratamento PEO foi realizado em solução eletrolítica contendo acetato de cálcio e glicerofosfato dissódico (Ca/P = 0,08 M/0,02 M), mantida a 20 ºC por sistema de refrigeração. As amostras foram submetidas a 10 minutos de descarga com ciclo de trabalho fixado em 60%. Após o tratamento, os discos foram lavados com água deionizada e secos com ar quente. A seguir, a eletrodeposição do filme de PPy foi realizada por técnica galvanostática, em célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando potenciostato/galvanostato e solução aquosa contendo 0,2 M de pirrol e 0,2 M de ácido oxálico, sob corrente constante de 0,5 mA/cm² durante 500 segundos. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar.

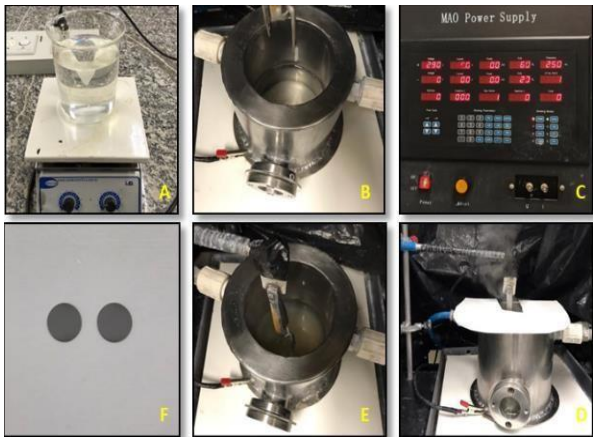

Figura 1. Sequência de etapas realizadas para anodização da superfície de Ti por meio de plasma eletrolítico de oxidação (PEO); (A) Preparo da solução eletrolítica; (B) Inserção da solução dentro da cuba e posicionamento dos discos; (C) Definição dos parâmetros

A caracterização das superfícies foi conduzida antes e após a deposição do PPy, permitindo avaliar as modificações promovidas pelos diferentes parâmetros de PEO e seu impacto nas propriedades mecânicas e eletroquímicas do filme. A morfologia e composição elementar foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com mapas de distribuição elementar. A topografia tridimensional foi avaliada por microscopia confocal de varredura a laser (CLSM), com ampliações de 50× e 150×. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação dos grupos funcionais. As análises de molhabilidade foram realizadas por meio de medições do ângulo de contato com água deionizada, utilizando o método da gota séssil. A rugosidade da superfície foi investigada por perfilometria, com obtenção dos parâmetros Ra, Rt, Rz e Rq.

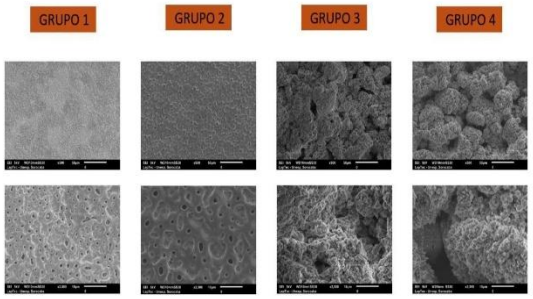

Figura 2. Micrografias, obtidas por MEV, dos grupos 1, 2,3 e 4 em seus respectivos aumentos (500x e 2.500x).

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de microdureza Vickers, com carga de 0,5 kgf por 15 segundos, e teste tribológico em sistema pin-on-disk customizado, com esfera de Zr-YTPZ (ø = 5 mm) contra os discos de Ti imersos em solução SBF, simulando o plasma sanguíneo. Durante o ensaio (1 N; 0,01 m/s; 100 s), o coeficiente de atrito foi monitorado por software e a perda de massa dos discos determinada por pesagem. A análise da área de desgaste foi realizada por MEV e microscopia óptica com ampliação de 120×, considerando largura, profundidade e extensão da faixa de desgaste. Para avaliar a adesividade do filme de PPy, foi realizado teste de push-out, utilizando bastão de resina colado ao filme com cianoacrilato e tracionado a 1 mm/min até falha.

Figura 3. Analise por eletroscopia de energia dispersiva (EDS), identificação e quantificação (%) dos elementos químicos presentes na superfície dos discos. Quanto maior a pigmentação, maior a concentração do elemento.

Por fim, a estabilidade eletroquímica das superfícies foi avaliada em solução SBF a 37 ± 1 ºC, em célula de três eletrodos acoplada a potenciostato. Foram conduzidos ensaios de potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica. A EIS foi realizada entre 100 kHz e 5 mHz, com amplitude de 10 mV, e os dados analisados pelo software Echem Analyst. As propriedades eletroquímicas (resistência à polarização, capacitância e parâmetros de Tafel) foram determinadas a partir das curvas de Nyquist, Bode e polarização, permitindo a avaliação do comportamento anticorrosivo das superfícies modificadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A variação dos parâmetros aplicados no processo de PEO resultou em superfícies com distintas características morfológicas, evidenciando a influência direta das condições de anodização nas propriedades físico-químicas das camadas formadas. No grupo 1, através do MEV, foi possível notar maior quantidade de poros com diâmetro reduzido (500x). O grupo 2 demonstrou presença de poros distribuídos, confirmando sucesso no processo do PEO, porém evidenciando menor quantidade dos mesmos. Além disso, nota-se que o diâmetro dos poros é maior neste parâmetro. O grupo 4 foi realizado como alternativa ao grupo 3, reduzindo sua frequência para 800Hz, uma vez não obtido sucesso com os parâmetros submetidos ao grupo 3. Devido alta frequência e potencial, formou-se grânulos na superfície do disco de Ticp. A medida com que os parâmetros são alterados, alteram-se também a composição química das superfícies avaliadas, podendo ser observado que, nos grupos 1 e 2 há uma maior concentração de Titânio (47,07% e 32,29%, respectivamente), quando comparados aos grupos 3 e 4 (0,145% e 0,28%, respectivamente). Por sua vez, os grupos 3 e 4 apresentaram maior concentração de Carbono (15,63% e 18,57%, respectivamente), Potássio (10,70% e 11,05%, respectivamente) e de Cálcio (29,20% e 28,18%, respectivamente), quando comparados com os grupos 1 e 2. A concentração de Oxigênio se mostrou semelhante nos 4 grupos.

No presente estudo, a avaliação morfológica das superfícies revestidas com polipirrol (PPy) evidenciou que, embora a composição química do polímero depositado tenha se mantido invariável entre os diferentes grupos experimentais, a organização estrutural do filme, bem como a disposição dos domínios globulares, apresentou variações marcantes. Essas diferenças morfológicas são presumivelmente atribuídas às características físico-químicas e topográficas das superfícies previamente tratadas por anodização por plasma eletrolítico (PEO), uma vez que a arquitetura porosa e a distribuição dos óxidos metálicos formados durante o PEO influenciam diretamente a nucleação e o crescimento do polímero condutor.

Adicionalmente, parâmetros como rugosidade superficial (Ra) e ângulo de contato (molhabilidade) demonstraram variações significativas entre os grupos, corroborando a estreita correlação entre morfologia, energia de superfície e comportamento interfacial. Tais propriedades são de particular relevância para aplicações biomédicas, especialmente no contexto de implantes, onde a interação com fluidos corporais e células pode ser modulada por essas características.

Do ponto de vista mecânico, os testes indicaram ausência de diferenças estatisticamente significativas na resistência ao desgaste entre os grupos, sugerindo que o revestimento de PPy mantém sua integridade estrutural independentemente da morfologia da superfície subjacente. Isso pode ser atribuído à forte adesão do polímero à matriz de titânio, favorecida pela ancoragem mecânica nos poros formados pelo PEO, bem como à capacidade do PPy de formar filmes compactos e resilientes. Tal desempenho sugere que o revestimento continua a exercer sua função protetora, atuando simultaneamente como uma barreira física e anódica contra a penetração de íons agressivos e a progressão de processos corrosivos.

Esses achados preliminares reforçam a importância da engenharia da superfície no desempenho funcional de revestimentos poliméricos condutores, apontando para a possibilidade de modular propriedades críticas por meio do ajuste fino dos parâmetros de anodização, mesmo antes da deposição de filmes biofuncionais

CONCLUSÕES:

Os resultados deste estudo evidenciam que a alteração dos parâmetros do tratamento por plasma eletrolítico de oxidação (PEO) influencia significativamente na morfologia e nas propriedades físico-químicas das superfícies de titânio, impactando

diretamente no desempenho do filme de polipirrol (PPy) eletrodepositado. Embora as propriedades mecânicas do filme tenham se mantido estáveis entre os grupos, observou-se que alterações na rugosidade, molhabilidade e microestrutura das superfícies tratadas influenciaram o comportamento eletroquímico e a adesividade do revestimento, aspectos decisivos para aplicações biomédicas.

Esses achados destacam a importância do controle dos parâmetros de anodização como ferramenta para otimizar o desempenho funcional de superfícies modificadas, visando maior estabilidade, resistência à corrosão e integração biológica em implantes dentários.

BIBLIOGRAFIA

Beline T, de Almeida AB, Azevedo Neto NF, Matos AO, Ricomini-Filho AP, Sukotjo C, Smeets PJM, et al. (2020). β-Ta2O5 thin film for implant surface modification triggers superior anti-corrosion performance and cytocompatibility of titanium. Applied Surface Science 520, 146326.

Bordin D, Cavalcanti IMG, Pimentel MJ, Fortulan CA, Sotto-Maior BS, Del Bel Cury AA, and da Silva WJ (2015). Biofilm and Saliva Affect the Biomechanical Behavior of Dental Implants. Journal of Biomechanics 48 (6): 997–1002.

Borges MHR, Nagay BE, Costa RC, Sacramento CM, Ruiz KG, Lander R, Van den Beucken JJJP, Fortulan CA, Rangel EC, da Cruz NC, Barão VAR.

A tattoo-inspired electrosynthesized polypyrrole film: crossing the line toward a highly adherent film for biomedical implant applications. Materials Today Chemistry. 2022, 26: 101095. doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101095.

Borges MHR, Nagay BE, Costa RC, Souza JGS, Mathew MT, Barão VAR. Recent advances of polypyrrole conducting polymer film for biomedical application: Toward a viable platform for cell-microbial interactions. Adv Colloid Interface Sci. 2023 Apr;314:102860. doi: 10.1016/j.cis.2023.102860. Epub 2023 Feb 16. PMID: 36931199.

Busuioc C, Voicu G, Zuzu ID, Miu D, Sima C, Iordache F, and Jinga SI (2017). Vitroceramic coatings deposited by laser ablation on Ti - Zr substrates for implantable medical applications with improved biocompatibility. Ceramics International 43 (7): 5498-5504.

Cordeiro JM, Negay BE, Ribeiro ALR, da Cruz NC, Rangel EC, Fais LMG, Vaz LG, et al. (2019). Functionalization of an experimental Ti-Nb-Zr-Ta alloy with a biomimetic coating produced by plasma electrolytic oxidation. Journal of Alloys and Compounds 770: 1038-48.

Costa RC, Nagay BE, Dini C, Borges MHR, Miranda LFB, Cordeiro JM, Souza JGS, Sukotjo C, Cruz NC, Barão VAR. The race for the optimal antimicrobial surface: perspectives and challenges related to plasma electrolytic oxidation coating for titanium-based implants. Adv Colloid Interface Sci. 2023 Jan;311:102805. doi: 10.1016/j.cis.2022.102805.

Costa RC, Souza JGS, Cordeiro JM, Bertolini M, de Avila ED, Landers R, Rangel EC, Fortulan CA, Retamal-Valdes B, da Cruz NC, Feres M, Barão VAR. Synthesis of bioactive glass-based coating by plasma electrolytic oxidation: Untangling a new deposition pathway toward titanium implant surfaces. J Colloid Interface Sci. 2020 Nov 1;579:680-698. doi: 10.1016/j.jcis.2020.06.102.

Dervisevic M, Dervisevic E, Cevik E, and Senel M (2017). Novel electrochemical xanthine biosensor based on chitosan polypyrrole gold nanoparticles hybrid bionanocomposite platform. Journal of Food and Drug Analysis, 25: 510-19.

Dini C, Nagay BE, Cordeiro JM, da Cruz NC, Rangel EC, Ricomini-Filho AP, and Barão VAR (2020). UV-photofunctionalization of a biomimetic coating for dental implants application. Materials Science and Engineering: C, 110: 110657.

Du Q, Wei D, Wang Y, Cheng S, Liu S, Zhou Y, et al. The effect of applied voltages on the structure, apatite-inducing ability and antibacterial ability of micro arc oxidation coating formed on titanium surface. Bioact. Mater. 2018;3:426–33. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.06.001.

Fage SW, Muris J, Jakobsen SS, and Thyssen JP (2016). Titanium: a review on exposure, release, penetration, allergy, epidemiology, and clinical reactivity. Contact Dermatitis 74 (6): 323–45.

Marques ISV, da Cruz NC, Landers R, Yuan JCC, Mesquita MF, Sukotjo C, Mathew MT, et al. (2015). Incorporation of Ca, P, and Si on bioactive coatings produced by plasma electrolytic oxidation: The role of electrolyte concentration and treatment duration. Biointerphases 10 (4), 041002.

Matos AO, Ricomini-Filho AP, Beline T, Ogawa ES, Costa-Oliveira BE, Almeida AB, Nociti Junior FJ, et al. (2017). Three-Species Biofilm Model onto Plasma-Treated Titanium Implant Surface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 152, 354–66.

Minguillán GG, Del Río J, Preciado A, Lynch CD, and Oyagüe RC (2020). Impact of the retention system of implant fixed dental restorations on the peri-implant health, state of the prosthesis, and patients' oral health-related quality of life. Journal of Dentistry 94, 103298.

Nagay BE, Dini C, Cordeiro JM, Ricomini-Filho AP, de Avila ED, Rangel EC, da Cruz NC, et al. (2019). Visible-light-induced Photocatalytic and Antibacterial Activity of TiO_2 Codoped with Nitrogen and Bismuth: New Perspective to Control Implant-biofilm-related Disease. ACS Applied Materials & Interfaces 11 (20): 18186-202.

Santos-Coquillat A, Mohedano M, Martinez-Campos E, Arrabal R, Pardo A, Matykina E. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications. Mater. Sci. Eng. C 2019;97:738–52.

Schwarz F, Derks J, Monje A, and Wang H-L. Peri-implantitis. Journal of Clinical Periodontology 45, S246–S266.

Sikdar S, Menezes PV, Maccione R, Jacob T, Menezes PL. Plasma electrolyticcoxidation (PEO) process-processing. Properties, and Applications, Nanomaterials 2021;11:1375. https://doi.org/10.3390/nano11061375

Songur F, Dikici B, Niinomi M, Arslan E. The plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings to enhance in-vitro corrosion resistance of Ti–29Nb– 13Ta–4.6Zr alloys: The combined effect of duty cycle and the deposition frequency. Surf. Coat. Technol 2019;374:345–54.

Wennerberg A, Albrektsson T (2000). Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants 15 (3): 331–44.