

## Elektrohemijska karakterizacija nesinterovane biokeramičke hidroksiapatit/lignin prevlake na titanu

*Dobijanje biokeramičke prevlake hidroksiapatit/lignin (HAP/Lig) na titanu iz etanolske suspenzije vršeno je postupkom elektroforetskog taloženja. Cilj rada je ispitivanje korozione stabilnosti nesinterovane HAP/Lig prevlake u simuliranom telesnom fluidu. Korišćene su metode registrovanja vremenske promene potencijala otvorenog kola i spektroskopije elektrohemijske impedancije. Nesinterovana HAP/Lig prevlaka na titanu pokazala je dobra zaštitna svojstva u ispitivanom rastvoru.*

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

### 1. UVOD

Titan se kao biokompatibilan metal uspešno primenjuje kod dentalnih i medicinskih implanata zbog svojih dobrih mehaničkih karakteristika i otpornosti prema koroziji. Literaturni podaci pokazuju da je korozija titana *in vivo* veća zbog interakcije implanata sa telesnim fluidom, proteinima i ćelijama. Prevlaka hidroksiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), i uopšte prevlake na bazi kalcijum-fosfata, koriste se za oblaganje biomedicinskih implanata zbog svoje sličnosti sa koštanim tkivom i mogućnosti da formiraju direktne hemijske veze sa okolnim tkivom nakon implantacije [1]. Sintetički HAP, osim što se čvrsto vezuje za koštanu strukturu, istovremeno pospešuje i formiranje novog koštanog tkiva na svojoj površini. Stoga, nanošenje HAP prevlake na metalni supstrat obezbeđuje potrebnu bioaktivnost i biokompatibilnost implanta [2]. Međutim, zbog krтости hidroksiapatita i skupljanja prilikom sinterovanja javlja se potreba za razvojem kompozitnih HAP/polimer prevlaka. Lignin, kao najzastupljeniji obnovljivi prirodni polimer na svetu, proučava se sa ciljem primene u biomedicini [3]. Lignin i njegovi 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 svojstava materijala baziranih na ligninu [4]. Lignin (Lig), ima potencijalnu primenu u biomedicini jer povećava adheziju i termičku stabilnost prevlaka hidroksiapatita.

Adresa autora: Tehnološko-metalurški fakultet,  
Beograd, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija  
Rad primljen: 28.08.2011.

Elektroforetsko taloženje je efikasna i adekvatna elektrohemijska metoda za nanošenje biokeramičkih prevlaka. [5-13]. Primenom ove metode formiraju se gusto pakovane keramičke prevlake homogene mikrostrukture [14]. Elektroforetsko taloženje HAP prevlaka na površini titana ima prednost u odnosu na druge metode zbog mogućnosti formiranja prevlake na predmetima kompleksnih oblika, kao i zbog jednostavnosti u instrumenataciji i jeftine opreme [15].

Cilj rada je dobijanje HAP/Lig prevlake na titanu iz etanolske suspenzije postupkom elektroforetskog taloženja i ispitivanje korozione stabilnosti dobijene HAP/Lig prevlake u simuliranom telesnom fluidu.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 2.1. Elektroforetsko taloženje HAP/Lig biokeramičke prevlake

Pločice titana (45 mm x 15 mm x 0,89 mm, Aldrich, čistoće 99,7 %) korišćene su kao supstrat za taloženje HAP/Lig prevlaka. Površina titana je tretirana poliranjem sa grubim i finim silicijum-karbidnim brusnim papirima, finoće P800 i P1200, redom, nakon čega je ispolirana na mokro sa 0,3  $\mu\text{m}$  aluminom. Nakon poliranja, pločice titana su odmašćene u acetonu 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.

U cilju dobijanja kompozitne prevlake korišćen je nanočestični HAP prah za pripremu suspenzije, dobijen modifikovanom precipitacionom metodom [16]. Za kataforetsko taloženje HAP/Lig prevlake, 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 meša-

lici, a potom tretirana 30 min u ultrazvučnom kupatilu, u cilju homogenizacije i postizanja stabilnosti. Dodavanjem 15  $\mu$ l koncentrovane hlorovodonične kiseline pH vrednost suspenzije je podešena na 2.

Elektroforetsko taloženje izvedeno je u ćeliji sa Ti pločicom kao radnom elektrodom i dve Pt pločice kao pomoćnim elektrodama, postavljenim 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, u cilju homogenizacije suspenzije HAP/Lig nanočestica. HAP/Lig prevlaka je taložena na titanu pri konstantnom naponu od 60 V i vremenu od 45 s. Dobijena HAP/Lig prevlaka osušena je na vazduhu, na sobnoj temperaturi. Masa prevlaka je iznosila 1,2 mg/cm<sup>2</sup>

## 2.2. Karakterizacija HAP/Lig biokeramičke prevlake

### 2.2.1. Metoda registrovanja vremenske promene potencijala otvorenog kola

Za određivanje zavisnosti potencijala otvorenog kola nesinterovane HAP/Lig prevlake kao i titana bez prevlake od vremena u simuliranom telesnom fluidu (SBF) korišćen je Reference 600™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Inc., Warminster, PA, USA), sa greškom merenja od 1 mV. Kao radna elektroda korišćena je titanska pločica, odnosno titanska pločica sa HAP/Lig prevlakom, a kao pomoćna elektroda platinska mrežica, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda. Merenje je vršeno u SBF rastvoru na temperaturi od 37 °C, čiji je sastav dat u tabeli 1.

Tabela 1 - Sastav simuliranog telesnog fluida

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

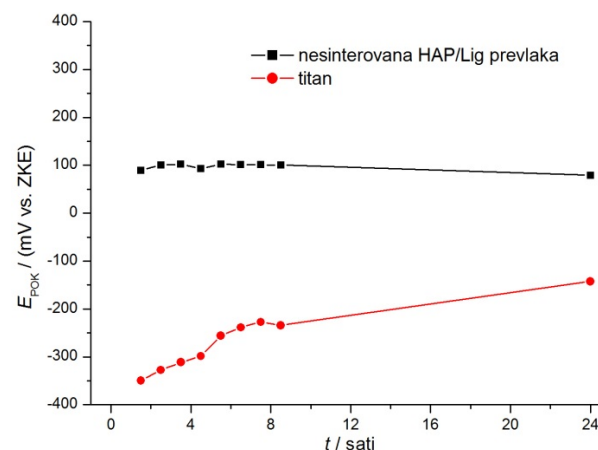
### 2.2.2. Spektroskopija elektrohemjske impedancije

Za merenje elektrohemjskih karakteristika nesinterovane HAP/Lig prevlake kao i titana bez prevlake korišćen je Reference 600™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Inc., Warminster, PA, USA). Kao radna elektroda korišćena je titanska pločica, odnosno titanska pločica sa HAP/Lig prevlakom, a kao pomoćna elektroda platinska mrežica, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda. Merenja su vršena na potencijalu otvorenog kola, opseg frekvencija pri merenju je bio 0,01 Hz – 100 kHz sa amplitudom naizmeničnog napona od  $\pm$ 5 mV. Za fitovanje impedansnih dijagrama korišćen je program Gamry Echem Analyst.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena delovanja simuliranog telesnog fluida za HAP/Lig prevlaku

Na slici 1 prikazane su krive zavisnosti potencijala otvorenog kola od vremena delovanja SBF rastvora na 37 °C za HAP/Lig prevlaku na titanu i titan kao referentni uzorak. Može se uočiti da su vrednosti potencijala otvorenog kola HAP/Lig prevlake na titanu u periodu od 24 h pozitivnije od vrednosti potencijala otvorenog kola titana bez prevlake, što pokazuje da HAP/Lig prevlaka na titanu ima dobra zaštitna svojstva.



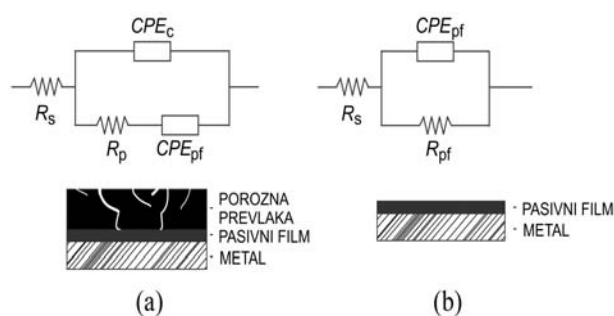
Slika 1 - Zavisnost potencijala otvorenog kola,  $E_{POK}$ , od vremena delovanja SBF rastvora na 37 °C, za HAP/Lig prevlaku na titanu i titan bez prevlake

### 3.2. Koroziona stabilnost HAP/Lig prevlake u simuliranom telesnom fluidu

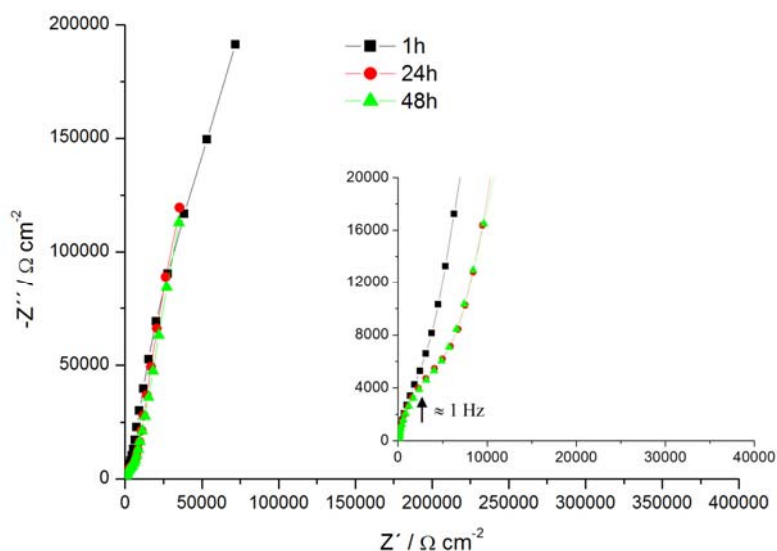
Za ispitivanje korozivne stabilnosti biokeramičke HAP/Lig prevlake na titanu korišćena je metoda

spektroskopije elektrohemijske impedancije. Ispitana je HAP/Lig prevlaka na titanu, a kao referentni uzorak ispitan je titan bez prevlake. Merenja su vršena u simuliranom telesnom fluidu (SBF), na temperaturi od 37 °C u periodu od 48 h.

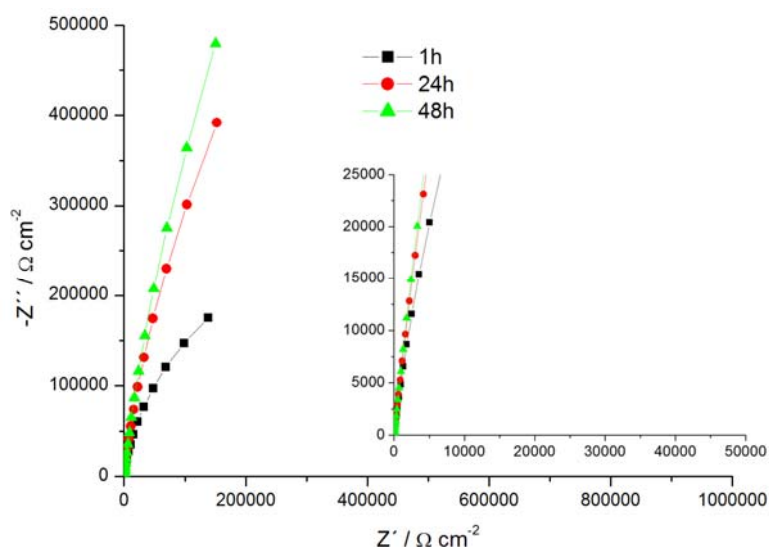
Za fitovanje impedansnih dijagrama u programu Gamry Echem Analyst korišćena su ekvivalentna električna kola na slici 2. Za HAP/Lig prevlaku na titanu korišćeno je kolo na slici 2a, a kolo na slici 2b je korišćeno za titan bez prevlake, gde je  $R_s$  – otpornost elektrolita,  $R_p$  – otpornost elektrolita u porama HAP/Lig prevlake,  $CPE_c$  – element sa konstantnim faznim uglom HAP/Lig prevlake,  $R_{pf}$  – otpornost pasivnog filma  $TiO_2$ ,  $CPE_{pf}$  – element sa konstantnim faznim uglom pasivnog filma  $TiO_2$ .



Slika 2- Ekvivalentna električna kola za: (a) HAP/Lig prevlaku na titanu i (b) titan bez prevlake, u simuliranom telesnom fluidu



Slika 3 - Impedansni dijagram u kompleksnoj ravni za HAP/Lig prevlaku na titanu nakon 1, 24 i 48 h delovanja SBF rastvora na 37 °C. Insert: u opsegu frekvencija od 100 mHz do 100 kHz



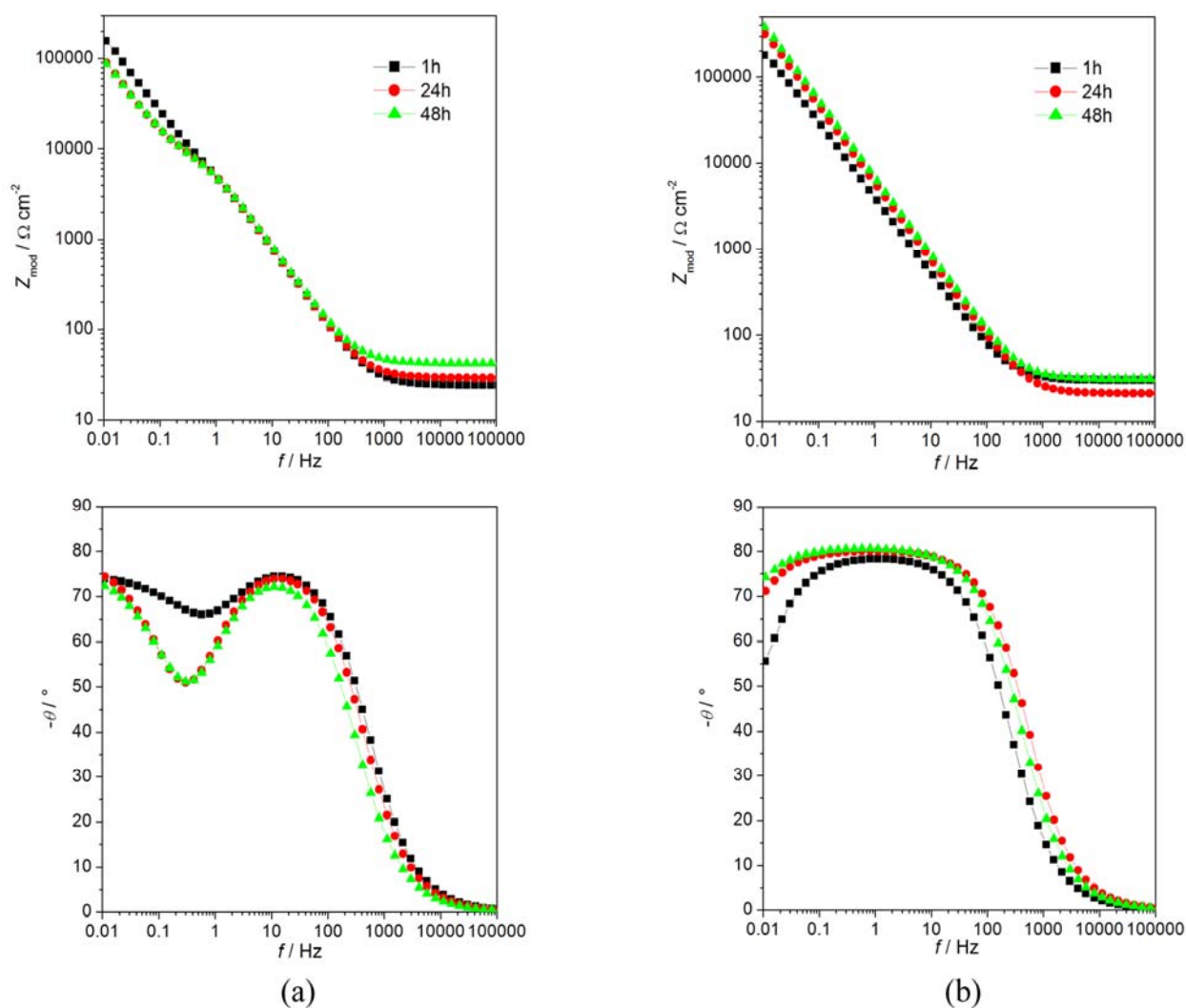
Slika 4 - Impedansni dijagram u kompleksnoj ravni i ekvivalentno kolo za titan bez prevlake nakon 1, 24 i 48 h delovanja SBF rastvora na 37 °C

Na slikama 3 i 4 prikazani su dijagrami u kompleksnoj ravni za HAP/Lig prevlaku na titanu i titan bez prevlake, redom, nakon 1, 24 i 48 h delovanja SBF rastvora na 37 °C. Dijagram u kompleksnoj ravni za HAP/Lig prevlaku na titanu (slika 3) odgovara ekvivalentnom električnom kolu na slici 2a, pri čemu polukrug na visokim frekvencijama u opsegu od 100 kHz do 1 Hz (insert na slici 3) odgovara HAP/Lig prevlaci, a impedansni odgovor na niskim frekvencijama u opsegu od 1 Hz do 10 mHz opisuje pasivni film  $\text{TiO}_2$  ispod HAP/Lig prevlake.

Dijagram u kompleksnoj ravni za titan bez prevlake (slika 4) odgovara ekvivalentnom električnom kolu na slici 2b, pri čemu se uočava pojava jednog polukruga koji odgovara pasivnom filmu  $\text{TiO}_2$ , i čiji se poluprečnik povećava sa vremenom delovanja SBF

rastvora što ukazuje na povećanje debljine pasivnog sloja  $\text{TiO}_2$  [17, 18].

Bodeovi dijagrami za HAP/Lig prevlaku na titanu i titan bez prevlake su prikazani na slikama 5a i 5b, redom, dok su vrednosti parametara ekvivalentnih električnih kola dati u tabeli 2. Vrednosti otpornosti u porama prevlake,  $R_p$ , i kapacitivnost prevlake,  $CPE_c$ , su konstantni tokom vremena delovanja SBF rastvora što ukazuje na korozionu stabilnost HAP/Lig prevlake u ispitivanom rastvoru. S druge strane, kod titana bez prevlake, vrednosti otpornosti pasivnog filma  $\text{TiO}_2$ ,  $R_{pf}$ , sa vremenom rastu dok vrednosti kapacitivnosti,  $CPE_{pf}$ , opadaju što ukazuje da dolazi do rasta pasivnog filma sa vremenom delovanja SBF rastvora. Slično ponašanje uočeno je i kod HAP prevlaka na titanu [19].



Slika 5 - Bodeovi dijagrami za: (a) HAP/Lig prevlaku na titanu i (b) titan bez prevlake, nakon 1, 24 i 48 h delovanja SBF rastvora na 37 °C

Tabela 2 - Parametri ekvivalentnog električnog kola za HAP/Lig prevlaku i titan bez prevlake

uzorak	vreme (h)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$CPE_{pf}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_{pf}$	$R_{pf}$ ( $k\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	$CPE_C$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$n_C$	$R_p$ ( $k\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
HAP/Lig prevlaka na titanu	1	24.1	23.4	0.79		32.6	0.88	13.2
	24	28.9	81.5	0.87		32.7	0.87	12.7
	48	42.0	79.1	0.84		32.6	0.84	11.9
titan bez prevlake	1	29.9	48.8	0.88	435.5			
	24	21.1	32.6	0.89	1946			
	48	30.8	28.0	0.90	3215			

#### 4. ZAKLJUČAK

Elektroforetskim taloženjem dobijena je kompaktna, dobro prijanajuća HAP/Lig prevlaka na titanu. Za ispitivanje korozijske stabilnosti biokeramičke HAP/Lig prevlake na titanu korišćena je metoda registrovanja vremenske promene potencijala otvorenog kola i metoda spektroskopije elektrohemijske impedancije. Ispitana je nesinterovane HAP/Lig prevlaka, a kao referentni uzorak ispitan je titan bez prevlake. Merenja su vršena u simuliranom telesnom fluidu (SBF), na temperaturi od 37 °C. Pokazano je da nesinteovana HAP/Lig prevlaka pokazuje dobra zaštitna svojstva.

#### ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekata III 45019.

#### LITERATURA

- [1] Kodama A., Bauer S., Komatsu, Asoh H., Ono S., Schmuki P., **Acta Biomater.** 5, p. 2322-2330, 2009
- [2] Albayrak O., El-Atwani O., Altintas S., **Surf. Coating Technol.** 202, p. 2482-2487, 2008
- [3] A.-M. Boudet, **Plant Physiol. Bioch.** 38, p. 81-96, 2000
- [4] I.E. Raschip, C. Vasile, D. Ciolacu, G. Cazacu, **High Perform. Polym.** 19, p. 603-620, 2007
- [5] K. Simović, V.B. Mišković-Stanković, D. Kićević, P. Jovanić, **Colloids Surfaces, A** 209, p. 47-55, 2002
- [6] I. Corni, M.P. Ryan, A.R. Boccaccini, **J. Eur. Ceram. Soc.** 28, p. 1353-1367, 2008
- [7] S. Eraković, Đ. Veljović, P.N. Diouf, T. Stevanović, M. Mitrić, S. Milonjić, V. Mišković-Stanković, **Int. J.Chem. React. Eng.** 7, Article A62, 2009
- [8] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, Đ.T. Janačković, Z.M. Kačarević-Popović, R.D. Petrović, **Colloids Surfaces, A** 274, p.185-191, 2006
- [9] 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, **Colloids Surfaces, A** 341, p. 110-117, 2009
- [10] C. Kaya, I. Singh, A.R. Boccaccini, **Adv. Eng. Mater.** 10, p. 131-138, 2008.
- [11] M.S. Djošić, N. Bibić, M.N. Mitrić, M. Šiljegović, J.N. Stojanović, B. Jokić, Dj.T. Janačković, V.B. Mišković-Stanković, **J. Optoelectron. Adv. M.** 11, p. 1848-1854, 2009.
- [12] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, V.V. Srdić, **J. Serb. Chem. Soc.** 72, 275-287, 2007
- [13] S.G.Erakovic, V.V.Panic, B.M.Jokic, S.I. Stevanovic, V. B.Miskovic-Stankovic, *Zastita materijala* 51, 24-29, 2010
- [14] I. Zhitomirsky, L. Gai-Or, **J. Mater. Sci. Mater. Med.** 8, p. 213-219, 1997

- [15] Aldabergenova S. B., Ghicov A., Albu S., Macak J. M., Schmuki P., **J. Non-Crystall. Sol.**, 354, p. 2190-2194, 2008
- [16] Dj. Veljovic, B. Jokic, R. Petrovic, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janackovic, **Ceram. Int.** 35, p. 1407-1413, 2009
- [17] J.E.G Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, **J. of Electroanal. Chem.**, 471, p. 109-115, 1999
- [18] Deliang Qiu, Lejiao Yang, Yansheg Yin, Aiping Wang, **Surf. Coat. Tech.**, 205, p. 3280-3284, 2011
- [19] C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, S.I. Drob, **Corros. Sci.**, 53, p. 992-999, 2011

## ABSTRACT

### ELECTROCHEMICAL CHARACTERISATION OF NON-SINTERED BIOCERAMIC HYDROXYAPATITE/LIGNIN COATINGS ON TITANIUM

*The bioceramic hydroxyapatite/lignin (HAP/Lig) coatings were obtained from ethanol suspension by electrophoretic deposition on titanium. The aim of this work was to investigate the corrosion stability of non-sintered HAP/Lig coatings in simulated body fluid (SBF). Using the open circuit potential-time measurements and electrochemical impedance spectroscopy, it was shown that investigated non-sintered HAP/Lig coating on titanium exhibited good protective properties during immersion in SBF solution.*

**Key words:** *Bioceramic coatings, hydroxyapatite, lignin, electrophoretic deposition, simulated body fluid, electrochemical impedance spectroscopy.*

Paper received: 28.08.2011.