

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

ANGELO GONÇALVES DE PAULA

**Proposta de Fabricação de Hidroxiapatita Através do Processo de
Eletrodeposição**

CURITIBA
Agosto / 2006

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ

ANGELO GONÇALVES DE PAULA

Proposta de Fabricação de Hidroxiapatita Através do Processo de Eletrodeposição

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Ciências Exatas e de Tecnologia, Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Beatriz Luci Fernandes

CURITIBA
Agosto / 2006

ANGELO GONÇALVES DE PAULA

**Proposta de Fabricação de Hidroxiapatita Através do Processo de
Eletr deposição**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Profa. Dra. Beatriz Luci Fernandes
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof. Dr. Etney Neves
Instituto Grade de Ciências Básicas

Prof. Dr. João Eduardo Nicoluzzi
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Curitiba, 31 de agosto de 2006.

DEDICATÓRIA

À comunidade científica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Beatriz L. Fernandes, pela total dedicação, apoio e paciência em todos os momentos.

Aos meus colegas de mestrado, em especial à Andréia, ao Denis e ao Cleo.

Aos meus amigos da SELF e aos companheiros do trabalho.

Ao Prof. Dr. Etney Neves, pelo inestimável auxílio.

Aos meus familiares pelo apoio irrestrito e paciência.

E sobretudo, agradeço a Deus por esta oportunidade.

RESUMO

A hidroxiapatita é um dos materiais mais promissores na fabricação de enxertos ósseos, devido à excelente biocompatibilidade e à sua similaridade química com a porção mineral do osso. Sua produção pode ser de origem natural ou sintética. São vários os processos de fabricação de hidroxiapatita e a qualidade do produto depende do tipo e parâmetros utilizados no processo. Estes processos são demorados e pouco eficientes em relação à quantidade produzida. O processo de eletrodeposição é, normalmente, utilizado para revestimentos de materiais metálicos e é conhecido como um processo de baixo custo, simples e rápido. O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade técnica de tornar o processo de eletrodeposição um método de fabricação de pó de hidroxiapatita sintética. Para tanto, utilizou-se uma mistura de hidróxido de cálcio, ácido fosfórico e ácido láctico como eletrólito, anodo de aço inox 304 e catodo de grafita. Os parâmetros utilizados para a fabricação foram: pH igual a 4, temperatura entre 60°C e 65°C, tensões de 10, 20 e 30 V e tempo de deposição de 15, 30 e 45 minutos. Os depósitos foram caracterizados em microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raio-X (EDS) e Difração de raio-X (DRX). Os resultados comprovaram a existência de hidroxiapatita e bruxita com predominância de cristais em forma de lâminas, com tamanho variando entre 20 e 50 μm . O processo sofreu uma forte influência da tensão, sendo que com 20 V obteve-se uma maior uniformidade em relação à quantidade depositada. Em todas as deposições, com parâmetros diferentes, ocorreram quedas bruscas da corrente nos primeiros minutos de deposição e depois permanecendo constante. Esse comportamento evidencia a existência de um tempo de eficiência do processo, que fica em torno de 30 min. Observou-se um aumento de formação de partículas esféricas e da razão Ca/P, nas deposições que tiveram o tempo de duração acima de 30 min. Quando utilizado a tensão de 20V e tempo de 45 min., obteve-se uma razão de Ca/P igual a 1,57, muito próximo da razão Ca/P da hidroxiapatita estequiométrica, que é de 1,67. Concluiu-se que o método é tecnicamente viável para a fabricação de hidroxiapatita e que este mesmo método, pode conduzir à formação de bruxita.

Palavras chave: Hidroxiapatita, Eletrodeposição, Bruxita.

ABSTRACT

The hydroxyapatite is one of the elected materials to produce bone substitute, due to the excellent biocompatibility and its chemical similarity to the mineral portion of the bone. Its production can be by natural or synthetic way. There are many procedures to obtain hydroxyapatite and the quality of the product depends on the process and on the parameters chose. These processes are slow and have a lack of efficiency regarding the quantity of material produced. The electrodeposition process is normally used to coating metallic materials and is known as a low cost process, simple and fast. The objective of this work is to study the technical viability to use the electrodeposition process as a method to obtain powder of synthetic hydroxyapatite. To achieve that goal, a mixture containing calcium hydroxide, phosphoric acid and lactic acid was used as electrolyte, stainless steel anode and graphite cathode. The parameters used were: pH equal to 4, temperature between 60°C and 65°C, voltage of 10, 20 and 30 V and deposition time of 15, 30 and 45 minutes. The deposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), dispersive X ray spectroscopy (EDS) and X ray diffraction (XRD). The results show the existence of hydroxyapatite and brushite with predominance of plate like crystals, having size between 20 and 50 μm . The process had a strong influence of the voltage being that with 20 V it was obtained a major uniformity relating to the quantity deposited. In all the depositions, with different parameters, the current falls rapidly during the first minutes of deposition, remaining constant after that. This behavior shows the existence of a efficient period for the process around 30 min. It has been observed an increasing of the particles with spherical shape in the deposits which lasted for more than 30 min. By using a voltage of 20 V and time of 45 min., it was obtained a ratio Ca/P equal to 1,57, near to the stequiometric Ca/P ratio of the hydroxyapatite which is 1,67. It was concluded that the method is technically viable to produce hydroxyapatite and that this process can conduct to the formation of brushite.

Key words: Hydroxyapatite, Electrodeposition, Brushite

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REDE CRISTALINA DA HIDROXIAPATITA NO PLANO CRISTALOGRÁFICO 001.....	15
FIGURA 2 – DETALHE DO ARRANJO HEXAGONAL DOS ÁTOMOS DE CÁLCIO AO REDOR DO RADICAL HIDROXILA.....	16
FIGURA 3 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA BRUXITA	23
FIGURA 4 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE AMOSTRA DE HAP COMERCIAL	26
FIGURA 5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA DE HAP COMERCIAL	27
FIGURA 6 – MEDIÇÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X EFETUADA NA AMOSTRA DE SALEH ET AL....	30
FIGURA 7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA EFETUADA NA AMOSTRA DE SALEH ET AL.....	30
FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DA CÉLULA DE DEPOSIÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO.....	33
FIGURA 9 – ESQUEMA ILUSTRANDO A DUPLA CAMADA ELÉTRICA FORMADA POR ÍONS ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO METÁLICO E POR ÍONS SOLVATADOS. (A) CAMADA INTERNA DE HELMHOLTZ, (B) CAMADA EXTERNA DE HELMHOLTZ.	34
FIGURA 10 – SUPERFÍCIE DO COMPÓSITO DE BRUXITA E HIDROXIAPATITA.	35
FIGURA 11 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DO COMPÓSITO DE HAP E BRUXITA CULTIVADO COM CÉLULAS OSTEABLÁSTICAS MG-63.	35
FIGURA 12 – ANODO DE AÇO INOX 304.....	38
FIGURA 13 – ESQUEMA DO ARRANJO UTILIZADO PARA A DEPOSIÇÃO DA HIDROXIAPATITA. ..	39
FIGURA 14 – FONTE DIGITAL ICEL MODELO PS4000.....	40
FIGURA 15 – POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS	41
FIGURA 16 – ELETRODOS IMERSOS NO ELETRÓLITO COM O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO EM CURSO.	41
FIGURA 17 – AMOSTRAS DEPOSITADAS EM TENSÃO DE 10 V. 1B: 15 MIN., 2B: 30 MIN E 3B: 45 MIN.	43
FIGURA 18 – AMOSTRAS DEPOSITADAS EM TENSÃO DE 20 V. 1A: 15 MIN., 2A: 30 MIN E 3A: 45 MIN.	44
FIGURA 19 – AMOSTRAS DEPOSITADAS EM TENSÃO DE 30 V. 1C: 15 MIN., 2C: 30 MIN E 3C: 45 MIN.	44
FIGURA 20 – DIAGRAMA DE BARRAS DA RELAÇÃO MASSA, TEMPO E TENSÃO.	46
FIGURA 21 – DIAGRAMA MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DA CORRENTE EM RELAÇÃO AO TEMPO DE DEPOSIÇÃO, PARA AS TRÊS TENSÕES APLICADAS.	47
FIGURA 22 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2B (10 V – 30 MIN), 200X.	48
FIGURA 23 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2B (10 V – 30 MIN), 500X.	49
FIGURA 24 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2B (10 V – 30 MIN), 200X.	49
FIGURA 25 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2B (10 V – 30 MIN), 500X.	50
FIGURA 26 – EDS DA AMOSTRA 2B, NA REGIÃO REPRESENTADA NA FIGURA 25.	51
FIGURA 27 – EDS DA AMOSTRA 2B NO PONTO 1 DA FIGURA 25.....	52
FIGURA 28 – EDS DA AMOSTRA 2B NO PONTO 2 DA FIGURA 25.....	52
FIGURA 29 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 1A (20 V – 15 MIN), 200X.	53
FIGURA 30 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 1A (20 V – 15 MIN), 500X.	54
FIGURA 31 – EDS DA AMOSTRA 1A, NA REGIÃO REPRESENTADA NA FIGURA 30.	54
FIGURA 32 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2A (20 V – 30 MIN), 200X.....	55
FIGURA 33 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 2A (20 V – 30 MIN), 500X.....	55
FIGURA 34 – EDS DA AMOSTRA 2A, NA REGIÃO REPRESENTADA NA FIGURA 33.	56
FIGURA 35 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 3A (20 V – 45 MIN), 200X.....	57
FIGURA 36 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 3A (20 V – 45 MIN), 500X.....	57
FIGURA 37 – EDS DA AMOSTRA 3A, NA REGIÃO REPRESENTADA NA FIGURA 36.	58

FIGURA 38 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA AMOSTRA 4B (10 V – 15 MIN, IMERSA EM NAOH POR 24H), 500X.....	59
FIGURA 39 – EDS DA AMOSTRA 4B, NA REGIÃO REPRESENTADA NA FIGURA 38.	59
FIGURA 40 – RESULTADO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X DA AMOSTRA 2C.	60
FIGURA 41 – COMPARAÇÃO DO RESULTADO DO DRX DA AMOSTRA COM OS PADRÕES DE BRUXITA E HIDROXIAPATITA. EM VERMELHO É APRESENTADO O DRX DA AMOSTRA, EM VERDE O DA BRUXITA E EM AZUL O DA HIDROXIAPATITE.	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DA HIDROXIAPATITA	18
TABELA 2 – FOSFATOS DE CÁLCIO DE IMPORTÂNCIA NA ÁREA DA SAÚDE.	19
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOX 304.	37
TABELA 4 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO INOX 304.....	37
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SOLUÇÃO.	39
TABELA 6 – IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	42
TABELA 7 – MASSA DEPOSITADA NAS AMOSTRAS SOB TENSÃO DE 10V.....	45
TABELA 8 – MASSA DEPOSITADA NAS AMOSTRAS SOB TENSÃO DE 20V.....	45
TABELA 9 – MASSA DEPOSITADA NAS AMOSTRAS SOB TENSÃO DE 30V.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 HIDROXIAPATITA.....	15
3.2 ABSORÇÃO E CRISTALINIDADE DA HIDROXIAPATITA	18
3.3 BRUXITA	21
3.4 PRODUÇÃO DE HIDROXIAPATITA SINTÉTICA.....	25
3.5 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA	32
3.5.1 <i>Deposição eletroquímica da hidroxiapatita.....</i>	<i>34</i>
4 METODOLOGIA	37
4.1 FABRICAÇÃO DE HIDROXIAPATITA POR ELETRODEPOSIÇÃO	37
4.1.1 <i>Eletrodos.....</i>	<i>37</i>
4.1.2 <i>Eletrólitos</i>	<i>38</i>
4.1.3 <i>Processo de deposição eletroquímica.....</i>	<i>39</i>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DEPOSITADO.	42
5 RESULTADOS.....	43
5.1 HIDROXIAPATITA FABRICADA POR ELETRODEPOSIÇÃO	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO DEPÓSITO DE HIDROXIAPATITA.....	47
6 DISCUSSÃO	62
7 CONCLUSÕES	64
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
9 REFERÊNCIAS.....	66
ANEXO A – RESULTADO DA DIFRAÇÃO DE RAIO-X DA AMOSTRA 2C.....	71

1 INTRODUÇÃO

Os cerâmicos são materiais não metálicos, inorgânicos, podendo ou não se apresentar na forma cristalina. Em aplicações ortopédicas, geralmente, se utilizam os óxidos metálicos como a alumina (Al_2O_3), a zirconia (ZrO_2) estabilizada com ítrio (Y) ou os fosfatos de cálcio, como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), mencionada na literatura como HAp, e a Bruxita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). (VALLESPÍR, 2001)

Quando a perda de uma porção significativa do osso ocorre devido a um trauma ou a retirada de um tumor, é necessária a inserção de um material para realizar o enxerto. (ZHANG et al., 2002)

Atualmente, as opções para enxertos de tecido ósseo são ossos do próprio paciente, ossos de cadáver, a hidroxiapatita e a bruxita. Na primeira opção podem ocorrer complicações cirúrgicas ou infecções devido à necessidade de duas cirurgias no mesmo paciente. Na utilização de ossos de cadáver, existe também o problema de rejeição, bem como o risco de transmissão de doenças. (RIVERA et al., 2004)

Devido à excelente biocompatibilidade e à sua similaridade química com a porção mineral do osso, a hidroxiapatita é um dos materiais mais promissores na fabricação de enxertos ósseos. (SEPULVEDA et al., 2002)

Quando em contato com o osso, a HAp estabelece ligações químicas com o tecido ósseo bioativo permitindo o desenvolvimento de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas. (SALEH et al., 2004)

A HAp pode ser de origem natural ou sintética. A fonte natural é, geralmente, o osso bovino de onde são eliminados os componentes protéticos e celulares com o objetivo de se obter apenas a fase mineral. (VALLESPÍR, 2001)

No entanto, existe sempre o risco de infecção inerente à utilização de materiais de origem animal.

A produção de HAp em pó com controle morfológico, estequiométrico, da cristalinidade e de tamanho de cristal, é importante para várias aplicações na área da saúde. (MORALES et al., 2001)

A Bruxita é um cimento considerado mais solúvel do que a HAp nas

condições fisiológicas, ou seja, é mais facilmente reabsorvida *in vivo*, e pode ser moldada ou injetada para preenchimento de um defeito ósseo. (BARRALET et al., 2004)

Apesar da eletrodeposição ser um processo tipicamente usado para revestimentos, existe a possibilidade de fabricação da HAp sintética através deste método, que possui vantagens como a utilização de equipamentos de baixo custo, rapidez, baixas temperaturas de operação, controle das fases cristalinas depositadas, dentre outras.

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de tornar o processo de eletrodeposição, que atualmente é utilizado para revestimento de biomateriais metálicos, em um método de fabricação de pó de hidroxiapatita sintética.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem, como objetivo geral, estudar a viabilidade de tornar o processo de eletrodeposição um método de fabricação de pó de hidroxiapatita sintética.

Os objetivos específicos são:

- a. Definir a metodologia para a deposição de HAp;
- b. Realizar as deposições utilizando os parâmetros definidos na metodologia;
- c. Caracterizar qualitativamente o material fabricado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Hidroxiapatita

O grupo de fosfatos, arseniatos e vanadatos que têm estruturas hexagonais ou monoclinicas pseudo-hexagonais muito similares, são minerais do grupo das apatitas. A apatita é o nome geral dos minerais: clorapatita, fluorapatita e hidroxiapatita. Na Figura 1, pode-se observar um modelo mostrando a rede cristalina da hidroxiapatita no plano cristalográfico 001, onde os átomos são representados por esferas. (ORTEGA et al., 2004)

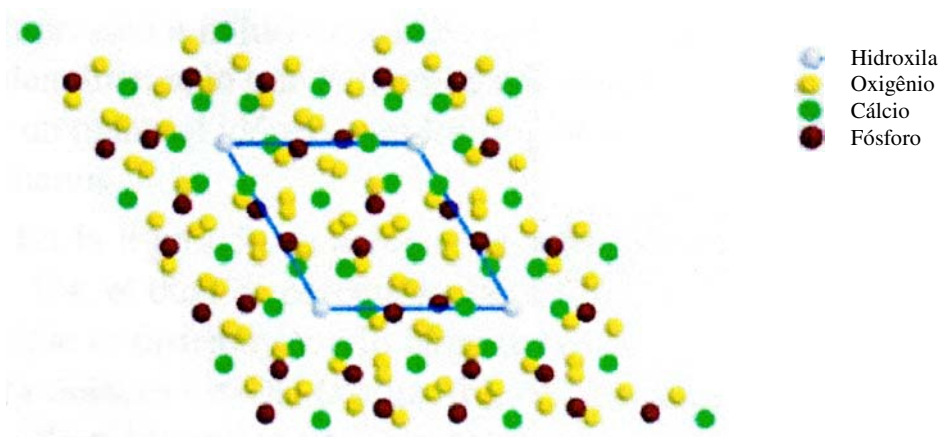


Figura 1 – Rede cristalina da hidroxiapatita no plano cristalográfico 001.
(ORTEGA et al., 2004)

Na Figura 1, pode-se notar um arranjo hexagonal dos átomos de cálcio ao redor dos radicais hidroxila, mostrado em detalhe na Figura 2.

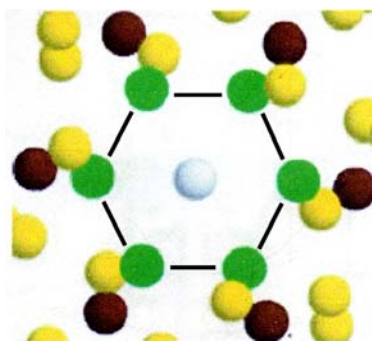


Figura 2 – Detalhe do arranjo hexagonal dos átomos de cálcio ao redor do radical hidroxila. (ORTEGA et al., 2004)

Em geral, as apatitas são capazes de formar várias combinações na rede cristalina, em virtude das substituições de íons. A forma mais comum dos cristais de hidroxiapatita é a hexagonal primitiva, com os parâmetros de rede $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ e $c = 6,881 \text{ \AA}$, sendo $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. A HAp estequiométrica tem sido descrita como sendo monoclinica, tendo como parâmetros de rede $a = 9,4214 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6,8814 \text{ \AA}$ e $\gamma = 120^\circ$ (MATHEW; TAKAGI, 2001)

As apatitas se referem a uma família de cerâmicos que obedecem a fórmula $M_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$, onde M é o cálcio, R é o fósforo e X é um hidróxido ou um composto halogenado. Através da difração de raio-X, foi possível identificar que a fase mineral do osso é uma apatita. (VALLESPER, 2001)

As apatitas são as fases mais termodinamicamente estáveis dos fosfatos de cálcio e por isso podem ser consideradas como produto final em muitas reações envolvendo os fosfatos de cálcio. (MATHEW; TAKAGI, 2001)

A bioatividade dos fosfatos de cálcio, obtidos sinteticamente, está relacionada aos parâmetros do processo de fabricação como os reagentes utilizados, suas concentrações e ordem em que são misturados, conteúdo de impurezas, tamanho e forma de cristais, pH e temperatura. Outros parâmetros que podem influenciar a atividade biológica são o tratamento térmico, o processo de secagem e o de sinterização. (SANTOS et al., 2004)

Hidroxiapatita sintética (HAp), uma cerâmica de fosfato de cálcio, tem sido usada como biomaterial em preenchimento de tecidos ósseos. Sua fórmula química é representada por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. (SECKLER et al., 1999)

A principal diferença entre as apatitas biológicas e a hidroxiapatita fabricada

sinteticamente é o conteúdo de carbonato que é muito menor na segunda. O SBF (Simulated Body Fluid) é considerado uma fonte biomimética viável para o aumento de conteúdo de carbonato (CO_3^{2-}) nas HAp sintéticas. Os íons carbonatos substituem parte dos íons OH^- e parte dos grupos PO_4^{3-} da estrutura da HAp. (BAYRAKTAR; TAS, 2000)

O osso é um tecido conectivo especializado que pode se organizar de forma densa (osso compacto) ou de forma esponjosa (osso trabecular), com tamanho de poros variando de 1 a 100 μm . (SEPULVEDA et al., 2002)

Embora a composição do osso varie de acordo com a sua posição no corpo, idade, alimentação, doenças, etc., em geral, sua parte mineral ou inorgânica corresponde de 60 a 70% do tecido. O restante é formado por uma matriz orgânica (90% de colágeno e 5% de proteínas) e água (5 a 8%). A hidroxiapatita é o fosfato de cálcio mais comum na fase mineral (cerca de 65%), apresentando um cristal plano de 20 a 80 nm de largura e 2 a 5 nm de espessura. A combinação da hidroxiapatita com o colágeno é responsável pelas propriedades mecânicas do osso, como a sua viscoelasticidade. (VALLESPER, 2001)

O osso é um tecido dinâmico, ou seja, está continuamente em formação ou reabsorção, fenômeno chamado de remodelamento. Com exceção do tecido embrionário e do hepático, o osso é o único tecido no corpo capaz de se restaurar completamente após um trauma. (HERNÁNDEZ-GIL, et al., 2006)

Um substituto ósseo deve ser esterilizável, não tóxico, biocompatível, disponível em grandes quantidades, indutor da diferenciação celular para a formação de células ósseas e reabsorvível. (RIVERA et al., 2004)

Através de estudos realizados há vários anos, tem se comprovado a biocompatibilidade e a osseointegração dos fosfatos de cálcio, como a HAp. Além dessas características tem se verificado a ausência de toxicidade local ou sistêmica e ausência de reação à corpo estranho, tanto para a hidroxiapatita sólida quanto para a particulada. (FINISIE et al., 2001)

A hidroxiapatita em forma de pó tem sido bastante utilizada para preenchimento em defeitos ósseos, causados por tumores e quistos, apresentando resultados de osseointegração em 100% dos casos. (DÍAZ, 1998)

A HAp interage com o osso circundante de uma forma bastante estável, tanto física como quimicamente, permitindo que a reparação aconteça como se fossem

entre tecidos ósseos apenas. (RIVERA et al., 2004)

Quando a hidroxiapatita não é reabsorvida ocorre apenas a osseointegração, permanecendo esta como um corpo estranho, sem ser substituída por osso novo. (RIVERA et al., 2004)

Como a maioria dos materiais cerâmicos a HAp apresenta uma baixa resistência a tração, ao impacto e a fadiga, embora altas resistências podem ser conseguidas controlando-se o grau de porosidade e a espessura do implante. (RIVERA et al., 2004)

Algumas das propriedades desse material são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da hidroxiapatita

Hidroxiapatita	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Porosa	7 - 69	2,5	---
Densa	207 - 897	69 - 193	34,5 – 103
FONTE: VALLESPIR, 2001			

A eficiência e a segurança na utilização da hidroxiapatita sintética tem sido confirmada em vários experimentos em animais e em aplicações clínicas em cirurgia plástica, ortopédica, em neurocirurgia e em cirurgias bucomaxilofaciais, dentre outras. (RIVERA et al., 2004)

A introdução da hidroxiapatita para aplicações em cirurgias maxilofaciais, em forma de pó, ocorreu no início da década de 1980. Alguns trabalhos relatam que quando se usa autoenxerto de osso para aumentar os rebordos alveolares, existe uma perda de massa desse material de 50 a 100%, durante os cinco primeiros anos. Isso não ocorre quando se usa a hidroxiapatita, que pode suportar uma prótese dentária, logo após a sua implantação. (DÍAZ, 1998)

3.2 Absorção e cristalinidade da hidroxiapatita

Os fosfatos de cálcio são chamados de cerâmicas bioativas e são classificados de acordo com a relação cálcio/fósforo que apresentam em sua fórmula química, o que define o seu comportamento em relação à biodegradação *in*

vivo. Por exemplo, o tricálcio fosfato, cuja fórmula química é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tem uma relação Ca/P de 1,5 e é biodegradável, enquanto que a hidroxiapatita estequiométrica, cuja a relação Ca/P é 1,67, é relativamente insolúvel. (VALLESPIR, 2001)

De forma geral, pode-se classificar de forma crescente a velocidade de degradação dos fosfatos de cálcio: Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), Fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Fosfato octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Fosfato dicálcico anidro (CaHPO_4), Bruxita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A velocidade de absorção também pode aumentar com o aumento da área superficial: Área do pó > Área do sólido poroso > Área do sólido denso. (KAWACHI et al., 2000)

A Hidroxiapatita sintética apresenta uma taxa de solubilidade de 0,1 mg/ano, em tecido subcutâneo. Alguns estudos mostram que a HAp começa a ser reabsorvida, de forma gradual, de 4 a 5 anos após a implantação. (SALEH et al., 2004) (KAWACHI et al., 2000)

A hidroxiapatita formada nos tecidos biológicos ou em processos de laboratório, podem incorporar uma variedade de impurezas e raramente se apresentam na forma estequiométrica pura. (MATHEW; TAKAGI, 2001)

Os fosfatos de cálcio de significância biológica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Fosfatos de cálcio de importância na área da saúde.

Compostos	Fórmula química	Acronismo
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ACP
Fosfato monocalcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCP
Fosfato dicálcico anidro	CaHPO_4	DCPA
Fosfato de dicálcico dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP
Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	OCP
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAp

FONTE: SKRTIC et al., 2003

A hidroxiapatita é considerada como o produto final e estável da precipitação de soluções neutras ou básicas, contendo íons de cálcio e fosfato. Em condições de precipitação espontânea o ACP precede a formação da HAp, sendo esta transformação extremamente rápida devido à alta solubilidade do ACP em meio aquoso. Esta característica do ACP faz com que ele possa ser um agente

mineralizador. (SKRTIC et al., 2003)

A HAp é uma fase dos fosfatos de cálcio estável na temperatura do corpo (37°C) e pH de 4,2. (VANDIVER et al., 2004)

A estabilidade dos fosfatos de cálcio é altamente influenciada pela temperatura e pela umidade, tanto durante o processamento quanto durante o uso. A HAp constituinte do osso apresenta um conteúdo de 1,79%, em massa, de água. Também influenciam na estabilidade e solubilidade dos fosfatos de cálcio a composição e a estrutura cristalográfica. (FINISIE et al., 2001) (ALMEIDA et al., 2005)

Existem três mecanismos através dos quais ocorre a biodegradação e a absorção dos cerâmicos de fosfato de cálcio *in vivo*: a dissolução físicoquímica, a desintegração física em partículas devido ao ataque químico em contornos de grão e os fatores biológicos como a diminuição do pH local. (FINISIE et al., 2001)

As interações físicoquímicas que ocorrem entre a HAp e o meio biológico, quando a biocerâmica é colocada em contato com o tecido ósseo, resultando no surgimento de uma camada interfacial são: adsorção de íons e biomoléculas, formação de camadas de apatitas e interações com várias células. A adsorção de íons ocorre através da precipitação de microcristais de apatita carbonatada, sendo que, os íons cálcio e fosfato são fornecidos pela hidroxiapatita parcialmente dissolvida e os íons CO_3^{2-} (carbonato) são fornecidos pelos fluidos biológicos. (VANDIVER et al., 2004)

Em um ensaio *in vivo* utilizando ratos, Moreira et al., 2003 concluíram que tamanhos de grânulos de 212 μm , 500 μm e de 1000 μm de hidroxiapatita sintética implantados preencheram completamente o espaço destinado ao enxerto ósseo. No entanto, o preenchimento em um período mais curto ocorreu com o implante das partículas menores que, provavelmente, foi decorrente da atividade osteobástica associada à incorporação da HAp. Foi também observada uma diminuição discreta da quantidade de grânulos de menor tamanho nos enxertos, porém, nenhuma diminuição da quantidade dos grânulos maiores.

Outros trabalhos mostraram que partículas em torno de 300 μm são mais apropriadas do que as de 40 μm , pois grânulos com dimensões entre 10 e 50 μm podem ser fagocitados por macrófagos ou fibroblastos. (MOREIRA et al., 2003)

Maior solubilidade da HAp pode ser conseguida aumentando a área

superficial das partículas ou grânulos, ou seja, diminuindo as dimensões dos mesmos. (BARRALET et al., 2004)

Espera-se que partículas de HAp em forma de agulha seja de maior interesse bioóxico, pois este é o formato das partículas de HAp natural encontrada no osso, com cerca de 520 nm de diâmetro e 60 nm de comprimento. (HAN et al., 1999)

De acordo com alguns autores, uma certa quantidade de apatitas amorfas misturadas a hidroxiapatita melhora o comportamento de biodegradação do material. (SANTOS et al., 2004)

3.3 Bruxita

Algumas pastas de fosfatos de cálcio podem endurecer à temperatura ambiente e são chamadas cimentos. A maioria desses cimentos é composto de apatitas e possui uma baixa taxa de absorção. Bruxita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), relação Ca/P igual a 1, é um cimento considerado mais solúvel nas condições fisiológicas do que os cimentos de apatitas, o que equivale a dizer que é mais facilmente reabsorvido *in vivo* e é considerada uma fase intermediária na mineralização do osso (BARRALET et al., 2004) (BECKER et al., 2004) (LILLEY et al., 2005)

Os cimentos de fosfatos de cálcio, como a bruxita, podem ser moldados para preencher um defeito ósseo e também ser injetados. Alguns trabalhos demonstram que a injeção da bruxita no local para preenchimento ósseo, deve ocorrer através da dissolução da mesma em uma razão de pó e líquido entre 1,3 e 1,5 g/mL. Porém essa concentração exige uma agulha com diâmetro de furo entre 2 e 3 mm ou aplicação direta na região sem a injeção. Soluções têm sido encontradas através da incorporação de outros componentes que aumentam fluidez e o tempo de cura. (LILLEY et al., 2005) (BARRALET et al., 2004)

Os cimentos de bruxita têm o seu tempo de cura controlado pela adição de pequenas quantidades de sulfatos e pirofosfatos e a reação de cura é levemente exotérmica. As pastas injetáveis são obtidas pela adição de polímeros hidrossolúveis (hidrogéis). (LANDUYT et al., 1999)

A reação de cura do cimento de bruxita pode ser representada pela Equação

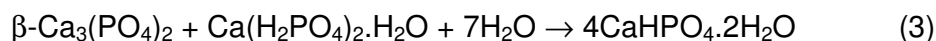
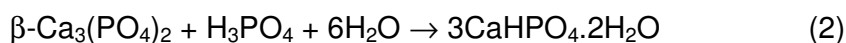
1. (GROVER et al., 2003)



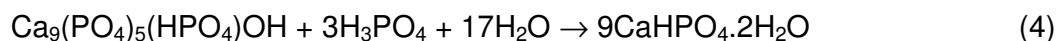
A biocompatibilidade e biodegradação da bruxita têm sido comprovadas através de vários ensaios *in vitro* e *in vivo*. A resistência à compressão desses cimentos secos estão na faixa de 1 a 24 MPa. Esses valores não correspondem aos valores encontrados *in vivo*, já que estes materiais permanecem, nestas condições, em ambiente úmido, limitando a sua aplicação. (BARRALET et al., 2004)

Através de cultura de células osteoblásticas sobre composto de bruxita e hidroxiapatita, Becker et al, em 2004, demonstraram, através da adesão e crescimento celular, que este material é especialmente viável para tratamentos ortopédicos e implantes dentários como matriz de nucleação e crescimento ósseo.

A reação de formação da bruxita a partir da mistura de β -tricálcio fosfato (β -TCP) com ácido fosfórico é mostrada na Equação 2 e com monocálcio fosfato é mostrado na Equação 3. (BARRALET et al., 2004) (LILLEY et al., 2005)



Alguns trabalhos produziram bruxita através da mistura de hidroxiapatita nanocristalina e ácido fosfórico através da reação representada pela Equação 4. (LILLEY et al., 2005)



Não existem relatos sobre a transformação de hidroxiapatita em bruxita, pois é a fase mais estável dos fosfatos de cálcio. Dependendo das condições de reação da formação da HAP como temperatura e concentração de reagentes, pode-se esperar um produto formado por HAp em uma matriz de bruxita. A mistura de HAp precipitada com ácido fosfórico, produz cimentos compostos predominantemente de

bruxita. (BARRALET et al., 2004)

A mistura de HAp pura obtida através do processo de precipitação com ácido fosfórico 3 M, produz bruxita com uma pouca quantidade de HAp não reagida, formada por cristais menores do que os obtidos através da precipitação, por exemplo, precipitado em 20 °C apresenta dimensões em média igual a $44,2 \pm 3,9$ nm e após reação cerca de $16,6 \pm 1,5$ nm. Os cristais de bruxita possuem dimensões que variam entre 110 e 220 nm, dependendo da temperatura de precipitação da HAp precursora. Da mesma forma, a temperatura de precipitação influencia a forma dos cristais da HAp e, conseqüentemente, da bruxita obtidos. Cristais esferoidais de HAp, de baixa temperatura, produzem cristais de bruxita em forma de bastonetes, enquanto que, cristais de HAp de alta temperatura, em forma de agulha, produzem cristais de bruxita em forma de lâminas. (BARRALET et al., 2004)

Barralet et al, realizaram ensaios mecânicos em bruxita compactada, utilizando pó com tamanho de cristais entre 20 e 30 μm e forma de lâminas, como mostra a Figura 3.

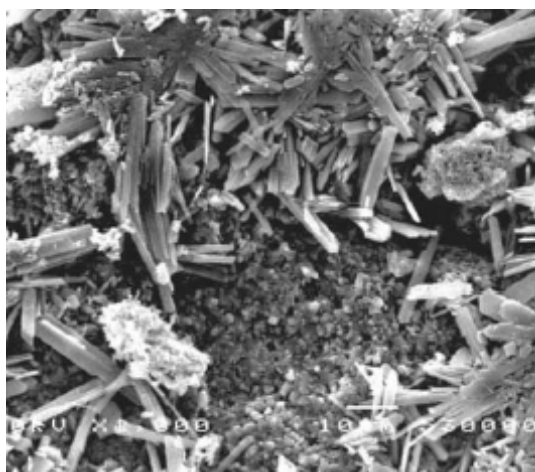


Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura da bruxita. (BARRALET et al., 2004)

Alguns pesquisadores notaram que durante o processo de reabsorção da bruxita *in vivo*, ocorreram deposições de partículas, provenientes da degradação da mesma, em tecidos vizinhos ao implante. Notou-se também acúmulos intracelulares de partículas de cimento (Bruxita) fagocitadas com forma arredondada e tamanhos

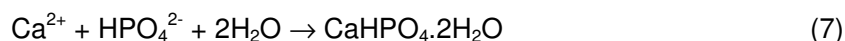
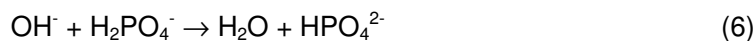
menores do que 12 μm . Como vários trabalhos sobre implantes ortopédicos têm mostrado que partículas de biomaterias menores do que 10 μm podem induzir respostas inflamatórias, o estudo da biocompatibilidade do cimento deve considerar o tamanho das partículas que o compõe. (PIOLETTI et al., 2000)

Em estudos realizados *in vivo* com vários tamanhos de partículas de bruxita concluiu-se que as partículas menores possuem menor biocompatibilidade que as maiores e a forma das partículas não foi um parâmetro que influenciou as funções osteoblásticas. (PIOLETTI et al., 2000)

A Bruxitra possui uma massa específica que varia entre 1,4 e 1,8 g/cm^3 , resistência a tração entre 3 e 10 MPa e módulo elástico entre 10 e 15 GPa. (LANDUYT et al., 1999)

Os cimentos de bruxita formados através da mistura de HAp pura com ácido fosfórico, tem influenciado o seu tempo de cura, dependendo da temperatura utilizada na precipitação da HAp. Em temperatura de 20°C, pode-se produzir cimento com menor tempo de cura do que em temperatura de 4°C. (BARRALET et al., 2004)

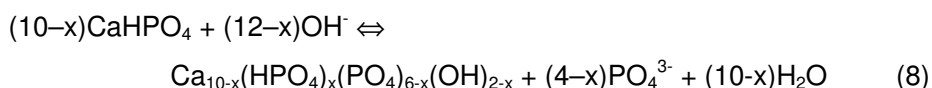
Deposição eletroquímica pode ser usada para a deposição de bruxita. Esse processo foi utilizado por Han et al., em 1999, utilizando uma mistura de soluções $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,21 M e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,125 M como eletrólitos, liga de Ti6Al4V como catodo e grafita como anodo. A deposição, com cerca de 30 μm de espessura, aconteceu em 60 °C e 1,5 V durante 1,5 h. Após a deposição as amostras foram tratadas hidrotermicamente em autoclave durante 8h. O depósito resultante era composto de bruxita pura com cristais em forma de lâminas. A seqüência de reações que ocorreram durante o proceso, são mostradas nas Equações 5, 6 e 7.



A reação 5, redução da água, ocorre na superfície do Ti6Al4V. Os íons hidróxido reagem com o fosfato dihidrogenado, como na reação 6 e, finalmente, ocorre a combinação do HPO_4^{2-} com os íons cálcio para formar a bruxita

(CaHPO₄.2H₂O). (HAN et al., 1999)

Durante o processo hidrotérmico em autoclave para a formação da bruxita, o processo físicoquímico que ocorre, após a vaporização da água, pode ser representada pela Equação 8.



Na Equação 8, x varia entre 0 e 2 e são determinados pela temperatura e concentração de íons OH⁻. Aumentando a temperatura de tratamento ou o pH, aumenta-se a conversão de HAp em bruxita. (HAN et al., 1999)

3.4 Produção de Hidroxiapatita sintética

Várias técnicas de síntese de hidroxiapatita vêm sendo desenvolvidas, dentre elas: síntese mecanoquímica, preparação por combustão, deposição eletroforese, sol-gel, síntese hidrotérmica e precipitação em solução aquosa. (THAMARAISELVI et al, 2006)

Dependendo do método utilizado para se fazer a síntese da HAp ou do tratamento posterior utilizado, pode-se obter como resultado outras fases de compostos dos fosfatos de cálcio. Nos compostos comerciais de HAp estas fases atingem aproximadamente 5%. Essa quantidade respeita a norma ASTM F 1185-88 (1993), que estabelece um conteúdo mínimo de 95% de hidroxiapatita para utilização em implantes cirúrgicos. (SALEH et al., 2004)

O processo de cristalização da hidroxiapatita obedece à lei de estágios de Ostwald, o que significa que é uma recristalização de uma fase precursora como o fosfato de octacálcio, fosfato de dicálcio dihidratado e fosfato de cálcio amorfo. (SECKLER et al., 1999)

Segundo a lei de estágios de Ostwald, um sistema em cristalização, primeiramente irá formar uma seqüência de fases metaestáveis antes de, finalmente, formar a fase estável. Esse comportamento é observado em vários sistemas, desde

soluções aquosas até cristalização de cerâmicos como, por exemplo, a formação de hidroxiapatita. (NAVROTSKY, 2004)

Na Figura 4 é ilustrado o resultado de difração de raio-X de uma amostra comercial (marca Osteogen). (SALEH et al., 2004)

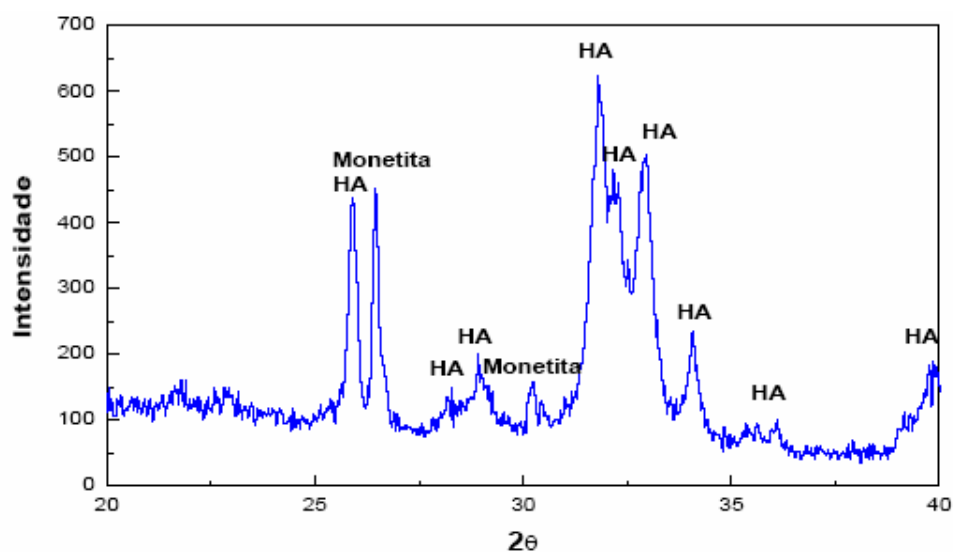


Figura 4 – Difração de raio-X de amostra de HAp comercial (Marca Osteogen).

Na Figura 5 pode-se verificar o resultado da microscopia eletrônica de varredura da amostra comercial. (SALEH et al., 2004)

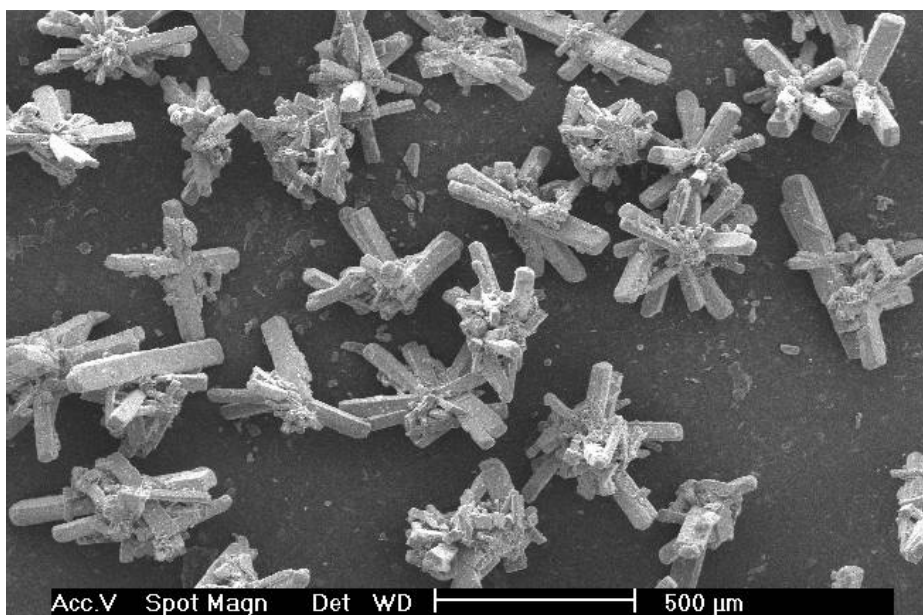


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de HAp comercial (Marca Osteogen).

As fontes de cálcio para a produção da hidroxiapatita sintética podem ser soluções aquosas de: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Como fonte de fosfatos pode se utilizar as soluções aquosas de: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KHPO_4 , N_2HPO_4 , e o NaH_2PO_4 . (RIVERA et al., 2004)

Em processo semi-contínuo de produção de HAp, houve a formação de fosfato de cálcio amorfo com uma pequena quantidade de HAp à temperatura ambiente, enquanto que a 90°C , houve cristalização apenas de HAp. Esse processo foi realizado em um cristalizador, onde foram acrescentados os reagentes em etapas pré definidas com um controle de temperatura e de pH. Uma alta cristalinidade, com partículas submicroscópicas, foi encontrada em soluções com pH igual a 10. (SECKLER et al., 1999)

A HAp formada através do processo sol-gel apresenta uma grande dependência das condições de precipitação e uma baixa cristalinidade e estabilidade térmica. O processo sol-gel envolve a formação de um material através da dissolução de precursores (cálcio e fosfato) em uma suspensão coloidal (sol) com posterior desidratação e reações químicas que dão origem a um gel, que através de secagem fornece a hidroxiapatita em pó. (ZHANG et al., 2002)

Em um processo sol-gel de produção de HAp pode-se usar, como reagentes,

acetato de cálcio de grau analítico ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e ácido ortofosfórico (H_3PO_4).

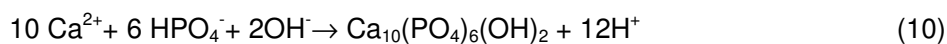
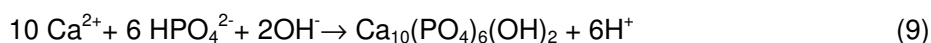
A solução de acetato de cálcio (1 M), agitada continuamente, tem o pH ajustado em 9, com adição de NH_4OH concentrada. O ácido fosfórico (0,6 M) é adicionado gota a gota durante cerca de 30 min., produzindo um precipitado gelatinoso de bruxita, que é continuamente agitado em 80°C e pH igual a 9. Através da hidrólise, ou seja, lavagem (duas vezes) com água destilada e posterior secagem a 90°C , tem-se a formação de hidroxiapatita. (MANJUBALA et al., 2001)

Na síntese hidrotérmica é difícil obter um controle das formas dos cristais, porém tendem a apresentar forma de agulha. O método é muito semelhante à síntese por via úmida, mas com o diferencial de estar sob pressão e temperatura. (ZHANG et al., 2002) (SALEH et al., 2004)

Precipitação homogênea com uma taxa lenta de reação, é um procedimento relativamente fácil de se obter partículas uniformes de HAp, e muitos trabalhos têm mostrado a obtenção de fibras e bastonetes. No entanto, esse processo gera HAp de baixa cristalinidade, baixa pureza e baixa razão espectral. (ZHANG et al., 2002)

Os métodos de precipitação produzem partículas de HAp não estequiométricas, deficientes em cálcio (Ca-dHAp), com $\text{Ca/P} < 1,67$, provavelmente devido à falta de controle do pH dos reagentes. Além disso, possuem íons carbonato incorporados em sua rede cristalina. Esta estrutura não estequiométrica faz com que ocorra a segregação de α e β tricálcio fosfato durante o processo de sinterização para a fabricação de HAp densa, o que causa uma fragilização do material além de acelerar a sua biodegradação. Para se obter HAp estequiométrica e pura são empregadas reações no estado sólido, que requer altas temperaturas e longos períodos de tratamentos térmicos. (MORALES et al., 2001)

Dependendo do pH da solução a precipitação da HAp estequiométrica pode ser descrita pelas Equações 9 e 10. (MORALES et al., 2001)



Hidroxiapatita nanocristalina pode ser obtida por precipitação, utilizando-se uma mistura de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 800 mM adicionado a fosfato

diamônio 300 mM, sob agitação constante em 25°C. O pH das soluções é ajustado em 11 através da adição de amônia aquosa (NH₄OH). (LILLEY et al., 2005)

Através do processo de precipitação, pode-se obter cristais de HAp de vários tamanhos, alterando-se a temperatura do processo, quanto mais baixa a temperatura, menores os cristais. HAp precipitada em 4 °C possui cristais com dimensão média de 34,8 ± 6,1 nm, enquanto que a precipitação em 60 °C fornece cristais com cerca de 60,8 ± 5,9 nm. A temperatura também influencia no formato dos cristais, se apresentando esferoidais em baixas temperaturas e em forma de agulha em altas temperaturas. O tratamento térmico do produto aumenta a cristalinidade. (BARRALET et al., 2004) (SANTOS et al., 2004)

A fabricação da HAp pode ocorrer através do processo úmido, onde primeiramente ocorre a precipitação da HAp em solução aquosa de amônia em pH de 11 – 12, de acordo com a Equação 11.



Após precipitação a hidroxiapatita é mantida na água mãe, em temperatura ambiente, durante 100 dias. (WEI et al., 2001)

As rotinas utilizadas para fabricação de HAp por precipitação envolvem, geralmente, envelhecimento de pelo menos 24h, decantação do sobrenadante, filtração em vácuo da solução para isolamento do depósito, repetidas lavagens com água deionizada, nova filtração e secagem do precipitado em 100°C por pelo menos 12h. Essas rotinas podem produzir, relativamente, grandes quantidades de hidroxiapatita, a custos razoáveis e tendo como único subproduto a água. (SANTOS et al., 2004)

Saleh et al., obtiveram HAp através do método de via úmida: $5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 9\text{H}_2\text{O}$. Após a reação a solução passou por envelhecimento, secagem e calcinação. Na Figura 5 observa-se o resultado da difração de raio-X e na Figura 6 pode-se observar a estrutura resultante através da análise no microscópio eletrônico de varredura. (SALEH et al., 2004)

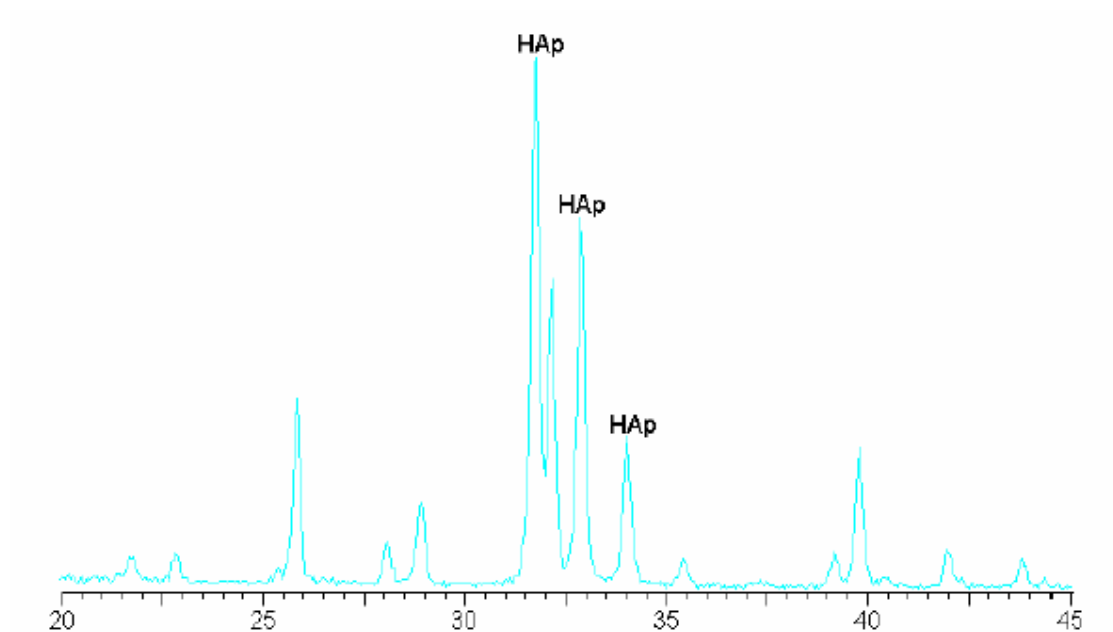


Figura 6 – Medição de difração de raio-X efetuada na amostra de Saleh et al.

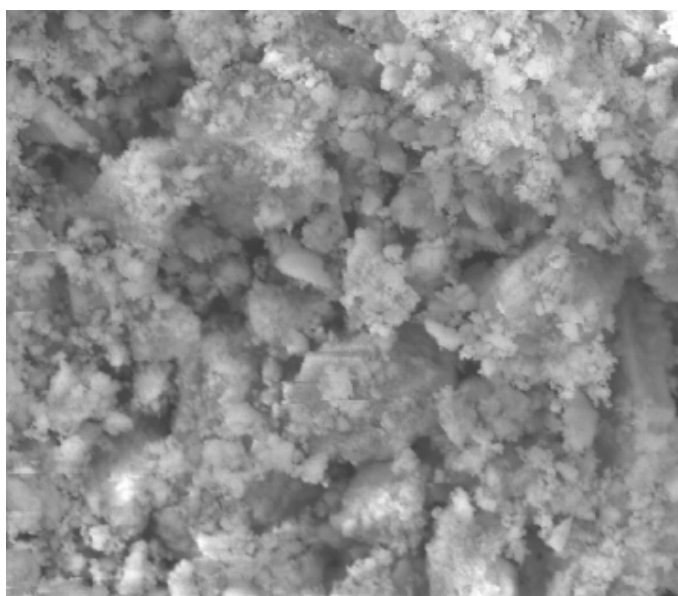
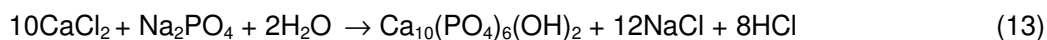
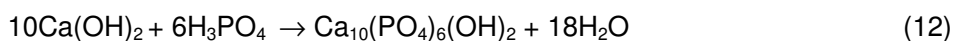


Figura 7 – Microscopia eletrônica efetuada na amostra de Saleh et al., 2004.

Outros exemplos de sínteses por via úmida são as reações ácido-base, como mostra a Equação 12. E as reações entre sais de fosfatos de cálcio, como mostram as Equações 13 e 14. (SALEH et al., 2004)



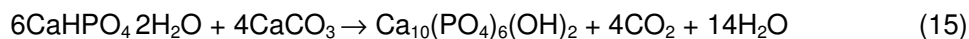
Outro processo que tem mostrado viabilidade para a fabricação de cerâmicas com macroporos e com boa resistência mecânica e, portanto, com um grande potencial para aplicação em enxertos ósseos, é o “gelcasting”. Os macroporos interligados são necessários para promover o acesso dos tecidos em crescimento, formando um suporte para os tecidos novos e favorecendo a fixação biológica impedindo, desta forma, a movimentação do implante, antes da total cicatrização. (SEPULVEDA et al., 2002)

A eletroforese é um processo de deposição onde partículas do material a ser depositado são suspensas em solução e direcionadas para o eletrodo a ser revestido, através de uma corrente elétrica.

A eletroforese é considerada uma técnica de revestimento de hidroxiapatita, eficiente, flexível e econômica. Geralmente, em poucos minutos consegue-se formar um revestimento adequado (a taxa de deposição pode chegar a 1 mm/min). Pode-se revestir formas complexas e se obter controle da morfologia do depósito, ajustando as condições de deposição e forma e tamanho do pó. A espessura do revestimento aumenta com a elevação da tensão e do tempo de deposição. Os eletrodos que sofrem a deposição são, geralmente, lixados, desengordurados com detergentes e acetona e passivados em ácido nítrico 25% em volume e temperatura ambiente. (WEI et al., 2001)

Muitos trabalhos relatam a deposição de HAp por eletroforese com a suspensão do pó em etanol, considerado um meio viável para a deposição sobre metais. (WEI et al., 2001)

A obtenção de HAp por via seca também é possível, como mostra a Equação 15. (SALEH et al., 2004)



3.5 Deposição eletroquímica

As técnicas de deposição se dividem, basicamente, em puramente físicas (métodos que usam evaporação), puramente químicas (reações em fase líquida ou gasosa) ou físico-químicas (eletrodeposição).

A deposição eletroquímica é um processo que requer equipamentos de baixo custo e, atualmente, conta com um conhecimento científico e tecnológico muito desenvolvido. (RIGO et al., 1999)

Essa técnica é bastante atrativa, pois pode ser usada para revestimento de superfícies altamente irregulares com rapidez e em baixas temperaturas, além de possibilitar um alto controle da cristalinidade do depósito. Também pode ser utilizada como ferramenta para a formação de filmes metálicos, cerâmicos e orgânicos, formando, inclusive, nanoestruturas e monocamadas. (KERN et al., 2005)

No processo de eletrodeposição o substrato que irá receber o revestimento é posicionado no anodo (eletrodo negativo) e o material a ser corroído ou que servirá para fechar o circuito elétrico sem sofrer corrosão é posicionado no catodo (eletrodo positivo). Os eletrodos são imersos em uma solução que fornece os elementos do material a ser depositado ou servir apenas como fonte de íons para fechar o circuito e promover a transferência de material do catodo para o anodo. (ATKINS, 1997)

Por ser um processo não espontâneo, existe a necessidade da utilização de uma fonte de corrente contínua para o direcionamento do fluxo de elétrons. A espessura da camada depositada depende de vários fatores tais como temperatura e pH do eletrólito, velocidade e direção da agitação, tensão aplicada, tempo, etc. (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2000)

A Figura 8 ilustra uma célula de eletrodeposição de fosfatos de cálcio.

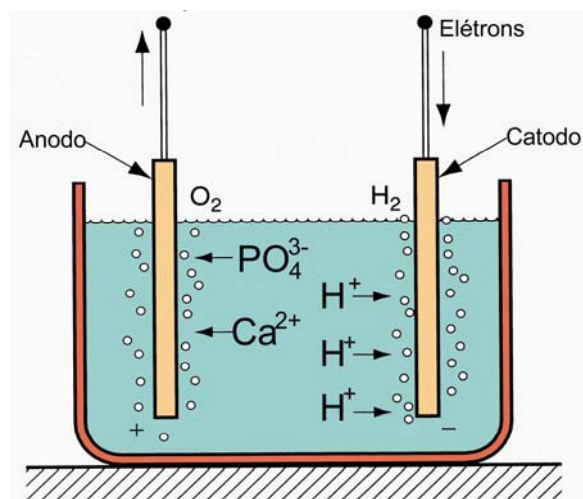


Figura 8 – Ilustração da célula de deposição de fosfato de cálcio.
(adaptado de GROOVE, 2002)

Durante o processo de deposição ocorre um consumo de energia para que se formem os núcleos de crescimento dos cristais do material a ser depositado. Após iniciado o processo de recobrimento do anodo, a corrente diminui gradualmente. (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998)

O anodo, por ser um material metálico e estar imerso em um eletrólito possui, naturalmente, cargas negativas. Na tentativa de se neutralizar estas cargas negativas, levando o sistema a um estado termodinamicamente estável, ocorre a atração de íons positivos contidos no eletrólito. Essa camada de íons adsorvidos (aderidos à superfície do anodo) é chamada de Camada Interna de Helmholtz (CIH) e é composta de íons ou moléculas adsorvidas, ilustrada na Figura 9. (MUNFORD, 1998)

Além dessa primeira camada, existe uma outra formada por íons envolvidos por moléculas de água chamada de Camada Externa de Helmholtz (CEH) ou Camada de Difusão que se aproximam do anodo apenas por atração eletrostática. Essa camada é mais espessa do que a CIH, variando entre 0,3 a 0,5 mm em eletrólito sem agitação mecânica e entre 0,001 e 0,01 mm com agitação. Para além dessa camada, encontra-se o eletrólito onde os íons presentes estão longe da ação da carga do anodo. (MUNFORD, 1998)

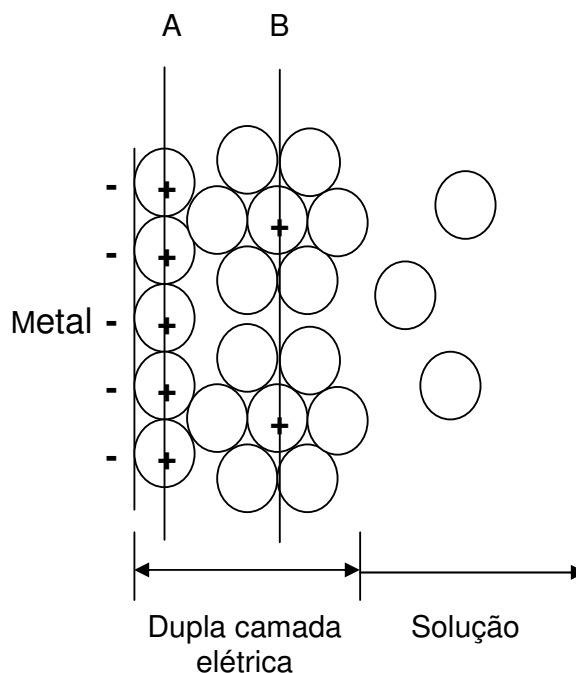


Figura 9 – Esquema ilustrando a dupla camada elétrica formada por íons adsorvidos na superfície do eletrodo metálico e por íons solvatados. (A) camada interna de Helmholtz, (B) camada externa de Helmholtz. (CANTO, 2005)

A formação de bolhas de hidrogênio ao redor do anodo, comum nos processos de deposição, são responsáveis pelo desenvolvimento de poros no revestimento. (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2000)

3.5.1 Deposição eletroquímica da hidroxiapatita

Becker et al, em 2004, realizaram depósitos eletroquímicos de fosfatos de cálcio (Bruxita e Hidroxiapatita) sobre substrato de titânio. A bruxita foi transformada em monelita através de tratamento térmico ou em hidroxiapatita através de tratamento químico que consistiu de solução de NaOH 0,5 M em 37°C. As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, como mostrado na Figura10 e Figura 11, respectivamente.

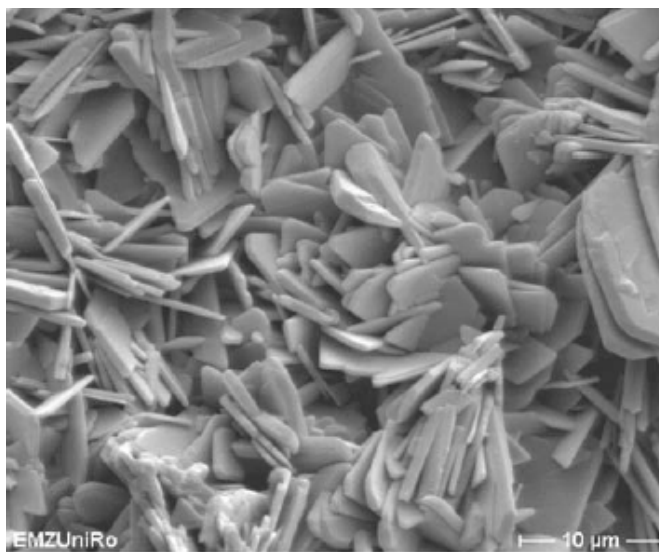


Figura 10 – Superfície do compósito de bruxita e hidroxiapatita. (BECKER et al., 2004)

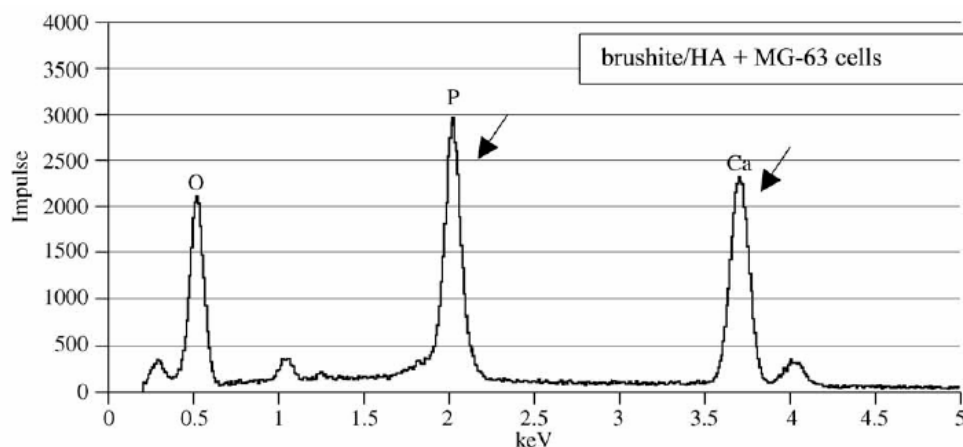


Figura 11 – Espectroscopia de energia dispersiva do compósito de HAp e Bruxita cultivado com células osteoblásticas MG-63. (BECKER et al., 2004)

O compósito obtido inicialmente, em sua maioria, era formado por bruxita, com menos de 5 % de hidroxiapatita, com cristais em forma de lâminas e agulhas.

Com a eletrólise de soluções aquosas de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com temperaturas entre 20-90°C e densidade de corrente de 6 mA/cm^2 , tem-se obtido recobrimentos de HAp deficiente em Ca sobre aço inoxidável SUS 304. A presença dos aditivos NaNO_3 e NaF e um maior pH favorecem a deposição de HA com relação a deposição de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ca HPO_4 . (RIGO et al., 1999)

Alguns trabalhos têm mostrado a obtenção de HAp sobre Ti, mediante eletrólise a 62°C durante 20 min. em um eletrólito composto de NaCl, CaCl₂ e K₂HPO₄ em pH 7,2, com uma densidade de corrente catódica de 160 mA/cm². (RIGO et al., 1999)

Devido a hidroxiapatita não ser condutora, ocorre um aumento de resistência do sistema, levando a um limite de espessura de material depositado sobre o catodo. Além disso, a presença de bolhas de hidrogênio durante a deposição, aumenta a porosidade do depósito. (RIGO et al., 1999)

De acordo com o trabalho de Canto, 2005, durante a deposição de hidroxiapatita verificou-se que tensão e a corrente influenciam na quantidade de massa depositada, sendo que, quanto maior a corrente, maior a quantidade de massa. A corrente teve o mesmo comportamento em todas as deposições, iniciando alta e diminuindo com o passar do tempo. Os cristais do depositado apresentaram formas arredondadas e alongadas.

4 METODOLOGIA

Nos tópicos a seguir é detalhada toda a metodologia empregada para realização do processo de deposição, preparação das amostras, escolha dos parâmetros e aparelhos utilizados.

4.1 Fabricação de hidroxiapatita por eletrodeposição

4.1.1 Eletrodos

O aço inox austenítico 304 possui a composição mostrada na Tabela 3 e algumas propriedades mecânicas na Tabela 4. Esta liga é não magnética e o alto conteúdo de cromo, associado ao baixo conteúdo de carbono fornece resistência à corrosão. Resiste à maioria dos ácidos, ao contato com alimentos, à soluções esterilizantes, à maioria das soluções orgânicas e à várias soluções inorgânicas.

Tabela 3 – Composição química do aço inox 304.

Elemento	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C
Porcentagem	máx. 0,8	17,5- 20,0	8,0- 11,0	máx. 2,0	máx. 1,0	máx. 0,045	máx. 0,03	restante

FONTE: SMITH, 1995

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do aço inox 304.

Resistência à tração (MPa)	Resistência ao alongamento (MPa)	Deformação (% em 50 mm/min)	Dureza máxima Rockwell B
515	205	40	92

FONTE: SMITH, 1995

Os anodos, em aço inox 304, tiveram a superfície polida antes do tratamento de passivação para a eletrodeposição. As dimensões de cada anodo foram de 40 mm X 5 mm X 1 mm. A Figura 12 mostra um anodo como foi utilizado.



Figura 12 – Anodo de aço inox 304.

As peças de aço foram lavadas com água destilada e 2% em volume de detergente em ultrassom por 5 minutos, imersas em solução de ácido nítrico 15% em volume durante 5 minutos para passivação, ACESITA, lavadas em etanol 98% em volume, lavadas em água deionizada e imediatamente imersas no eletrólito.

Foi escolhida a grafita, material inerte, como catodo, possuindo as mesmas dimensões do anodo de aço inox.

4.1.2 Eletrólitos

Como eletrólito utilizou-se a mistura de soluções e quantidades mostrada na Tabela 5.

Durante o processo o eletrólito permaneceu a uma temperatura entre 60^o e 65^oC e com um pH igual a 4, sob agitação contínua, com auxílio de agitador

magnético.

Tabela 5 – Composição química da solução.

Reagente	Concentração	Quantidade
Ca(OH)_2	0,5M	50mL
H_3PO_4	0,3M	50mL
$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{HOH}$ (ac. Lático)	1M	25mL

FONTE: CANTO, 2005.

Foram realizados deposições com três diferentes valores de tensão (10 V, 20 V e 30 V). Para cada valor de tensão, uma amostra foi depositada e colocada em NaOH 5M permanecendo em imersão durante 24h em temperatura ambiente. Segundo Rosmaninho et al., 2003, a imersão é necessária para que ocorra a conversão de alguma monelita (CaHPO_4) presente em hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). As placas foram pesadas, em balança analítica, antes e depois da deposição para a verificação da massa depositada.

4.1.3 Processo de deposição eletroquímica

O arranjo dos eletrodos para a deposição está mostrado no esquema da Figura 13.

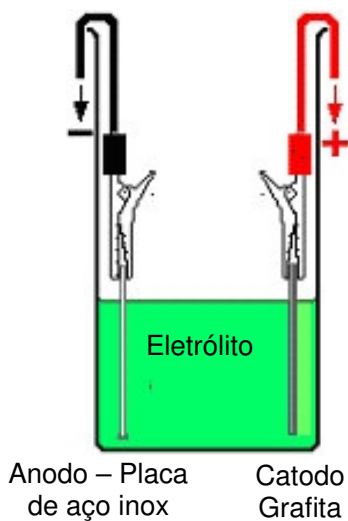


Figura 13 – Esquema do arranjo utilizado para a deposição da hidroxiapatita. (CANTO,2005)

A corrente contínua foi fornecida por uma fonte digital ICEL modelo PS4000, de tensão máxima de 30 V, mostrada na Figura 14. Através da fonte, foi possível manter a tensão constante durante todo o processo de deposição.

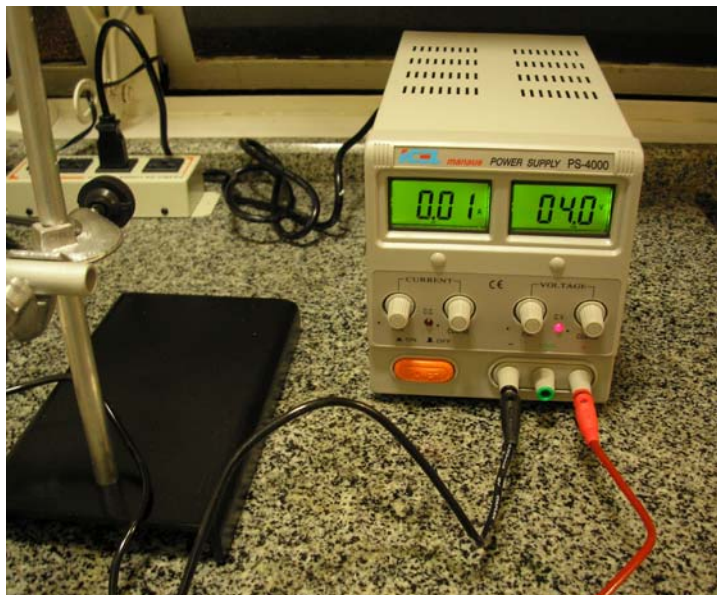


Figura 14 – Fonte digital ICEL modelo PS4000.

As Figuras 15 e 16 mostram os eletrodos posicionados durante o processo de deposição. Os eletrodos ficaram separados, entre si, por 30 mm.

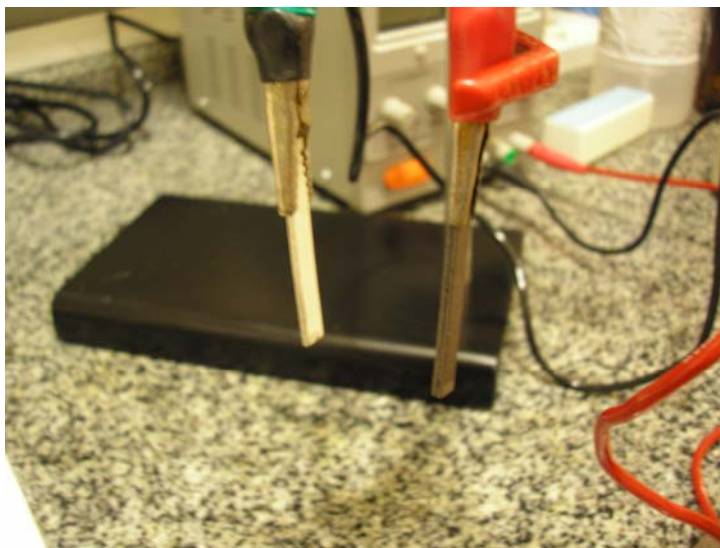


Figura 15 – Posicionamento dos eletrodos. Anodo (Aço inox) à esquerda e Catodo (Grafita) à direita.



Figura 16 – Eletrodos imersos no eletrólito com o processo de deposição em curso.

As amostras identificadas, com o seu tempo de deposição e tensão estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Identificação das amostras.

Placa (10V)	Tempo (min)	Placa (20V)	Tempo (min)	Placa (30V)	Tempo (min)
1B	15	1A	15	1C	15
2B	30	2A	30	2C	30
3B	45	3A	45	3C	45
4B*	15	4A*	15	4C*	15

* com imersão em NaOH.

4.2 Caracterização do material depositado.

O material depositado foi caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raio-X (EDS) e difração de raio-X (DRX).

No MEV foram utilizados aumentos de 200x e 500x e realizado também o EDS, mostrando os elementos químicos presentes. As peças receberam um revestimento de ouro para que a superfície se tornasse condutora. O MEV foi utilizado com o objetivo de se verificar a morfologia e o tamanho dos cristais depositados.

A difração de raio-X utilizou um varredura de 5 a 70° e “método de esfregaço”, que consiste em espalhar o pó do material a ser analisado em uma lâmina de vidro, revestindo-a para impedir a incidência dos raios sobre o vidro, dificultando desta forma a leitura do resultado. Essa técnica é utilizada quando a quantidade de pó não é suficiente para preencher o porta amostra do equipamento. O objetivo da difração de raio-X foi identificar as fases presentes no depósito.

5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados.

5.1 Hidroxiapatita fabricada por eletrodeposição

As Figuras 17, 18 e 19 mostram o material fabricado em tensões de 10, 20 e 30 V, respectivamente. As placas estão na seqüência de tempo de deposição de 15, 30, 45 min. respectivamente.



Figura 17 – Amostras depositadas em tensão de (da esquerda para a direita) 10 V. 1B: 15 min., 2B: 30 min e 3B: 45 min.

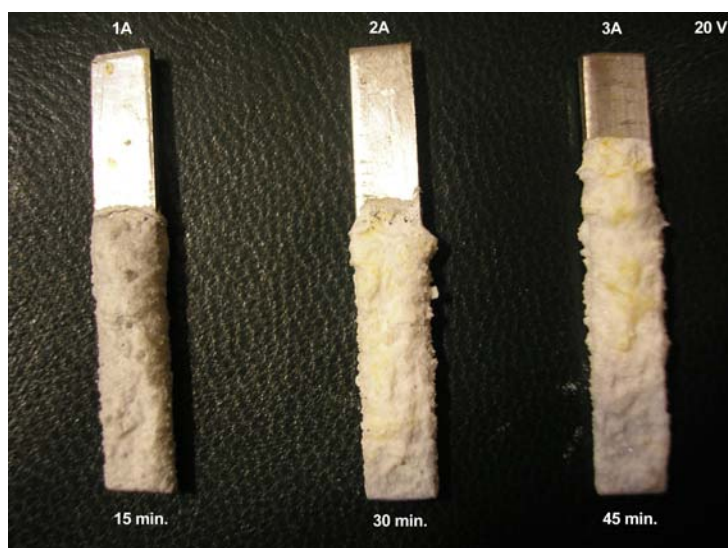


Figura 18 - Amostras depositadas em tensão de (da esquerda para a direita) 20 V. 1A: 15 min., 2A: 30 min e 3A: 45 min.

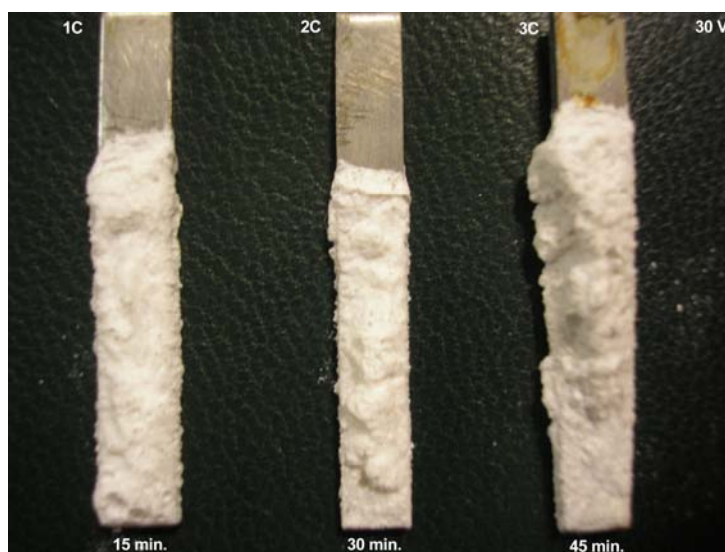


Figura 19 - Amostras depositadas em tensão de (da esquerda para a direita) 30 V. 1C: 15 min., 2C: 30 min e 3C: 45 min.

Pode-se observar, através das fotos, que a quantidade de material depositada sofreu uma forte influência da tensão, sendo que, quanto maior a tensão maior a quantidade de material depositado. Esta mesma relação não pode ser feita quando se consideram os tempos de deposição, ou seja, não se observou um padrão de quantidade depositada. Isso fica claro na Figura 17, onde a amostra 2B,

visivelmente, apresentou mais depósito do que a 3B e no digrama da Figura 20.

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os valores de massa depositada ($\pm 0,02\text{g}$) sob tensão de 10, 20 e 30V, respectivamente.

Tabela 7 – Massa depositada nas amostras sob tensão de 10V.

Placa	Massa da Placa (g)	Massa da placa + depósito (g)	Massa depositada (g)
1B	2.52	2.54	0.02
2B	2.51	2.55	0.04
3B	2.48	2.49	0.01
4B	2,20	2,55	0.03

Tabela 8 - Massa depositada nas amostras sob tensão de 20V.

Placa	Massa da Placa (g)	Massa da placa + depósito (g)	Massa depositada (g)
1A	2.49	2.56	0.07
2A	2.52	2.59	0.07
3A	2.52	2.59	0.07
4A	2.48	2.53	0.05

Tabela 9 - Massa depositada nas amostras sob tensão de 30V.

Placa	Massa da Placa (g)	Massa da placa + depósito (g)	Massa depositada (g)
1C	2.52	2.65	0.13
2C	2.51	2.6	0.09
3C	2.48	2.64	0.16
4C	2.5	2.6	0.1

Através dos dados apresentados nas tabelas comprova-se o aumento de massa depositada, com o aumento da tensão. Para melhor visualização desses resultados, a Figura 20 apresenta um diagrama de barras que mostra a relação entre massa, tempo e tensão dos resultados obtidos com a deposição. Neste diagrama não foram acrescentadas as amostras 4A, 4B e 4C que tiveram os mesmos parâmetros de deposição do que as amostras de 1A, 1B e 1C. Essas amostras só foram produzidas para imersão em NaOH e posterior análise.

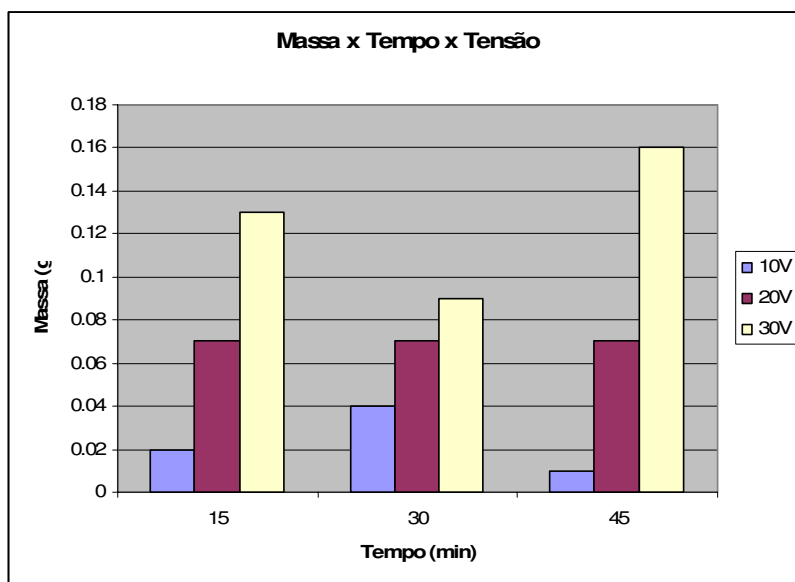


Figura 20 – Diagrama de barras da relação massa, tempo e tensão.

Através do diagrama da Figura 20, pode-se notar um comportamento mais uniforme do processo de deposição que utilizou a tensão de 20 V, ou seja, praticamente não houve diferença de massa depositada entre os três tempos. Isso pode também ser confirmado através dos valores da Tabela 8 e da Figura 18 que apresenta uma visual uniformidade dos depósitos.

Para fins de produção, o processo a 20V parece ser o mais interessante, pois é possível prever a quantidade a ser produzida, o que não se conseguiria utilizando-se outras tensões, onde obteve-se uma variação de, aproximadamente, 44% na quantidade produzida com a tensão de 30 V e de 75% com a tensão de 10 V.

No entanto, uma conclusão sobre este tema só será possível através de análises criteriosas da morfologia, tamanho de cristais e da estequiometria dos produtos formados, aspectos estes fundamentais para a qualidade e aplicação dos mesmos.

Durante os processos de deposição, pode-se notar uma tendência comum em todas as tensões aplicadas, de queda brusca de corrente durante os 10 primeiros minutos, o que pode ser melhor visualizado através da Figura 21.

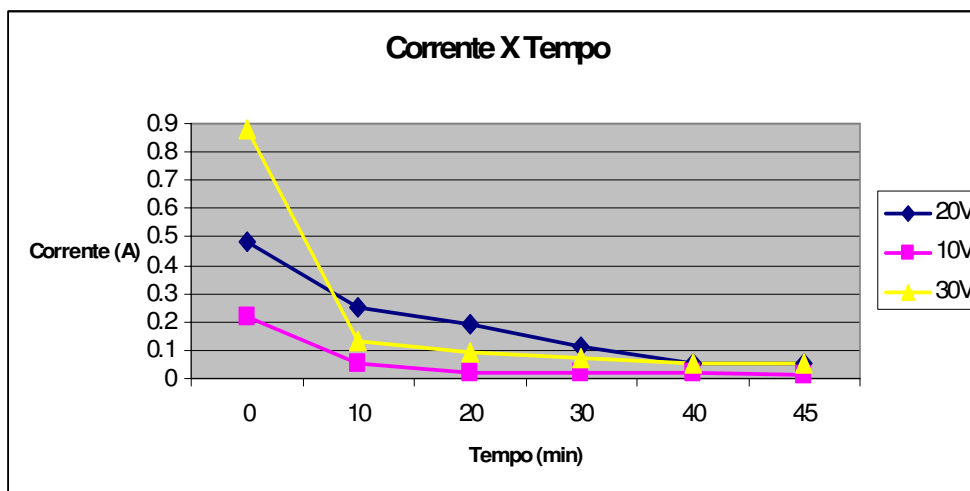


Figura 21 – Diagrama mostrando o comportamento da corrente em relação ao tempo de deposição, para as três tensões aplicadas.

Pode-se observar que a partir 30 minutos, para as três tensões, há uma tendência da corrente permanecer constante e em valores muito baixos, isso reflete em uma diminuição da quantidade depositada a partir deste ponto.

Em termos de produção, de acordo com estes resultados, pode-se dizer que a eficiência do processo termina em cerca de 30 min.

Durante o processo pode-se observar que nos primeiros 10 minutos ocorreu uma maior deposição de material, o que está, portanto, diretamente relacionada a queda de corrente, que ocorre quando o anodo começa a ser revestido, tornando-se isolante.

5.2 Caracterização do depósito de hidroxiapatita

As Figuras de 22 a 25 mostram a morfologia da amostra 2B que foi fabricada em 10 V durante 30 min.

Na Figura 22, com uma ampliação de 200x, é possível notar uma heterogeneidade na estrutura. Com uma maior aproximação, na Figura 23, observa-se que os cristais apresentam formato de lâminas crescendo em direções variadas, ou seja, não existe uma direção preferencial de crescimento dos cristais. Isso pode

ser caudado pelo fato do eletrólito estar constantemente em agitação.

Quanto ao tamanho dos cristais, é possível visualizar, neste campo, que a variação está na faixa de 20 μm e 50 μm , aproximadamente.

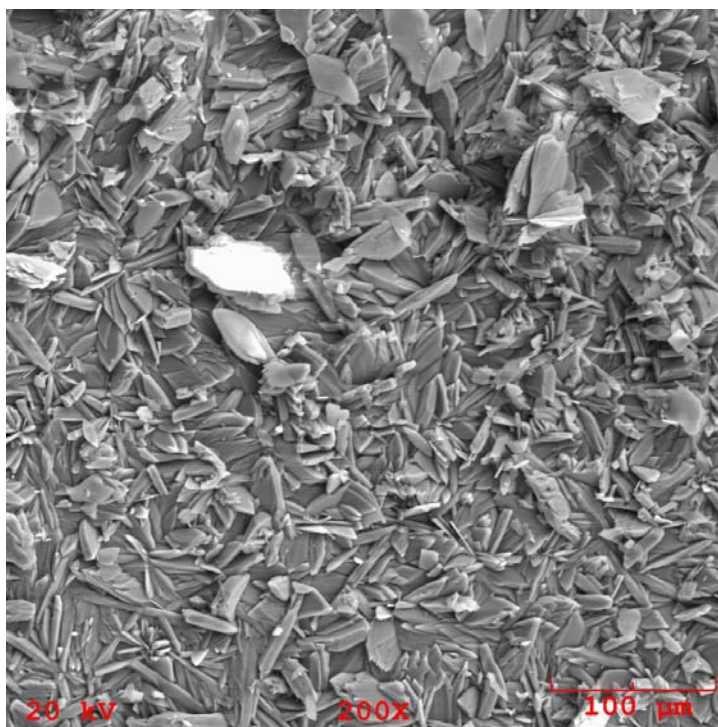


Figura 22 – Microscopia eletrônica da amostra 2B (10 V – 30 min), 200x.

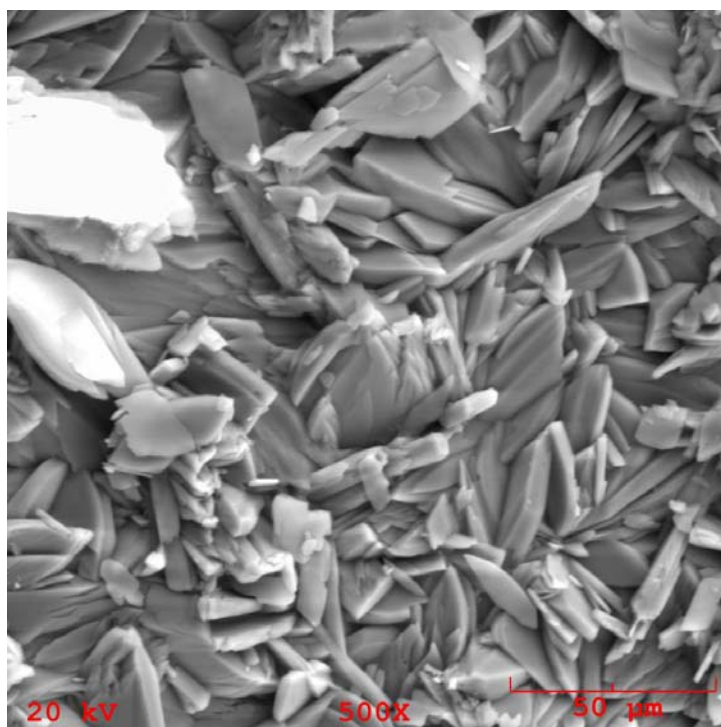


Figura 23 - Microscopia eletrônica da amostra 2B (10 V – 30 min), 500x.

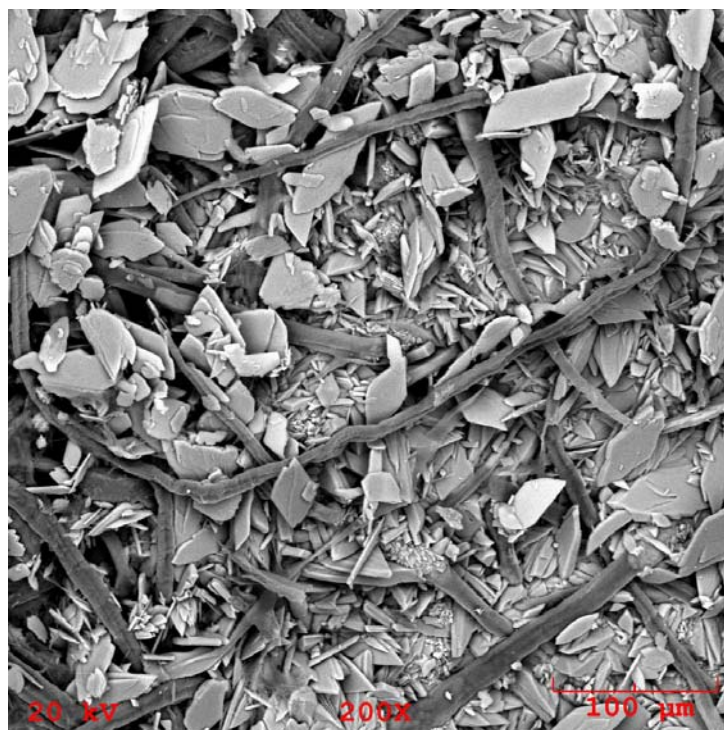


Figura 24 - Microscopia eletrônica da amostra 2B (10 V – 30 min), 200x.

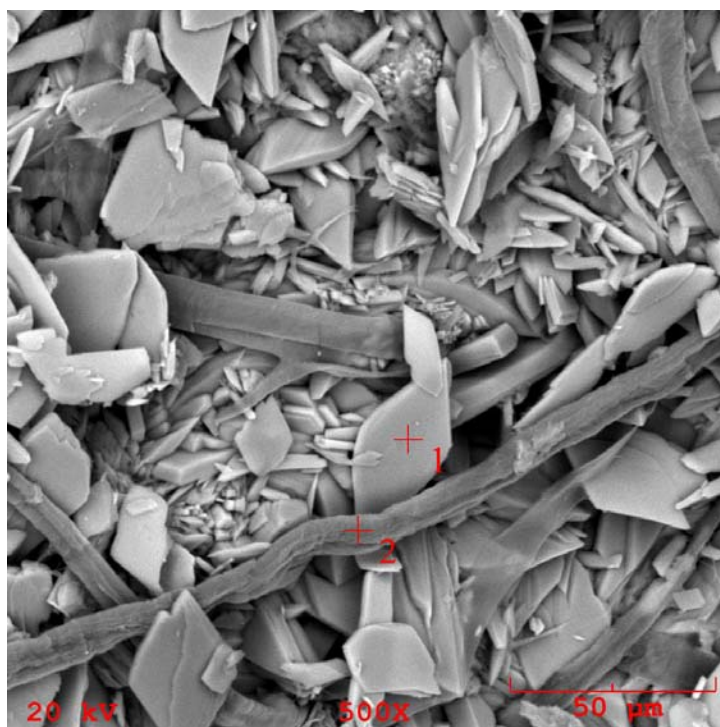


Figura 25 - Microscopia eletrônica da amostra 2B (10 V – 30 min), 500x.

Na Figura 24, além da estrutura de lâminas, é possível observar uma estrutura filamentosa cruzando algumas regiões, melhor visualizada na Figura 25.

O EDS referente a esta amostra é apresentado, a seguir, na Figura 26. Foi realizado também um EDS pontual, ponto 1 e 2, que estão ilustrados na Figura 25. Os resultados seguem apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

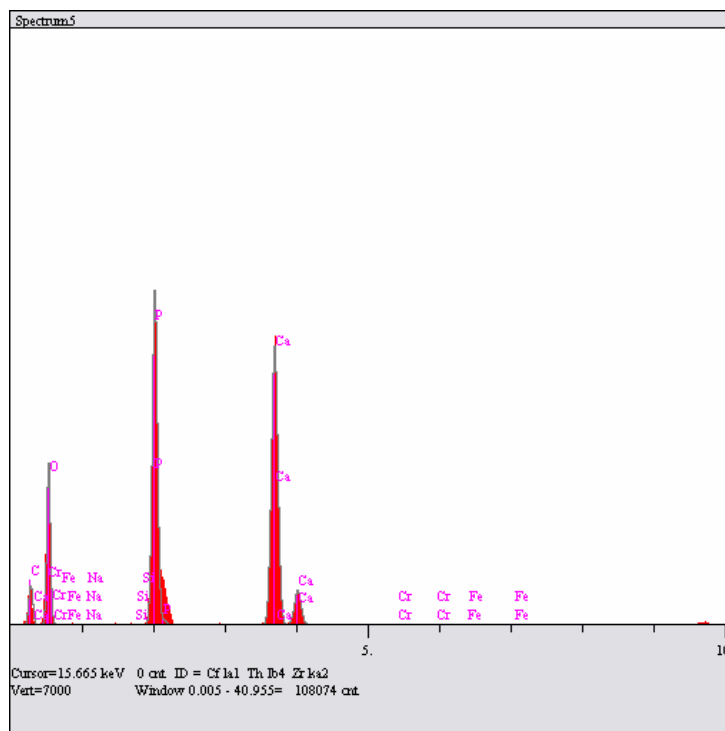


Figura 26 – EDS da amostra 2B, na região representada na Figura 25.

Pode-se notar três picos principais, correspondendo aos elementos Ca, P e O. As concentrações molares registradas foram 10,091 mol para o Ca, 9,581 mol para o P e 54,020 mol para o O. Esses valores fornecem uma relação Ca/P de 1,05 que corresponde a Bruxita estequiométrica. Como se trata de um valor médio, não se pode afirmar, com este resultado, que existe apenas a fase bruxita, ou seja, hidroxiapatita e outros fosfatos de cálcio também podem estar presentes.

Na Figura 27, verifica-se a presença dos mesmos picos principais encontrados na Figura 26. Nesse caso as concentrações molares de Ca e de P foram de 14,689 mol e 15,095 mol respectivamente, fornecendo uma razão Ca/P de 0,97, valor muito próximo de 1. Como trata-se de uma análise pontual, pode-se afirmar que se trata de um cristal de bruxita.

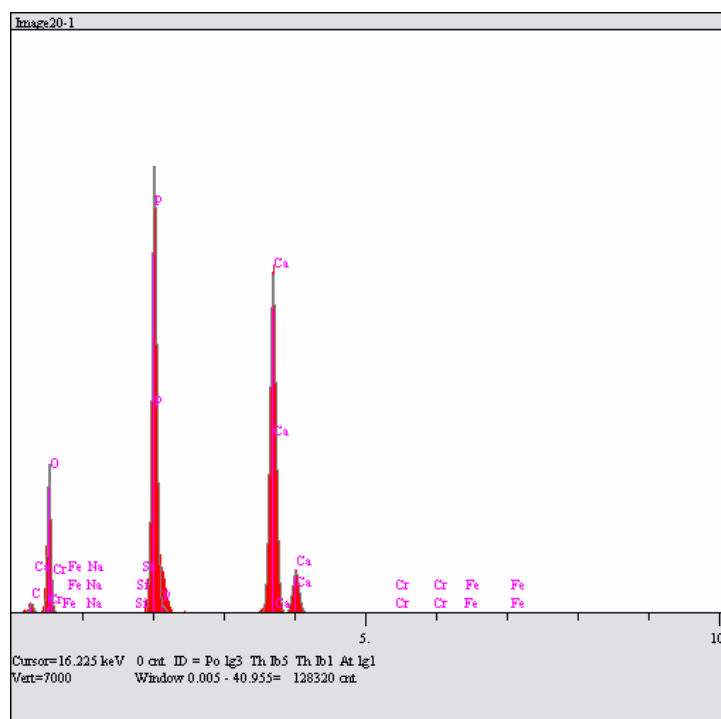


Figura 27 - EDS da amostra 2B no ponto 1 da Figura 25.

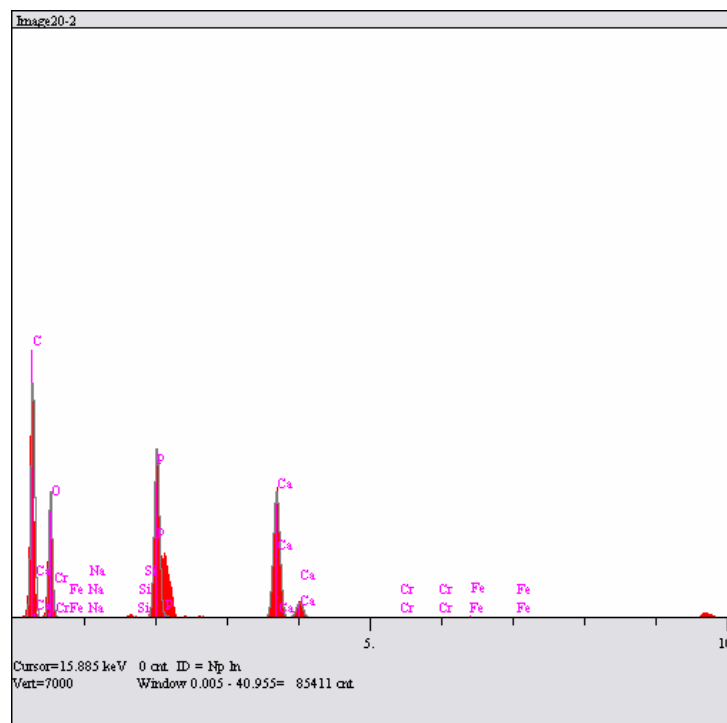


Figura 28 - EDS da amostra 2B no ponto 2 da Figura 25.

A estrutura filamentosa, referenciada na Figura 25, foi analisada em EDS, mostrando um pico bastante pronunciado referente ao elemento C, cuja concentração molar é 60,737 mol. Isso pode evidenciar uma contaminação da deposição pelo catodo de grafita e/ou pelo carbono proveniente do ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{HOH}$), que fez parte da composição do eletrólito.

As Figuras 29 e 30 mostram a morfologia da amostra 1A que foi fabricada em 20 V durante 15 min.

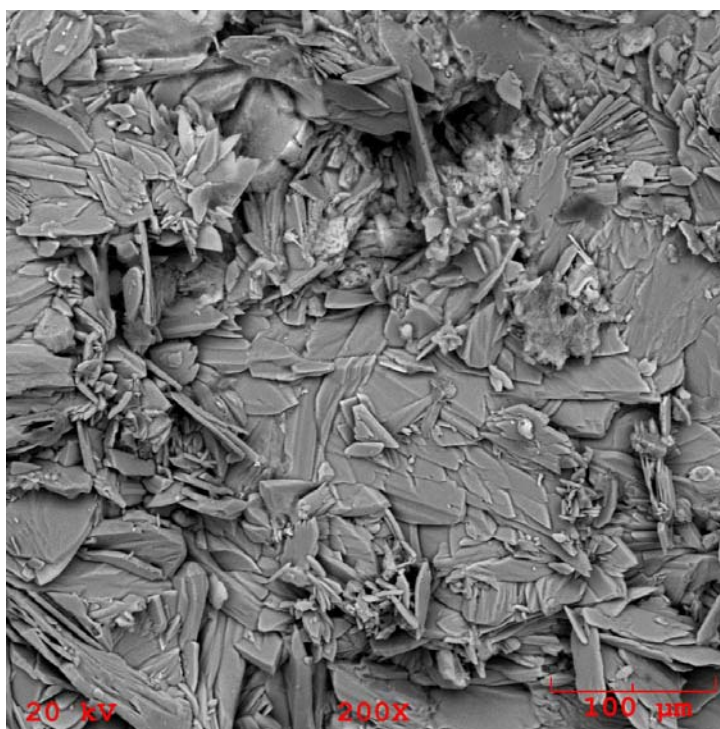


Figura 29 - Microscopia eletrônica da amostra 1A (20 V – 15 min), 200x.

Pode se observar uma maior organização dos cristais em relação a amostra 2B, apesar de manter a variação em relação aos tamanhos dos cristais. Com a ampliação, na Figura 30, nota-se uma sobreposição dos cristais em forma de lâminas, parecendo estar mais assentados sobre a superfície. Outra observação é a existência de certas áreas (região superior da Figura) onde parece haver acúmulo de partículas que não apresentam forma de lâminas.

O EDS, mostrado na Figura 31, referente a amostra 1A, mostra o mesmo padrão verificado na amostra 2B. As concentrações molares de Ca e de P foram de

16,144 mol e 14,814 mol respectivamente, fornecendo uma razão Ca/P de 1,09.

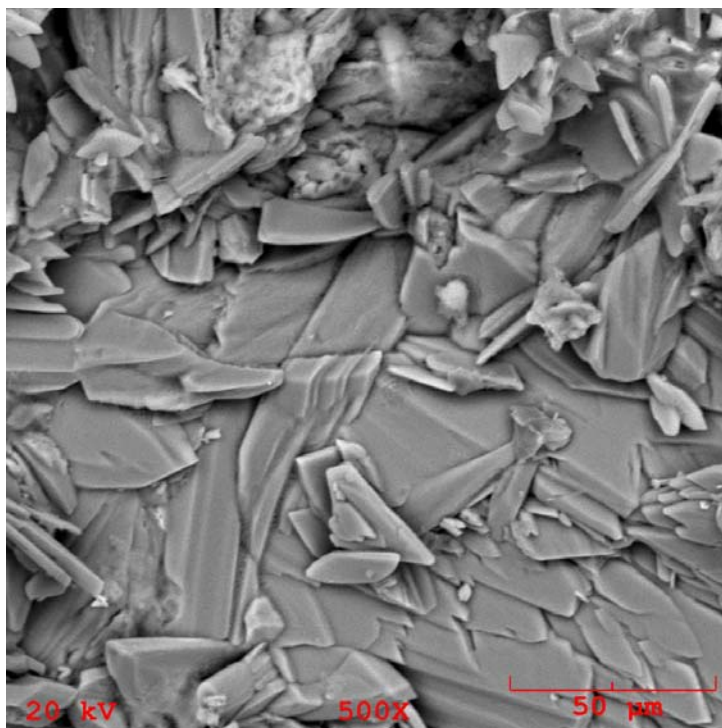


Figura 30 - Microscopia eletrônica da amostra 1A (20 V – 15 min), 500x.

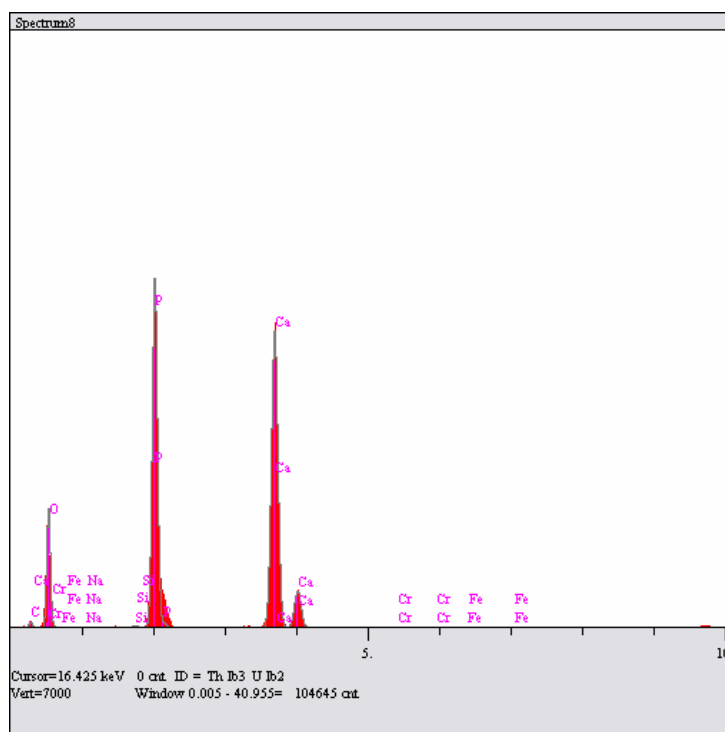


Figura 31 - EDS da amostra 1A, na região representada na Figura 30.

As Figuras de 32 a 33 mostram a morfologia da amostra 2A que foi fabricada em 20 V durante 30 min.

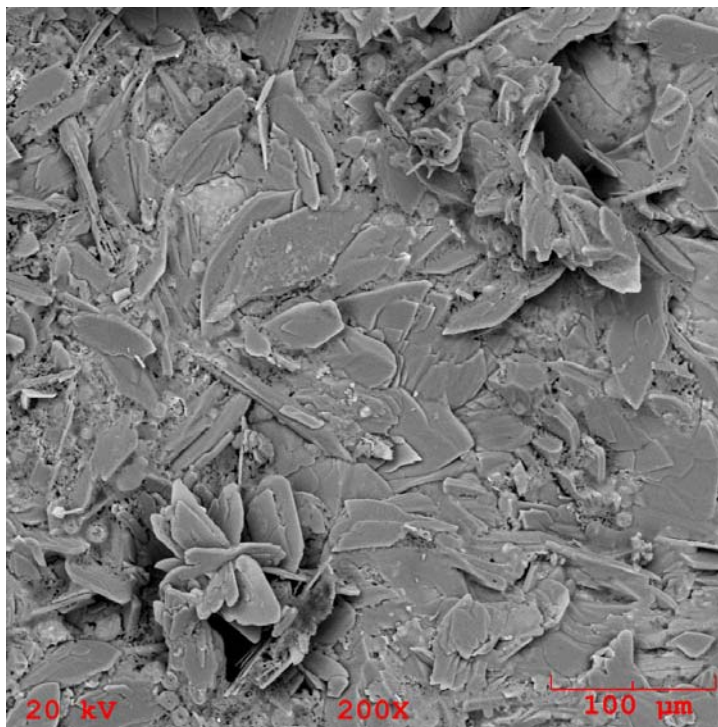


Figura 32 - Microscopia eletrônica da amostra 2A (20 V – 30 min), 200x

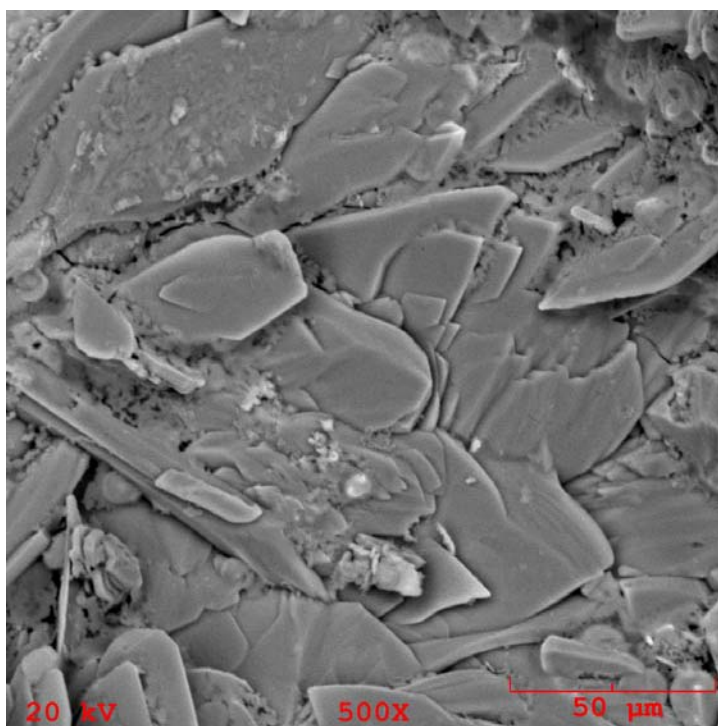


Figura 33 - Microscopia eletrônica da amostra 2A (20 V – 30 min), 500x

Nas Figuras 32 e 33 é possível verificar um aumento das áreas com acúmulos de partículas arredondadas e uma maior compactação dos cristais em formas de lâminas em relação ao encontrado na amostra 1A. No entanto, a dispersão nos tamanhos dos cristais permanece.

No resultado de EDS da amostra 2A, a concentração molar encontrada para o Ca foi de 19,628 mol e para o P foi de 13,532 mol, fazendo com que a relação Ca/P tivesse um aumento considerável em relação a amostra 1A e a 2B, chegando a 1,45. Isso pode indicar um aumento da quantidade de hidroxiapatita no depósito, pois a relação Ca/P da hidroxiapatita estequiométrica é 1,67.

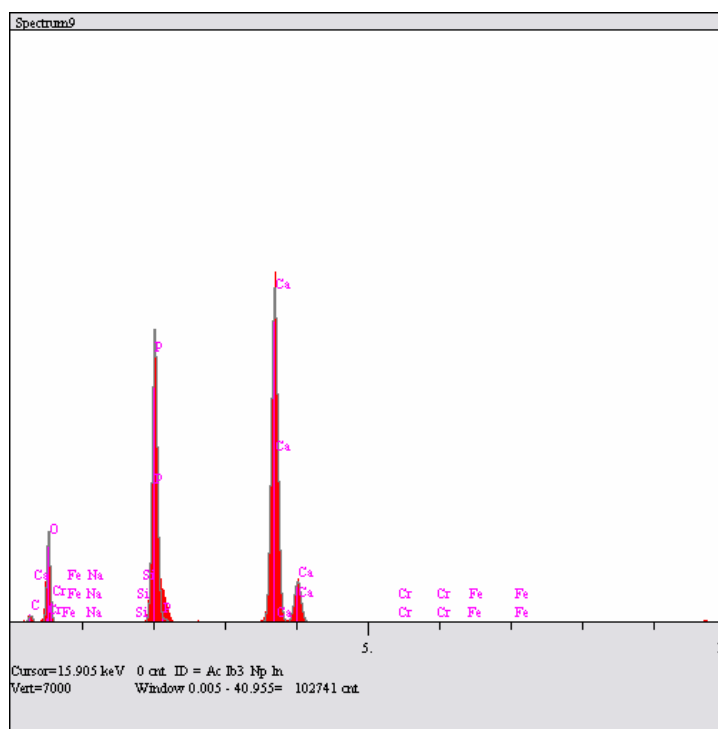


Figura 34 - EDS da amostra 2A, na região representada na Figura 33.

As Figuras de 35 a 36 mostram a morfologia da amostra 3A que foi fabricada em 20 V durante 45 min.

Nestas fotos nota-se que há um aumento no número de cristais de forma esférica e os cristais em forma de lâminas, parecem apresentar uma maior desordem em relação às amostras analisadas anteriormente. Novamente o tamanho dos cristais têm a mesma ordem de grandeza. Na parte superior da Figura 35, pode-

se observar uma massa compacta de cristais, onde ocorreu uma trinca.

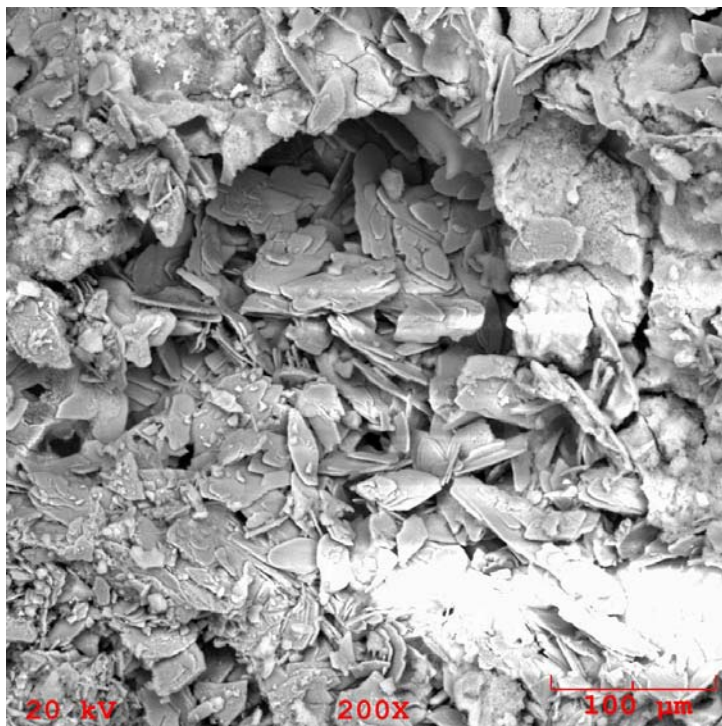


Figura 35 - Microscopia eletrônica da amostra 3A (20 V – 45 min), 200x

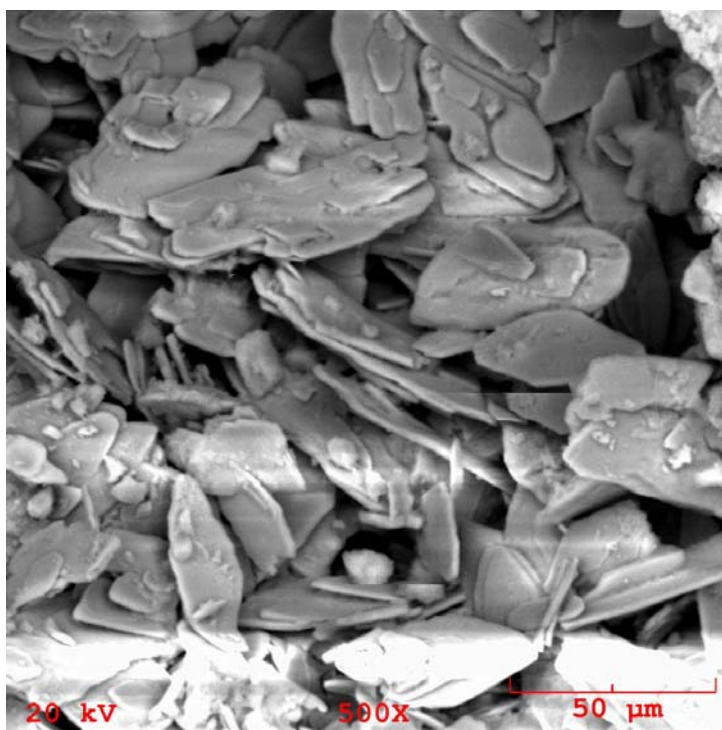


Figura 36 - Microscopia eletrônica da amostra 3A (20 V – 45 min), 500x

Na Figura 37, é mostrado o resultado do EDS realizado na amostra 3A. Os valores obtidos nesse resultado mostram que a relação molar entre o Ca e o P aumentou em relação às amostras anteriores. Com a concentração molar do Ca igual a 20,669 mol e do P igual a 13,150 mol, tem-se um resultado de 1,57.

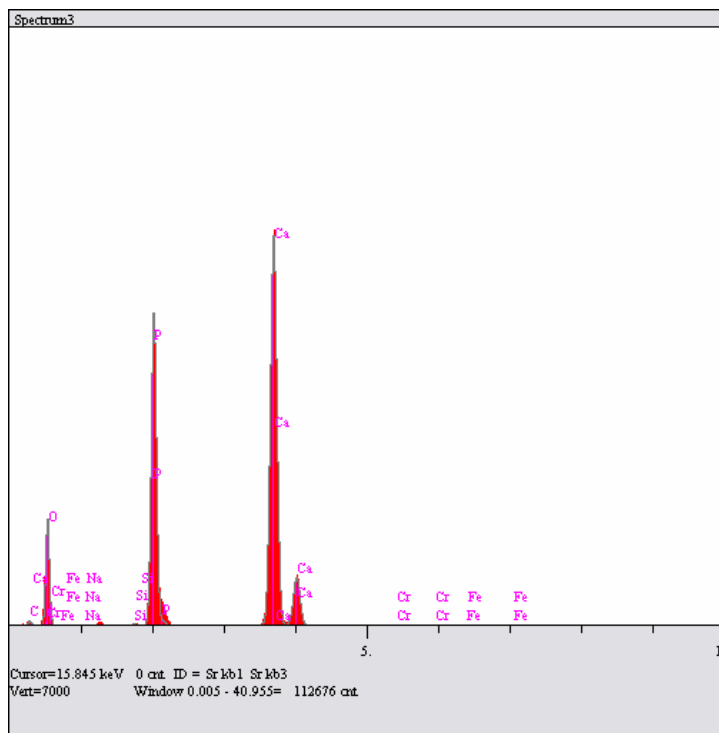


Figura 37 - EDS da amostra 3A, na região representada na Figura 36.

Na Figura 38, é apresentada a microscopia de varredura da amostra 4B, que foi depositada com 10 V de tensão e deixada imersa por 24h em solução de NaOH.

Aparentemente a imersão em NaOH não alterou a forma dos cristais, nem a distribuição de tamanho dos mesmos.

De acordo com os resultados do EDS da amostra 4B, verifica-se que a razão Ca/P aumentou para 1,99, sendo que a concentração molar do Ca foi de 27,491 mol e do P foi de 13,776. mol. Isso pode indicar um aumento da fase hidroxiapatita, elevando a média da razão Ca/P, devido à elevação do pH quando da imersão em NaOH. Esta amostra teve os mesmos parâmetros de deposição da amostra 2B, apenas com variação do tempo que, neste caso, foi de 15 minutos. Na amostra 2B a razão Ca/P foi de 0,97. Pode-se, portanto, concluir que o meio básico (NaOH)

interfere na composição do depósito.

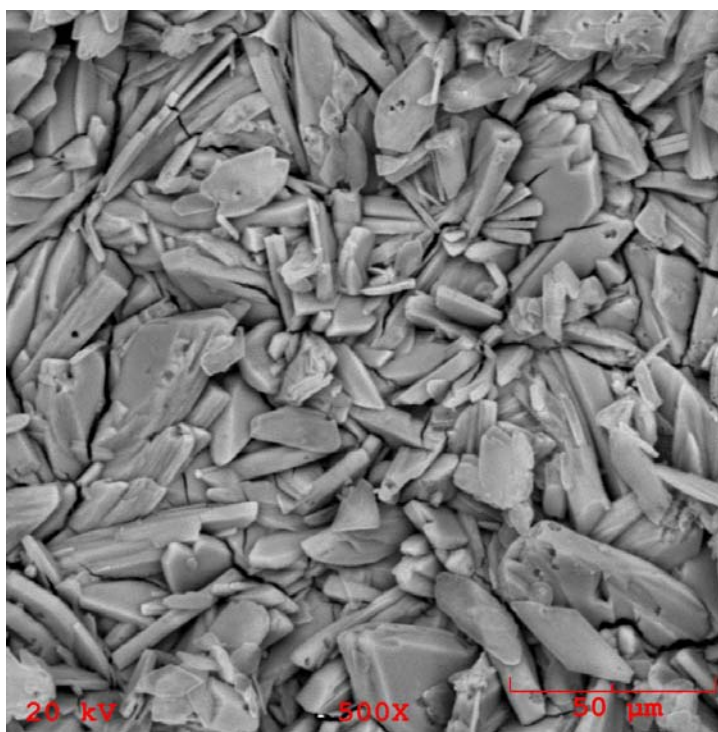


Figura 38 - Microscopia eletrônica da amostra 4B (10 V – 15 min, imersa em NaOH por 24h), 500x

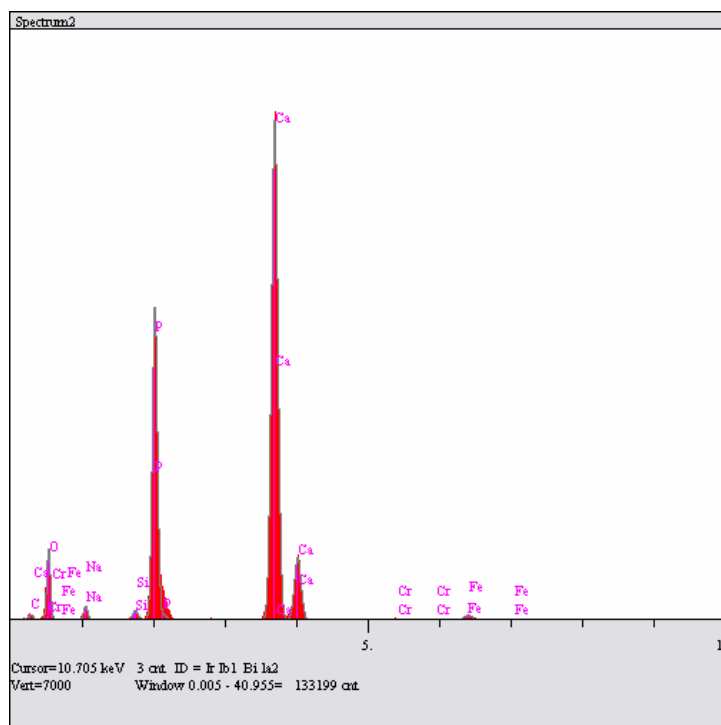


Figura 39 - EDS da amostra 4B, na região representada na Figura 38.

Na Figura 40 é mostrado o resultado da difração de raio-X da amostra 2C que foi fabricada com tensão de 30V com o tempo de deposição de 30 min.

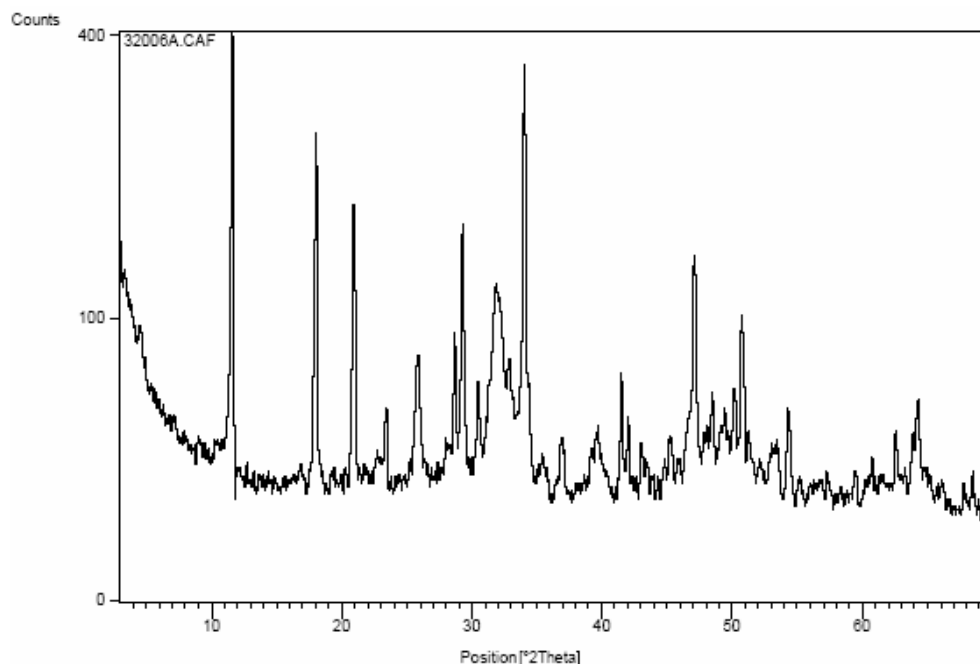


Figura 40 – Resultado de difração de raio-X da amostra 2C.

O resultado mostrou que o depósito é formado, principalmente, por bruxita e hidroxiapatita. O anexo A contém o mesmo resultado da Figura 40, com a identificação das fases em cada pico. A Figura 41 mostra os picos da difração da amostra e das referências de bruxita e de hidroxiapatita sem os ruídos, para melhor interpretação.

Pode-se facilmente identificar a concordância de vários picos em ambas as fases com a amostra.

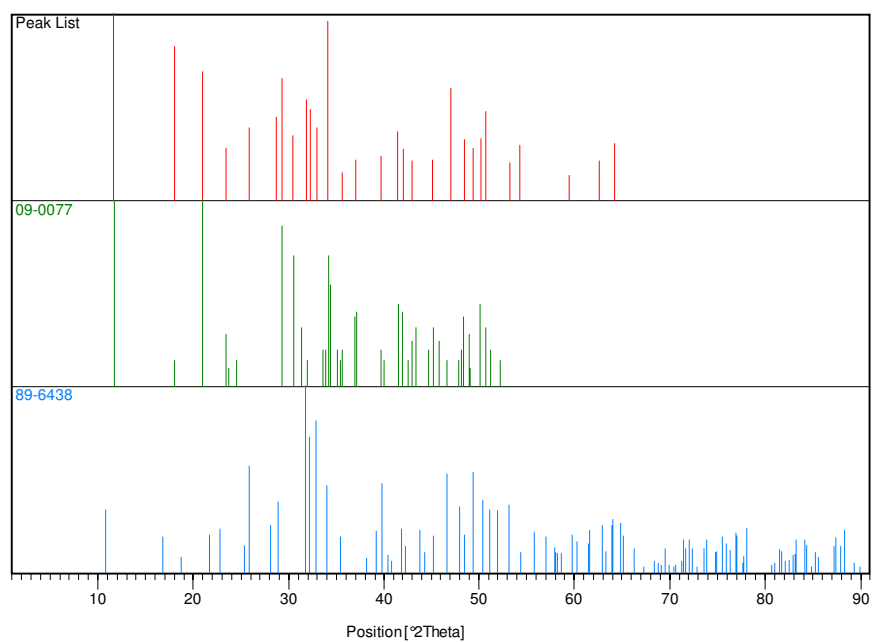


Figura 41 – Comparação do resultado do DRX da amostra com os padrões de bruxita e hidroxiapatita. Em vermelho é apresentado o DRX da amostra, em verde o da bruxita e em azul o da hidroxiapatite.

6 DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos na deposição verificou-se que a quantidade de depósito é proporcional à tensão aplicada. Quanto maior a tensão maior a quantidade de depósito, como verificado por Canto, em 2005.

Não se observou nenhuma correlação entre o tempo de deposição e a quantidade de depósito.

Com 20 V o depósito pareceu ter o comportamento mais estável, sendo que praticamente não houve diferença entre as massas depositadas, mostrando ser esta tensão a mais confiável, em termos de reprodutibilidade, para um futuro processo de produção de hidroxiapatita.

Durante os processos de deposição, pode-se notar uma tendência comum em todas as tensões aplicadas, de queda brusca de corrente durante os 10 primeiros minutos e uma tendência a permanecer constante a partir dos 30 min., o que esteve de acordo com Canto, em 2005. Em termos de produção, de acordo com estes resultados, pode-se dizer que a eficiência do processo termina em cerca de 30 min.

A maior quantidade de deposição aconteceu nos primeiros 10 minutos, o que está, portanto, diretamente relacionada à queda de corrente, que ocorre quando o anodo começa a ser revestido, tornando-se isolante. Após 30 minutos de deposição, parece não haver mais acréscimo na espessura do material depositado. Segundo Rigo et al., em 1999, devido a hidroxiapatita não ser condutora, ocorre um aumento de resistência do sistema, levando a um limite de espessura de material depositado sobre o anodo.

Através da microscopia eletrônica observou-se que, em todos os casos, a maioria dos cristais apresentou formato de lâminas crescendo em direções variadas. Esta é a mesma morfologia apresentada na eletrodeposição de hidroxiapatita realizada por Becker et al, em 2004.

Han et al., em 1999, em deposição eletroquímica de bruxita conseguiu um depósito de bruxita pura com cristais em forma de lâminas, como verificado nos depósitos realizados neste trabalho. Alguns depósitos realizados em 20 V apresentaram aglomerados de partículas, aparentemente esféricas, semelhantes ao encontrado por Saleh et al. em 2004, obtidos através do processo de via úmida.

Barralet et al, 2004, também encontrou bruxita em cristais em forma de lâminas, utilizando o processo de precipitação.

De acordo com as relações Ca/P encontradas nas deposições realizadas em 10 V, aparentemente houve um maior deposição de bruxita do que a hidroxiapatita. Isso não pode ser afirmado em relação as deposições realizadas em 20 V, onde a relação de Ca/P chegou a 1,57, próximo a razão da HAp estequiométrica que é de 1,67.

As amostras que foram imersas em NaOH apresentaram um aumento na relação Ca/P, para até 1,99. A imersão em solução básica, segundo Skrtic et al., em 2003, propicia a formação de hidroxiapatita que provavelmente causou o aumento da razão Ca/P.

De modo geral, todos os depósitos apresentaram uma variação em tamanho de partícula entre 20 μm e 50 μm . Esse tamanho de partícula, segundo Moreira et al., 2003, não é apropriado para implantação, pois podem ser fagocitados por macrófagos ou fibroblastos. No entanto para Pioletti et al., em 2000, apenas partículas menores do que 10 μm são capazes de induzir reações inflamatórias e através de experimentos *in vivo*, puderam notar que partículas arredondadas e menores do que 12 μm foram fagocitadas. Portanto, não existe um consenso em relação ao tamanho de partícula e a reação biológica.

De acordo com o EDS realizado na amostra 2B, verificou-se o aparecimento de estruturas ricas em carbono, o que pode ser um contaminante gerado pela gráfica, bem como pela própria solução, que apresenta carbono em sua composição. Para se ter certeza que a contaminação não é proveniente do eletrodo de grafita, é necessário realizar o processo de deposição utilizando eletrólito livre de carbono.

A difração de raio X apresentou vários picos em comum com a HAp e a bruxita, provando que o produto gerado era um composto dos dois matérias.

Pode-se notar, através desse trabalho, que a eletrodeposição mostrou ser um processo tecnicamente viável para a produção da hidroxiapatita e de outros fosfatos de cálcio de interesse biológico, como a bruxita, pois utiliza equipamentos de baixo custo, simples manuseio, trabalha em temperaturas baixas e é também um processo rápido, como sugere KERN et al., em 2005.

7 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- A fabricação de hidroxiapatita, através do processo de eletrodeposição é tecnicamente viável, pois se obteve o produto utilizando-se equipamentos de baixo custo, em baixa temperatura e com rapidez;
- A metodologia utilizada foi satisfatória para a produção de hidroxiapatita. Bruxita também foi formada.
- A tensão de 20 V apresentou um comportamento mais previsível em relação a quantidade de depósito e uma melhor uniformidade dos cristais. A razão Ca/P nestes depósitos foram próximas a razão da HAp estequiométrica;
- A forma dos cristais foi a mesma mencionada na literatura, tanto para hidroxiapatita, quanto para a bruxita;
- O resultado da difração de raio-x confirmou a presença de hidroxiapatita e de bruxita.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar o número de amostras depositadas, de modo a comprovar a reprodutibilidade da quantidade depositada em 20 V e 30 V;
- Utilizar métodos de análise para quantificar as fases de hidroxiapatita e bruxita presentes no depósito e comparar os resultados com a hidroxiapatita natural;
- Realizar ensaios *in vitro* para analisar a capacidade de degradação e a toxicidade dos pós obtidos sinteticamente;
- Realizar ensaio *in vivo* dos pós obtidos, afim de validar a sua aplicação clínica.

9 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. C., SENA, L. A., PINTO, M., MULLER, C. A., LIMA, J. H. C., SOARES, G. A. ***In vivo* characterization of titanium implants coated with synthetic hydroxyapatite by electrophoresis.** Braz. Dent. J., v.16, n.1, 75-81, 2005.

ASTM F 1185-88 (1993) **Standard specification for composition of ceramic hydroxylapatite for surgical implants.**

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemistry – molecules, matter and change**, 3 ed., W.H. FREEMAN AND COMPANY: New York, 1997, 886p.

BARRALET, J. E., GROVER, L. M., GBURECK, U. **Ionic modification of calcium phosphate cement viscosity. Part II: hypodermic injection and strength improvement of brushite cement.** Biomaterials , v. 25, 2197-2203, 2004.

BARRALET, J. E., LILLEY, K. J., GROVER, L. M., FARRAR, D. F., ANSELL, C., GBURECK, U. **Cements from nanocrystalline hydroxyapatite.** J Mat. Sci.: Mat. in Med., v. 15, 407-411, 2004.

BAYRAKTAR, D., TAS, A. C. **Biomimetic preparation of HÁ powders at 37°C in urea – and enzyme urease – containing synthetic body fluids.** Turk. J. Med. Sci., v.30, 235-245, 2000.

BECKER, P., NEUMANN, H-G., NEBE, B., LUTHEN, F., RYCHLY, J. **Cellular investigations on electrochemically deposited calcium phosphate composites.** J. Mat. Sci.: Mat in Med., v.15, 437-440, 2004.

CANTO, A. J. P., **Estudo do processo de eletrodeposição de hidroxiapatita sobre aço inox 316l para aplicação em implantes dentários.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Tecnologia em Saúde, PUCPR, 2005, 131p.

DÍAZ, J.C.Q. **Utilizazación de la hidroxiapayita en cirugía maxilofacial. Actualización bibliográfica.** Rev. Cubana Estomatol., v. 35, n.1, 16-20, 1998.

FINISIE, M. R., JOSUÉ, A., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M. **Synthesis of calcium-phosphate and chitosan bioceramics for bone regeneration.** An. Acad. Bras. Cienc. v.73, n.4, 525-532, 2001.

GROOVE, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing**, 2a edição, John Wiley & Sons, 2002.

GROVER, L. M., KNOWLES, J. C., FLEMING, G. J. P., BARRALET, J. E. ***In vitro* ageing of brushite calcium phosphate cement**. Biomaterials, v.24, 4133-4141, 2003.

HAN, Y., XU, K., LU, J. **Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment on electrodeposited brushite coatings**. J Mat. Sci.: Mat. in Med., v. 10, 243-248, 1999.

HERNANDEZ-GIL I. F-T., GRACIA, M. A. A., PINGARRÓN, M. del C., JEREZ, L. B. **Physiological bases of bone regeneration I. histology and physiology of bone tissue**. Med. Oral Patol Oral Cir Bucal, v.11, E47-51, 2006.

KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., dos REIS, R. R., ALVES, O. L. **Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar**. Química nova, v.23, n.4, 518-522, 2000.

KERN, P., SCHWALLER, P., MICHLER, J. **Electrolytic deposition of valve metal oxide thin films as interference coatings on biomedical implants**. Euro. Cells. Mat., v.10, Suppl.1, 25, 2005.

LANDUYT, P. V., PETER, B., BELUZE, L., LEMAITRE, J. **Reinforcement of osseosynthesis screws with brushite cement**. Bone, v.25, n.2, Suppl., 95S-98S, 1999.

LILLEY, K. J., GBURECK, U., KNOWLES, J. C., FARRAR, D. F., BARRALET, J. E. **Cement from magnesium substituted hydroxiapatite**. J. Mat. Sci.: Mat in Med., v.16, 455-460, 2005.

MANJUBALA, I., SIVAKUMAR, M., NIKKATH, S. N. **Synthesis and characterization of hydroxyl-fluorapatite solid solution**. J. Mat. Sci., v.36, 5481-5486, 2001.

MATHEW, M., TAKAGI, S. **Structures of biological minerals in dental research**. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v.106, n.6, 1035-1044, 2001.

MORALES, J.G., BURGUES, J.T., BOIX, T., FRAILE, J., CLEMENTE, R.R. **Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method.** Cryst. Res. Technol., v.36, n.1, 15-26, 2001.

MORALES, J.G., BURGUES, J.T., CLEMENTE, R.R. **Crystal size distribution of hydroxyapatite precipitated in a MSMPR reactor.** Cryst. Res. Technol., v.36, n.8-10, 1065-1074, 2001.

MOREIRA, A. S., PASTORELI, M. T., DAMASCENO, L. H. F., DEFINO, H. L. A. **Estudo experimental da influência das dimensões dos grânulos de hidroxiapatita na integração óssea.** Acta Otop. Brás., v.11, n.4, 240-250, 2003.

MUNFORD, M.L. Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo n-monocristalino. Dissertação de mestrado, UFSC, 1998.

NAVROTSKY, A. **Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles.** PNAS, v. 101, n.33, 12096-12101, 2004.

ORTEGA, J.L.G., VILLAREAL, N.E., VILLA, H.M.G. **Visualización cristalográfica de la hidroxiapatita.** Ingenierías, v.7, n. 24, 46-50, 2004.

PIOLETTI, D. P., TAKEI, H., LIN, T., LANDUYT, P. V., MA, Q. J., KWON, S. Y., SUNG, K-L. P. **The effects of calcium phosphate cement particles on osteoblast functions.** Biomaterials, v.21, 1103-1114, 2000.

RIGO, E. C. S., OLIVEIRA, L. C., SANTOS, L. A., BOSCH, A. O., CARRODEGUAS, R. G. **Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita.** Rev. Bras. Eng. Biomédica, v.15, n.1-2, 21-29, 1999.

RIVERA, J.A., RIAÑO, C.H., ECHAVARRÍA, A., MONSALVE, P.A., ALZATE, G.J., RESTREPO, L.F., JARAMILLO, C.D. **Injertos óseos – Nueva alternative. Fase III. Obtención, caracterización y avaluación de hidroxiapatita sintética y el compuesto de hidroxiapatita sintética porosa – Proteínas morfogenéticas óseas en un modelo experimental Lapino.** Rev. Col. Cienc. Pec., v.17, n.1, 20-28, 2004.

ROSMANINHO, R.; RIZZO, G.; MULLER-STEINHAGEN, H.; MELO, L. F. **Study of the Influence of bulk properties and surface tension on the deposition process of calcium phosphate on modified stainless steel**, 2003 ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications, vol. RP1, article 16, 115-120, 2003.

SALEH, J., WILLKE, L. W., BASSANI, I. A., KRAETHER, L., MOLZ, R. F., SANTOS, L. A. **Obtenção e avaliação de hidroxiapatite *in vivo***. Cbecimat, Porto Alegre, 2004.

SANTOS, M. H., OLIVEIRA, M., SOUZA, L. P. de F., MANSUR, H. S., VALCONCELOS, W. L. **Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process**. Mat. Res., v.7, n.4, 625-630, 2004.
SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**. New York: John Wiley, 2000.

SECKLER, M.M., DANESE, M., DERENZO, S., VALARELLI, J.V., GIULIETTI, M., RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R. **Influence of process conditions on hydroxyapatite crystallinity obtained by direct crystallization**. Mat. Res., v. 2, n. 2, 59-62, 1999.

SEPULVEDA, P., BRESSIANI, A. H., BRESSIANI, J. C., MESEGUER, L., KONIG Jr., B. ***In vivo* evaluation of hydroxyapatite foams**. Mat. Res., v.5, n.3, 253-256, 2002.

SKRTIC, D., ANTONUCCI, J. M., EANES, E. D. **Amorphous calcium phosphate-based bioactive polymeric composites for mineralized tissue regeneration**. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v.108, n.3, 167-182, 2003.

SMITH, W. F., **Scienza e tecnologia dei materiali**. Milano: McGraw-Hill, 1ª edição, 1995, 776p.

THAMARAISELVI, T. V., PRABAKARAN, K., RAJESWARI, S. **Synthesis of hydroxyapatite that mimic bone mineralogy**. Trends Biomater. Artif. Organs. v.19, n.2, 81-83, 2006.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**, Editora da USP: São Paulo, 1998, 225p.

VALLESPÍR, G.P. **Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita. Estudio clínico en alargamientos de extremidades**. Tese de doutorado, Universitat Autònoma de Barcelona, UAB, Departamento de Cirurgia, 04/10/2001, 388p.

VANDIVER, J., DEAN, D., PATEL, N., BONFIELD, W., ORTIZ, C. **Nanoscale variation in surface charge of synthetic hydroxyapatite detected by chemically and spatially specific high-resolution force spectroscopy.** Biomaterials, v.26, 271-283, 2005.

WEI, M., RUYS, A. J., MILTHORPE, B. K., SORRELL, C. C., EVANS, J. H. **Electrophoretic deposition of hydroxiapatite coatings on metal substrates: a nanoparticulate dual-coating approach.** J.Sol-gel Sci. and Technol., v. 21, 39-48, 2001.

ZHANG, H., YAN, Y., WANG, Y., LI, S. **Morphology and formation mechanism of hydroxyapatite whiskers from moderately acid solution.** Mat. Res., v. 6, n. 1, 111-115, 2002.

ANEXO A – Resultado da difração de raio-X da amostra 2C.

