

Implantação Iônica de Baixa Energia de Íons de Prata em Titânio

Fernanda Elisa Demore Palandi*, Fernando Graniero Echeverrigaray*, Cesar Henrique Wanke, Carlos Alejandro Figueroa*, Israel Jacob Rabin Baumvol*, Cesar Aguzzoli*

Resumo

Na medicina moderna, os biomateriais têm sido largamente utilizados como implantes. Dentre os biomateriais, o titânio de classe medicinal destaca-se pelo seu elevado grau de biocompatibilidade. Entretanto, órteses e próteses infectadas com microrganismos pós-implantadas requerem cirurgias e intervenções médicas que são dispendiosas e o tratamento pode levar meses. Para combater infecções associadas a implantes, a melhor estratégia é prevenir que elas ocorram. Uma das estratégias é a implantação de íons de prata no titânio. Neste trabalho, íons de prata foram implantados a baixas energias (4 keV) no titânio de uso medicinal com o objetivo de tornar a superfície do titânio bactericida e, assim, inibir a formação de biofilme. A implantação foi realizada em um equipamento do tipo Ion Plating. As amostras foram analisadas por espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GD-OES) e difração de raios X (XRD). Os resultados obtidos mostram que a prata está implantada em profundidade de até 10 nm, corroborando com os dados da simulação realizada previamente. Além disso, a estratégia utilizada neste trabalho pode ser aplicada em escala industrial, devido ao tipo de equipamento utilizado para o tratamento da superfície.

Palavras-chave

Titânio, Íons de Prata, Ion Plating, Implantação de Prata.

Low Energy Ion Implanting of Silver Ion in Titanium

Abstract

In modern medicine, biomaterials have been widely used as implants. Among biomaterials, titanium medical class is distinguished by its high degree of biocompatibility. However, orthoses and prostheses infected with post-implanted microorganisms require surgeries and medical interventions that are costly and treatment can take months. To combat infections associated with implants, the best strategy is to prevent them from occurring. One strategy is the silver ion implantation in titanium. In this work, silver ions were implanted at low energies (4 keV) in medical titanium with the goal to render bactericidal titanium surface and therefore, inhibit biofilm formation. The implantation was done using the Ion Plating equipment. After ion implantation, the samples were analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry, Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy and X-Ray Diffraction. The results show that the silver was implanted at depths up to 10 nm, corroborating simulation data. In addition, the strategy used in this work can be applied on an industrial scale due to the type of equipment used for the surface treatment.

Keywords

Titanium, silver ion, Ion Plating, silver implantation.

I. INTRODUÇÃO

Na ciência médica moderna, os biomateriais desempenham um importante papel na substituição de órgãos, tecidos e implantes ortopédicos [1]–[3], podendo atuar até como auxiliares de funções. Além da biocompatibilidade e das propriedades físicas e químicas, a ação bactericida é de enorme importância para os biomateriais. Isso por que infecções, que geralmente são causadas pela adesão e crescimento de

bactérias nestes materiais, podem levar a graves complicações em pacientes. Os implantes infectados requerem cirurgias e intervenções médicas extensas e dispendiosas e o tratamento pode levar meses. Desta forma, a melhor estratégia é aquela que previne que tais contaminações ocorram [2], [3].

Existem alguns materiais utilizados para este fim como o aço inox [4], o titânio puro e suas ligas [5], [6] e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) [3]. Dentre estes biomateriais, o titânio de classe medicinal destaca-se pelo seu elevado grau de biocompatibilidade, módulo de elasticidade relativamente baixo, resistência à fadiga, boa conformabilidade, usinabilidade e resistência à corrosão [7]. O titânio foi introduzido aos materiais de uso médico durante a Segunda Guerra Mundial [5], [8].

A prata, segundo a literatura, quando em baixa concentração em comparação com outros íons de metais pesados, tem

* Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PGMAT–Universidade de Caxias do Sul, R. Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul-RS-Brasil, CEP 95070-560
chwanke@gmail.com, caguzzol@ucs.br

Data de envio: 29/01/2014

Data de aceite: 15/04/2014

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v2iss1p26>

propriedades antibacterianas sem quaisquer efeitos tóxicos [9]–[11]. Por esta razão, a prata é o elemento mais utilizado em pesquisas que visam o efeito bactericida. Algumas delas relatam um tratamento eficaz para reduzir a infecção bacteriana nas zonas próximas à prata na superfície dos biomateriais [9], [12]–[15]. Íons de prata são usados para controlar o crescimento de bactérias em uma variedade de aplicações médicas, incluindo cateteres e feridas de queimadura [16], [17].

A implantação iônica é um método bastante utilizado para a introdução de prata nos biomateriais [6], [12], [14], [18]–[20]. Apesar dos excelentes resultados obtidos nestes trabalhos no que diz respeito à inibição da formação do biofilme, ainda não é possível utilizá-la em larga escala industrial, uma vez que, em dados mais otimistas, a área superficial implantada pode ser algo em torno de apenas 4 cm^2 e com tempo de duração de 12 a 14 horas. Além disso, os íons implantados requerem uma energia mínima de 30 keV, para atingir concentrações de 1×10^{16} átomos de prata por centímetro quadrado (átomos de $\text{Ag} \cdot \text{cm}^2$) em regiões mais próximas da superfície, o que eleva o consumo de energia e torna inviável a aplicação prática baseada neste método [18], [19].

Este trabalho tem o objetivo de propor o desenvolvimento de uma nova estratégia para modificação da região próxima à superfície do titânio, acreditando-se que um efeito bactericida significativo possa ser obtido mediante a implantação de Ag^+ com concentrações em torno de 10^{15} átomos de $\text{Ag} \cdot \text{cm}^2$ em profundidades menores do que 10 nm. Reduzindo, assim, o número de contaminações por microrganismos patogênicos formadores de biofilmes. Para atingir este objetivo, íons de prata foram implantados em baixas energias (4 keV) em amostras de titânio puro utilizando um equipamento de Ion Plating modificado. A superfície foi caracterizada via espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), difração de raios X em ângulo rasante (GAXRD) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES). Antes de se proceder a implantação, fez-se uma simulação de Monte Carlo utilizando o software SRIM [21] para prever a profundidade de implantação dos Ag^+ , considerando a energia dos íons igual a 4 keV.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o titânio comercialmente puro, obtido na Sandincox (Sorocaba — SP), empresa autorizada a fabricar implantes de biometais para função ortopédica e odontológica. As amostras têm dimensões de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ e foram limpas por imersão em acetona P.A. em banho de ultrassom durante 10 minutos. Após serem secadas, elas foram submetidas à implantação iônica. Os íons de prata utilizados foram obtidos a partir de *pellets* de prata com pureza de 99,99% fornecido pela empresa Kurt L. Lesker Company, dos Estados Unidos.

A implantação iônica foi feita utilizando o *Ion Plating*. A câmara de vácuo construída em aço inoxidável AISI 304 tem diâmetro de 600 mm e altura de 900 mm. Esta técnica apresenta as seguintes vantagens: implantação de íons próximos à superfície dos metais alvo, controle fácil da profundidade e concentração, baixa contaminação, e ao mesmo tempo, a de preservar o volume e as propriedades físico-químicas do material original [19].

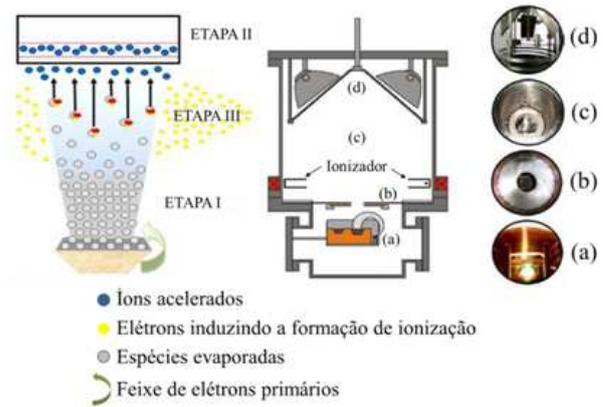


Fig. 1: Principais etapas e componentes do processo (a) canhão de elétrons; (b) diafragma de íris; (c) câmara de implantação e (d) porta amostra polarizado com alta tensão (*bias*) de -4 kV.

TABELA I: Condição das implantações em baixas energias

Amostra	Tempo (min)	Corrente de emissão (mA)	Corrente do filamento (A)
I	40	20	15
II	20	20	15
III	45	14	14,6
IV	30	20	15
V	15	30	15,4

Os íons de prata foram implantados seguindo um processo de três etapas, conforme mostra a Figura 1. A etapa I representa a evaporação térmica da prata com pureza de 99,99% em peso, ocasionada pela colisão dos elétrons emitidos pelo canhão de elétrons. A etapa II mostra um feixe de elétrons induzindo a formação de íons de Ag . A etapa III mostra a aceleração dos íons produzidos em direção ao porta-amostra polarizado com alta tensão (*bias*) de -4 kV. A pressão de base foi de 1×10^{-7} mbar. O controle da quantidade de material evaporado foi feito através de um sensor piezoelétrico localizado acima do ionizador na região central da câmara.

Simulação de Monte Carlo foi utilizada para prever a interação dos íons de prata com os átomos de titânio e para prever a profundidade da implantação dos Ag^+ . Tal simulação foi feita com o auxílio do software *Stopping and Range of Ions in Matter* — SRIMTM [21]. Este programa calcula as interações de íons do feixe com os átomos da amostra, utilizando várias aproximações físicas [22]. Neste trabalho a simulação foi ajustada com os padrões de energia de aceleração do feixe de íons de prata de -4 keV e o alvo como sendo titânio.

A Tabela I mostra as condições das implantações em baixas energias.

RBS foi utilizada para determinar a distribuição em profundidade da espécie química e da quantidade total de átomos desta espécie. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes, da qual se pode extrair a espessura da camada modificada, diante do conhecimento de sua densidade nominal. A quantificação do espectro na RBS foi obtida a partir de um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi por

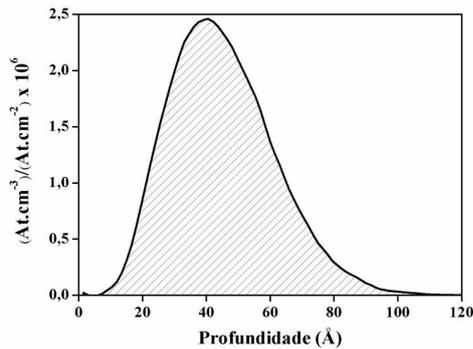


Fig. 2: Simulação de Monte Carlo para o espalhamento de íons de prata no titânio.

centímetro quadrado.

As medidas foram realizadas com feixe incidente de He^+ , com energia de 2 MeV. O detector está posicionado a 165° do feixe.

Para identificar as fases cristalinas presentes após a implantação, utilizou-se GAXRD. A fonte utilizada foi o $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Para maior detecção de prata na superfície, fez-se incidir o feixe com ângulo rasante de 1° . Foram utilizados padrões de difratograma da JCPDS — International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30 de números 04-0783 e 44-1294 para a prata e titânio, respectivamente. O Equipamento utilizado foi XRD-6000 da Shimadzu.

Para determinar o perfil de profundidade e quais elementos estão presentes, utilizou-se espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (Glow-discharge optical emission spectroscopy – GD-OES). Utilizou-se uma potência de 15 W e uma pressão de 650 Pa.

III. RESULTADOS

A. Simulação SRIM

A Figura 2 mostra a simulação do alcance dos íons de prata no titânio resultando em uma profundidade máxima de aproximadamente 10 nm, e que a maior quantidade de íons de prata situa-se na profundidade de 4,4 nm. A curva Gaussiana sugere uma distribuição normal de concentração de prata no substrato.

B. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, RBS

A Figura 3 mostra os sinais característicos de titânio (substrato) e de prata das amostras. Uma vez que a quantidade de íons implantados é pequena (dose baixa), a distribuição em profundidade será utilizada para a obtenção da concentração da espécie química em questão (Ag).

Analisando os valores de concentração relativos aos tempos de implantação de 15 e 45 min (veja Figura 4), percebe-se que um menor tempo e uma maior corrente de emissão acarretam em uma maior concentração de átomos de prata. Ao avaliar a concentração das três amostras, I, II e IV, onde a corrente de emissão permaneceu a mesma e o tempo

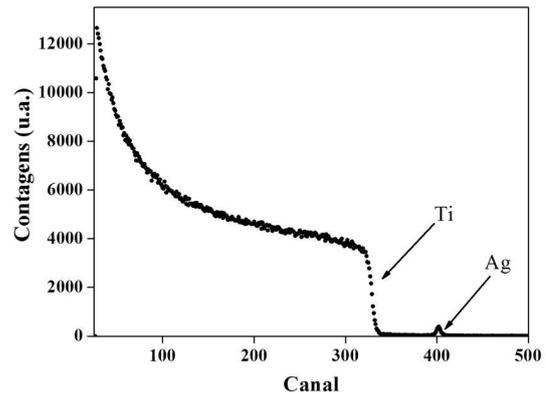


Fig. 3: Espectro de RBS da amostra I.

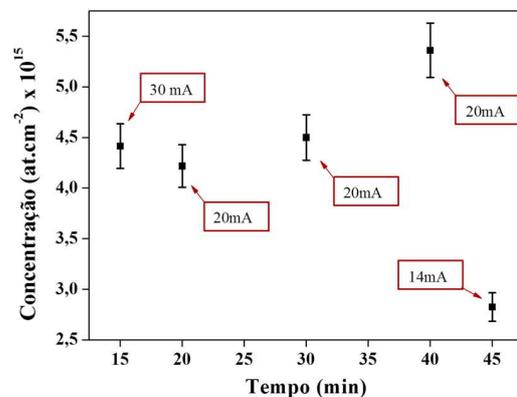


Fig. 4: Concentração de átomos de prata por centímetro quadrado versus tempo de implantação.

decorrido aumentou, observa-se um aumento exponencial na concentração de átomos de prata em função do tempo de implantação. Desta forma, é válida a proporcionalidade em que, aumentando-se a corrente de emissão, diminui-se exponencialmente o tempo e vice-versa. Este resultado é de extrema importância para aplicações industriais, visto que com um menor tempo de tratamento das peças podem ser processadas um número maior de peças, mesmo que a corrente utilizada tenha um valor maior.

C. Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente, GD-OES

A Figura 5 mostra a análise qualitativa de GD-OES para a caracterização das amostras, representando um perfil de concentração em profundidade dos elementos envolvidos. Comparando as Figuras 2 e 5 pode-se observar que a profundidade da prata vai de aproximadamente 1 a 10 nm, sendo o tempo (abscissa da Figura 5) linearmente proporcional à profundidade e a tensão (ordenada da Figura 5) linearmente proporcional à concentração. Além disso, o fato de a curva do titânio não apresentar um crescimento abrupto, tem-se que a prata está de fato implantada na superfície do titânio. A presença do oxigênio dá-se tanto pela provável oxidação do titânio quanto da prata. Os resultados obtidos por esta técnica

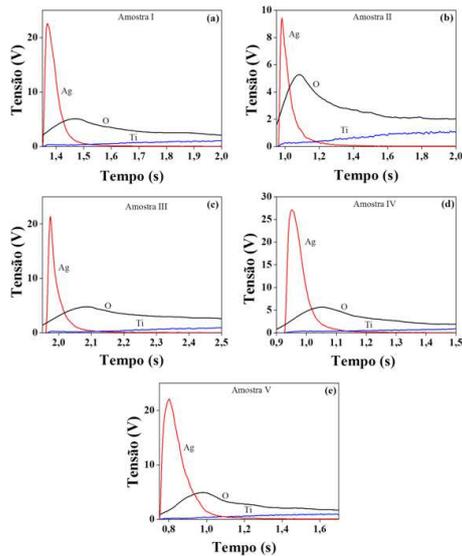


Fig. 5: Perfil de concentração de prata, titânio e oxigênio das amostras: (a) amostra I; (b) amostra II; (c) amostra III; (d) amostra IV; (e) amostra V.

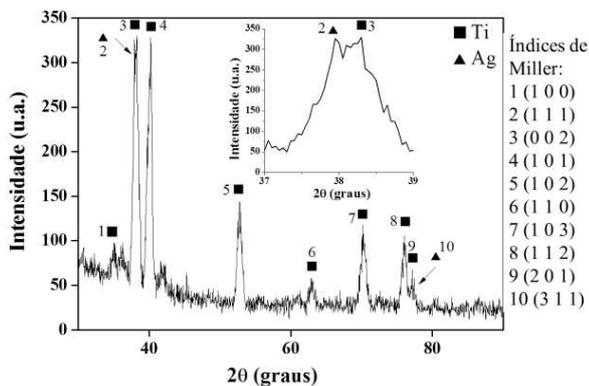


Fig. 6: Difratoograma da amostra I, juntamente com os índices de Miller.

estão em acordo com as simulações realizadas, uma vez que o perfil da prata na Figura 5 corresponde ao perfil obtido pela simulação (Figura 2).

D. Difração de Raios X, XRD

A Figura 6 mostra o difratograma de XRD da amostra I. De acordo com os padrões estabelecidos, foram encontrados diversos picos característicos do titânio com estrutura hexagonal, e dois picos indicativos de prata cúbica. O detalhe da Figura 6, que representa a ampliação da curva entre 37 e 39 graus, evidencia dois picos de maior intensidade, um da prata e outro do titânio (os índices de Miller estão indicados ao lado). Com relação ao ângulo rasante (1°), obteve-se os picos encontrados de prata na intensidade relativa de 100 e 26%.

IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho, íons de prata foram implantados em titânio puro, via Ion Plating, com uma tensão de aceleração de -4 kV.

Os resultados obtidos permitem concluir que a prata está implantada na superfície do titânio, tendo profundidade de até 10 nm para a tensão de aceleração, como previsto pela simulação de Monte Carlo e confirmado por RBS, GD-OES e XRD.

Além disso, a implantação iônica de baixa energia utilizando o Ion Plating apresenta viabilidade técnica em escala industrial, onde a área disponível está na ordem de 200 cm^2 no equipamento utilizado, mas pode ser construído e áreas com ordens de grandeza maior. Igualmente, o tempo necessário para a realização do processo é plausível para o setor industrial, sendo este de no máximo uma hora, dependendo da profundidade necessária de implantação e da corrente de emissão de íons de prata. Caso seja necessário implantar em menores profundidades, diminui-se a tensão de aceleração dos íons, da mesma forma que para maiores profundidades, aumenta-se a tensão.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Meinert, and G. K. Wolf, "Corrosion studies of stainless steel 316l, modified by ion beam techniques, under simulated physiological conditions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1148–1156, 1998.
- [2] H. Q. Tang, H. J. Feng, et al., "A study on antibacterial properties of ag+implanted pyrolytic carbon," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5633–5636, 2007.
- [3] Y. Shinonaga, and K. Arita, "Antibacterial effect of acrylic dental devices after surface modification by fluorine and silver dual-ion implantation," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 3, pp. 1388–1393, 2012.
- [4] H. w. Ni, H. s. Zhang, et al., "Antibacterial properties and corrosion resistance of aisi 420 stainless steels implanted by silver and copper ions," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 19, no. 4, pp. 322–327, 2012.
- [5] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, no. 3–4, pp. 49–121, 2004.
- [6] T. R. Rautray, R. Narayanan, and K.-H. Kim, "Ion implantation of titanium based biomaterials," *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, pp. 1137–1177, 2011.
- [7] B. S. Necula, I. Apachitei, et al., "An electron microscopic study on the growth of TiO₂-Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, no. 6, pp. 2751–2757, 2011.
- [8] B. Kasemo, "Biocompatibility of titanium implants: Surface science aspects," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 49, no. 6, pp. 832–837, 1983.
- [9] D. R. Monteiro, L. F. Gorup, et al., "The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver," *International Journal of Antimicrobial Agents*, vol. 34, no. 2, pp. 103–110, 2009.
- [10] L. Zhao, H. Wang, et al., "Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles," *Biomaterials*, vol. 32, no. 24, pp. 5706–5716, 2011.
- [11] A. Melaiye, and W. J. Youngs, "Silver and its application as an antimicrobial agent," *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, vol. 15, no. 2, pp. 125–130, 2005.
- [12] Y. Zheng, J. Li, et al., "Antimicrobial and osteogenic effect of ag-implanted titanium with a nanostructured surface," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 7, pp. 875–884, 2012.
- [13] H. Cao, X. Liu, et al., "Biological actions of silver nanoparticles embedded in titanium controlled by micro-galvanic effects," *Biomaterials*, vol. 32, no. 3, pp. 693–705, 2011.
- [14] P. Luo, S.-N. Wang, et al., "Surface characteristics, corrosion behavior, and antibacterial property of ag-implanted niti alloy," *Rare Metals*, vol. 32, no. 2, pp. 113–121, 2013.

- [15] P. Zhang, Z. Zhang, and W. Li, "Antibacterial coating incorporating silver nanoparticles by microarc oxidation and ion implantation," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, pp. 8, 2013.
- [16] S. Silver, and L. T. Phung, "Bacterial heavy metal resistance: New surprises," *Annual Review of Microbiology*, vol. 50, no. 1, pp. 753–789, 1996.
- [17] R. M. Slawson, M. I. V. Dyke, et al., "Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms," *Plasmid*, vol. 27, no. 1, pp. 72–79, 1992.
- [18] J. F. Ziegler, "High energy ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 6, no. 1–2, pp. 270–282, 1985.
- [19] J. K. Hirvonen, "Ion beam processing for industrial applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 116, no. 0, pp. 167–175, 1989.
- [20] Y. Z. Wan, S. Raman, et al., "Surface modification of medical metals by ion implantation of silver and copper," *Vacuum*, vol. 81, no. 9, pp. 1114–1118, 2007.
- [21] J. Zeigler, "SRIM & TRIM - the stopping and range of ions in matter," www.srim.org, Acessado dia 10/01/1013.
- [22] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, "SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010)," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, 2010.