

# Técnica alternativa para obter recobrimentos de hidroxiapatita

## (Alternative technique to obtain hydroxyapatite coatings)

R. M. Trommer<sup>1</sup>, L. A. dos Santos<sup>2</sup>, C. P. Bergmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER, Departamento de Engenharia de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Osvaldo Aranha 99/705, Porto Alegre, RS 90035-190

<sup>2</sup>Laboratório de Biomateriais - LABIOMAT, Departamento de Engenharia de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS 90035-190

### Resumo

Este trabalho propõe a deposição química de vapor assistida por chama como uma técnica alternativa para a obtenção de recobrimentos cristalinos de hidroxiapatita sobre substratos metálicos de aço inoxidável 316L. Esta é uma técnica recente, apresentando um enorme potencial na deposição de óxidos, principalmente pelo baixo custo de equipamentos e precursores. Neste trabalho, acetato de cálcio e fosfato de amônio, diluídos em etanol, foram utilizados como sais precursores. A razão molar Ca/P na solução precursora foi de 1,66, equivalente à da hidroxiapatita biológica. Os parâmetros de deposição variados foram: temperatura do substrato (500 e 550 °C), fluxo da solução precursora (4, 8 e 12 mL/min) e tempo de deposição (5, 10 e 20 min). Os recobrimentos obtidos foram porosos, variando a espessura entre 66 e 757 µm em função dos parâmetros de deposição. Análises por difração de raios X identificaram a fase majoritária hidroxiapatita e indícios de fosfato tricálcico. Por espectroscopia de infravermelho foi possível identificar carbonatos, bem como os grupos hidroxila e fosfato, característicos da hidroxiapatita.

**Palavras-chave:** biomateriais, hidroxiapatita, recobrimentos, deposição química de vapor assistida por chama.

### Abstract

This work proposes the flame assisted chemical vapor deposition as an alternative technique to obtain crystalline hydroxyapatite coatings on AISI 316L stainless steel substrates. This is a novel technique that shows enormous potential for oxides deposition, mainly due to the low cost of equipment and precursors. In this work calcium acetate and ammonium phosphate, diluted in ethanol, were employed as precursor salts. A precursor solution with Ca/P molar ratio of 1.66, equivalent to biological hydroxyapatite, was used. The evaluated deposition parameters were: substrate temperature (500 and 550 °C), precursor solution flux (4, 8 and 12 mL/min) and deposition time (5, 10 and 20 min). The coatings obtained were porous, and thickness varying between 66 and 757 µm as a function of deposition parameters. Analysis with X ray diffraction identified crystalline coatings, with the presence of a major phase hydroxyapatite, and traces of tricalcium phosphate (β-TCP). Carbonates were identified by infrared spectroscopy, as well as phosphate and hydroxyl that are characteristic groups of hydroxyapatite

**Keywords:** biomaterials, hydroxyapatite, coatings, flame assisted chemical vapor deposition.

## INTRODUÇÃO

Recobrimentos de materiais bioinertes com outros materiais bioativos têm sido estudados desde o início da década de 70. Com isto se busca combinar as excelentes propriedades mecânicas dos materiais bioinertes, como o caso dos metais, com a excelente propriedade de bioatividade dos chamados materiais bioativos, como no caso das cerâmicas de fosfato de cálcio. Dentre estas, a hidroxiapatita (HA), com fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , foi um dos primeiros materiais estudados em procedimentos cirúrgicos, principalmente devido a sua similaridade com o componente inorgânico dos ossos e dentes [1]. A hidroxiapatita pertence à família das apatitas, termo que designa um conjunto de compostos que possuem estruturas similares, mas que não apresentam necessariamente a mesma composição [2]. Entretanto, a hidroxiapatita, além de ser um material frágil, apresenta baixos

valores de tenacidade à fratura, o que impossibilita seu uso em locais de elevada sollicitação mecânica [3]. Isto faz com que a HA seja amplamente empregada como recobrimento em próteses metálicas, normalmente sobre titânio e suas ligas ou aço inoxidável [4]. A técnica de jateamento de plasma (plasma spray) é a mais empregada comercialmente na produção de recobrimentos de HA. Entretanto, esta técnica apresenta certas desvantagens como a utilização de equipamentos de alto custo e a produção de recobrimentos com baixa cristalinidade, sendo necessário um tratamento térmico posterior para impedir a sua solubilização e desprendimento.

Uma técnica relativamente nova, denominada Deposição Química de Vapor Assistida por Chama (DQVAC), é proposta neste trabalho como alternativa para a produção de recobrimentos cristalinos de hidroxiapatita, com custos reduzidos e sem perder as propriedades desejadas em virtu-

de da menor temperatura de obtenção dos mesmos quando comparada à técnica de jateamento por plasma. O uso de uma chama na produção de óxidos foi primeiramente descrito em 1993 na deposição de filmes de  $ZrO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $YBa_2Cu_3O_x$  e  $Y_2BaCuO_5$  [5]. Basicamente, a DQVAC é uma técnica que envolve a combustão de precursores líquidos ou gasosos em uma chama, onde estes são vaporizados e se decompõem, ocasionando reações químicas que levam à formação de um recobrimento sobre o substrato. Na DQVAC, a chama é um dos principais componentes do processo, com função de fornecer a energia necessária para que as reações químicas ocorram, além de aquecer o substrato e favorecer a difusão. Após a combustão dos precursores, dois tipos de reação podem ocorrer: reação homogênea em que as reações químicas ocorrem já na chama, levando a formação de um recobrimento poroso e pulverulento; reação heterogênea, em que as reações químicas ocorrem próximo ou na superfície do substrato, levando a formação de um recobrimento mais denso.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A Fig. 1 apresenta o fluxograma relativo ao procedimento experimental adotado para a obtenção e caracterização dos recobrimentos de hidroxiapatita depositados sobre os substratos metálicos de aço inoxidável AISI 316L pela técnica de DQVAC.

### Preparação dos substratos

Discos de aço inoxidável 316L com diâmetro 19 mm e espessura 2 mm foram preparados para serem utilizados

como substrato. Este material foi escolhido porque, além de ser considerado um biomaterial, suporta as temperaturas de deposição utilizadas neste trabalho sem oxidar [6]. Os substratos foram polidos até atingirem uma rugosidade com Ra menor do que  $0,1 \mu\text{m}$  e antes das deposições foram limpos com etanol.

### Preparação da solução precursora

Como sais precursores foram empregados acetato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de amônio bibásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), ambos Synth®. Foi utilizado ainda ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), Synth®, a fim de evitar a precipitação do fosfato de cálcio na solução. Estes foram posteriormente diluídos em etanol e água. A solução precursora formulada possui acetato de cálcio em uma concentração 0,0833 M; enquanto que a concentração de fosfato de amônio foi 0,0500 M. Estas concentrações representam uma ra-

Tabela I - Concentração dos sais precursores e razão molar Ca/ P da solução precursora.

[Table I - Precursor salts concentration and Ca/P molar ratio of precursor solution.]

Solução Precursora	Concentração		Razão Ca/P
	Acetato de cálcio	Fosfato de amônio	
SP1	0,083M	0,050M	1,66

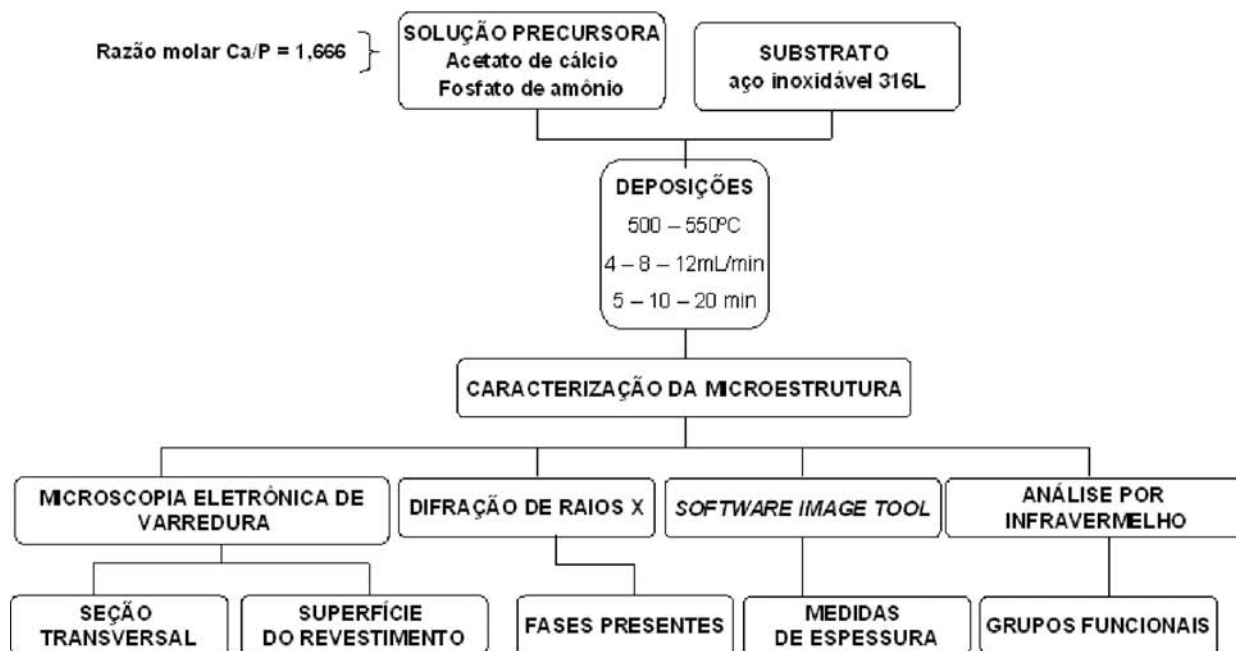


Figura 1: Esquema relativo ao procedimento experimental utilizado para a obtenção e caracterização dos recobrimentos de hidroxiapatita. [Figure 1: Scheme relative to experimental procedure employed to obtain and evaluation of hydroxyapatite coatings.]

ção molar entre cálcio e fósforo na solução precursora de 1,666, que é a razão molar entre cálcio e fósforo da hidroxiapatita biológica. A concentração dos sais precursores utilizados e razão molar Ca/P da solução precursora estão sumarizadas na Tabela I.

#### *Procedimento de deposição dos recobrimentos*

O equipamento desenvolvido em laboratório, apresentado na Fig. 2, utiliza um suporte para o substrato e que também serve como sistema de refrigeração a fim de manter a temperatura objetivada durante a deposição. O controle da temperatura no substrato é feito com o auxílio de um termopar tipo K acoplado a um sistema de aquisição de dados.

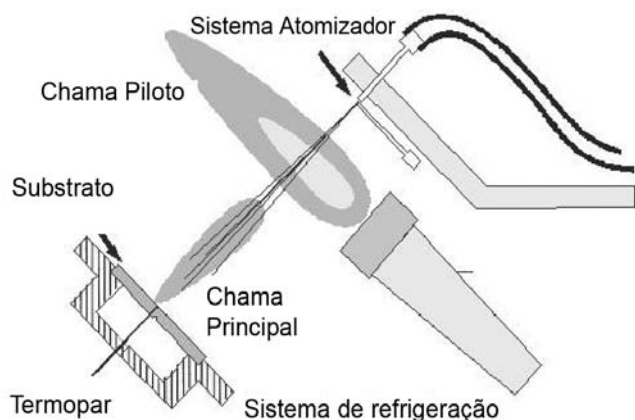


Figura 2: Esquema do aparato desenvolvido para a produção de recobrimentos de hidroxiapatita.

[Figure 2: Scheme of apparatus developed to produce hydroxyapatite coatings.]

A solução precursora, formulada com a razão molar entre cálcio e fósforo desejada, foi processada no sistema atomizador composto de duas agulhas dispostas perpendicularmente entre si (através da agulha menor passava a solução precursora e o gás atomizador fluía através da agulha maior) e depois conduzida até a chama piloto. Quando a solução atomizada intercepta a chama piloto (foi empregado um bico de Bunsen), ocorre a formação de uma outra chama, denominada chama principal. A partir desta chama, tem-se a obtenção do recobrimento sobre a superfície do substrato. Deve-se destacar o fato de que a maioria dos componentes empregados no equipamento tem baixo custo, o que torna esta técnica atrativa na deposição de hidroxiapatita.

Parâmetros de deposição como tempo (5, 10 e 20 min), temperatura no substrato (500 e 550 °C) e fluxo da solução precursora (4, 8 e 12 mL/min) foram estudados quanto a sua influência sobre a microestrutura dos recobrimentos. Os parâmetros de deposição fixa dos e estudados estão sumarizados na Tabela II.

Tabela II - Parâmetros fixados e estudados durante as deposições de hidroxiapatita para verificar a sua influência na microestrutura dos recobrimentos.

[Table II - Studied and fixed parameters during hydroxyapatite depositions to evaluate its influence on coatings microstructure.]

Distância substrato-sistema atomizador	140 mm
Tempo de deposição	5 – 10 – 20 min
Fluxo da solução precursora	4 – 8 – 12 mL/min
Temperatura do substrato	500 - 550 °C
Pressão do gás atomizador	4 MPa

#### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A microestrutura e seção transversal dos recobrimentos de hidroxiapatita foi analisada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (JEOL-JSM 5800). Para tal, as amostras foram inicialmente recobertas com uma fina camada de ouro.

#### *Identificação de fases*

A análise das fases mineralógicas foi realizada através da difração de raios X, com um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de 20 a 60°, com passo de 0,05° por 4 s. Todas as análises foram feitas com radiação Cu Kα.

#### *Espessura dos recobrimentos*

A partir das imagens obtidas por MEV das seções transversais, utilizou-se o programa UTHSCSA Image Tool versão 3.00, desenvolvido pelo University of Texas Health Science Center para determinar a espessura média de cada recobrimento de hidroxiapatita.

#### *Identificação dos grupos funcionais*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica não-destrutiva que foi utilizada na identificação dos grupos funcionais fosfato, carbonato e hidroxila através das suas ligações químicas, onde é gerado um espectro do infravermelho com bandas de absorção características de cada tipo de ligação. A análise por infravermelho foi realizada em uma faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com um equipamento Spectrum 1000, Perkin Elmer. As amostras foram preparadas para análise com KBr, na forma de pastilhas.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### *Microestrutura*

Após a remoção da camada pulverulenta e sem adesão presente na superfície dos recobrimentos, revela-se uma es-

estrutura aberta e porosa, onde estão presentes macro e microporos, conforme mostra a Fig. 3. Apesar da porosidade diminuir a resistência mecânica do material, esta estrutura pode permitir uma futura penetração do tecido ósseo no interior do recobrimento de hidroxiapatita, levando a uma melhor biointegração entre o implante e o tecido ósseo hospedeiro, gerando uma maior estabilidade mecânica da prótese ou implante, o que aumenta a resistência do material *in vivo* [2, 3]. A morfologia dos recobrimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho mostrou-se semelhante aos daqueles formados por outros óxidos que também foram depositados com a DQVAC [7, 8].

Também é possível observar uma estrutura onde coexistem lamelas com partículas esféricas nas paredes que formam os poros. Acredita-se que algumas partículas de hidroxiapatita sejam formadas na chama (reação homogênea) e que estas fundem, ou subdividem-se pela alta plasticidade que atingem, em função da temperatura e da fluidodinâmica da chama. Então, ao colidirem com alta plasticidade contra a superfície que encontram, se espalham, com maior ou menor intensidade. Os macroporos normalmente estão associados à

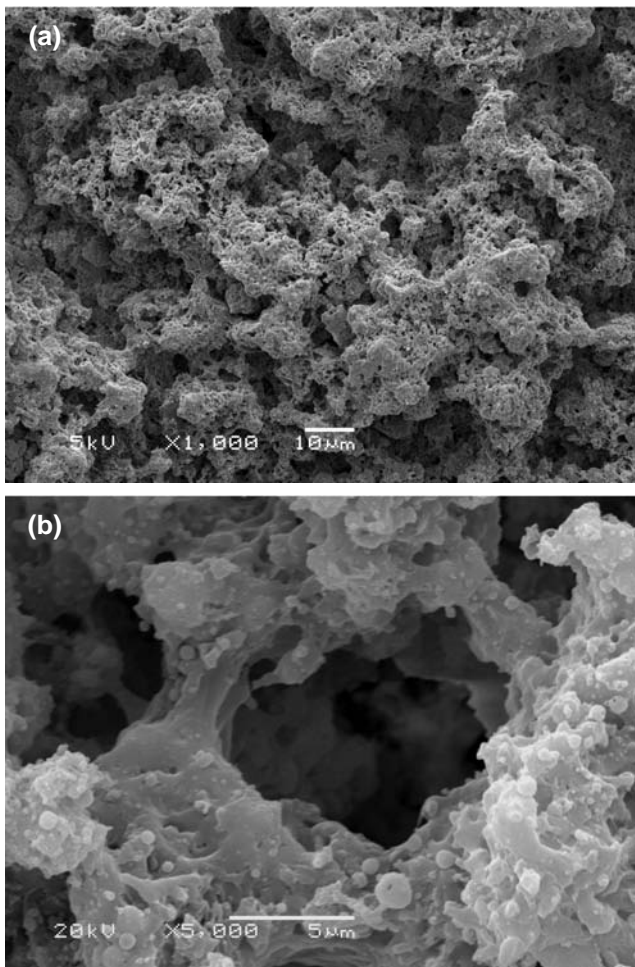


Figura 3: Imagem por MEV da microestrutura de um recobrimento de hidroxiapatita poroso. (a) Aumento: 1000X. (b) 5000X. [Figure 3: SEM image of the microstructure of porous hydroxyapatite coatings. (a) Magnification: 1000X. (b) 5000X.]

interconexão dos interstícios entre as partículas que já estão depositadas, ou seja, pelo incompleto contato entre as partículas (lamelas) durante a deposição. Já os microporos podem ter sido formados pela evolução dos gases que ocorre durante a DQVAC. Acredita-se que a evolução dos gases ocorreria durante a pirólise dos precursores da hidroxiapatita.

A Fig. 4 apresenta a seção transversal de um recobrimento de hidroxiapatita em que é possível observar uma espessura maior em regiões próximas ao centro (à esquerda da figura) e espessura menor em regiões situadas perto das bordas (à direita da figura). A falta de uniformidade na espessura é ocasionada pelo fato de substrato, sistema atomizador e bico de Bunsen serem mantidos fixos, impossibilitando o seu movimento relativo. Também se observa a presença de macroporos ou vazios, principalmente próximo ao substrato.

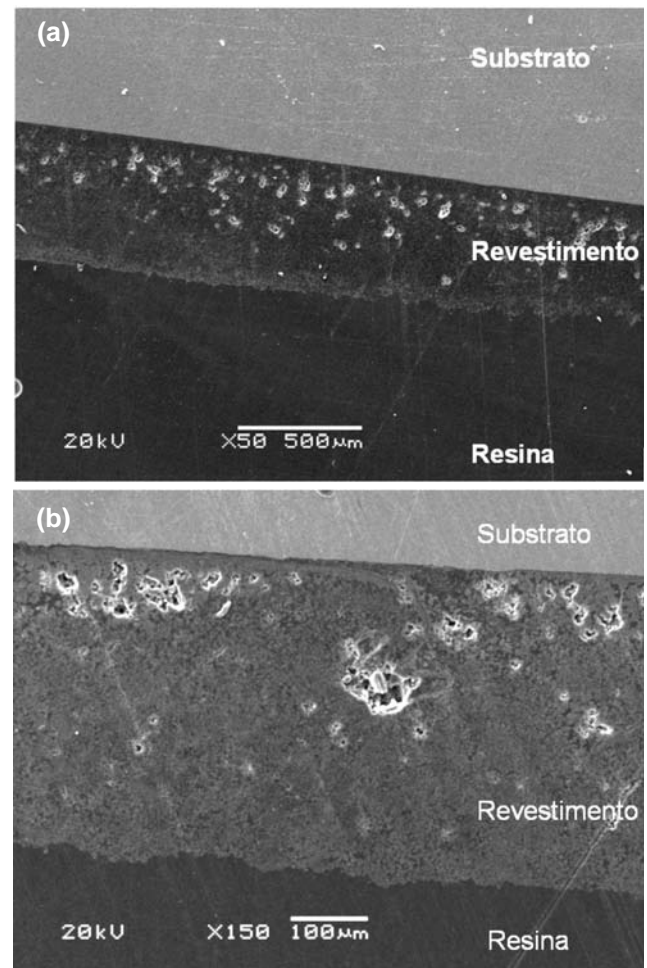


Figura 4: Imagem por MEV da seção transversal de um recobrimento de hidroxiapatita. (a) Aumento: 50X. (b) Aumento: 150X. [Figure 4: SEM image of cross section of hydroxyapatite coating. (a) Magnification: 50X. (b) Magnification: 150X.]

Acredita-se que a existência destes vazios ou macroporos esteja relacionada à coalescência das primeiras partículas depositadas, e que provoca o aparecimento de uma rede conectada. Durante a formação desta rede, ainda existem ca-

nais vazios no interior do recobrimento que com o transcorrer da deposição se tornam mais espessos. Entretanto, alguns macroporos ou vazios podem continuar presentes no interior dos mesmos, conforme apresenta a Fig. 4. Também é possível que a formação destes vazios ou macroporos seja potencializada pela baixa temperatura inicial de deposição, visto que a temperatura inicial de deposição no substrato é aproximadamente 100 °C aumentando progressivamente até atingir a temperatura desejada para as deposições (500 ou 550 °C). De fato, nota-se que estes macroporos ou vazios estão preferencialmente situados próximo ao substrato, o que pode ser um indicativo desta suposição.

#### Composição mineralógica

O difratograma de raios X de um recobrimento obtido com a solução precursora SP1, em que é possível identificar a fase majoritária hidroxiapatita (JCPDS 09-0432) e a fase austenítica relativa à matriz do substrato (JCPDS 33-0397) é mostrado na Fig. 5. As análises por difração de raios X mostraram que os recobrimentos obtidos por esta técnica e parâmetros de deposição foram cristalinos, sem evidência de fases amorfas. Quando o fluxo da solução precursora, tempo e temperatura de deposição são alterados, não ocorreu nenhuma mudança nas fases presentes, somente uma alteração na intensidade relativa dos picos do difratograma foi observada, e provavelmente associada à espessura [9].

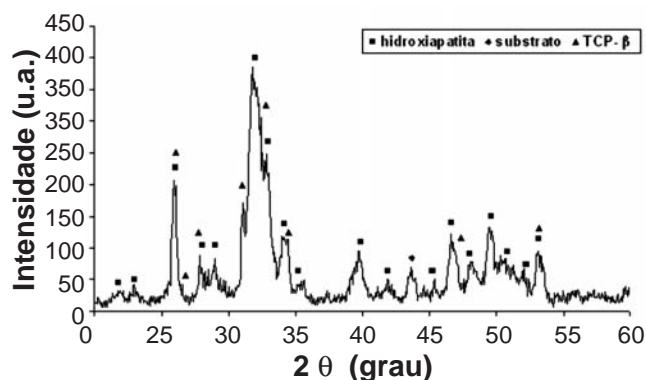
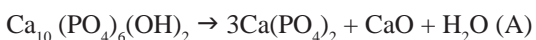


Figura 5: Composição mineralógica do recobrimento depositado com a solução precursora de razão molar 1,66 através da técnica de DQVAC.

[Figure 5: Mineralogical composition of the coating deposited with precursor solution of Ca/P molar ratio of 1.66 with FACVD.]

Observa-se também traços da fase fosfato tricálcico (TCP-β). A formação desta fase não foi associada a nenhum parâmetro de deposição, e provavelmente se deve à alta temperatura na chama que ocasiona a decomposição da hidroxiapatita formada em TCP-β antes de chegar à superfície do substrato, conforme mostra a equação (A).



A existência da fase TCP-β normalmente está associada às altas temperaturas no plasma (5000-20000 °C), que levam a decomposição da hidroxiapatita em temperaturas na faixa de 1200-1450 °C, isto para o caso da utilização da técnica de jateamento por plasma [10].

#### Variação de parâmetros processuais

A espessura dos recobrimentos mostrou-se extremamente dependente dos parâmetros de deposição, onde é possível obter-se baixas espessura (66 μm) até elevadas espessuras (757 μm), conforme apresentado na Fig. 6. Para o caso específico da hidroxiapatita, é possível obter uma ampla faixa de espessuras (entre 0,05 até 2000 μm) de acordo com a técnica de deposição utilizada [11].

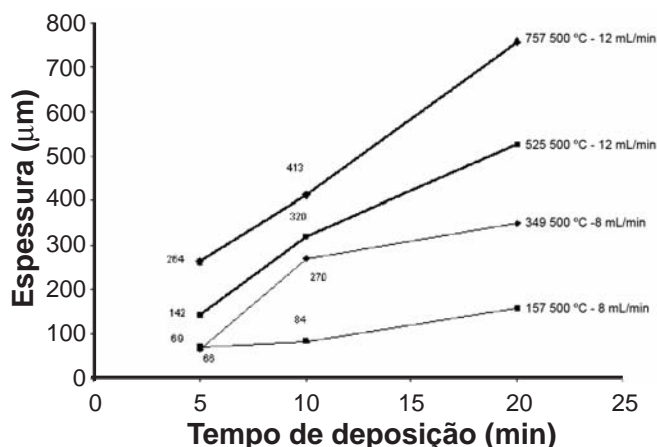


Figura 6: Variação na espessura dos recobrimento de hidroxiapatita em função do tempo de deposição para as temperaturas de 500 e 550 °C, com fluxos da solução precursora de 8 e 12 mL/min.

[Figure 6: Variation in the thickness of the hydroxyapatite coatings as function of deposition time for the temperatures of 500 and 550 °C, with precursor solution flux of 8 and 12 mL/min.]

Como esperado, um aumento do tempo de deposição acarreta em um aumento da espessura dos recobrimentos, independentemente do fluxo da solução precursora utilizado. De modo semelhante, o aumento do valor do fluxo da solução precursora também leva a um aumento da espessura, mantendo os mesmos tempos de deposição e temperatura no substrato. O aumento do tempo de deposição faz com que mais partículas ou espécies reativas estejam disponíveis para reagirem ou serem incorporadas às camadas que já estão depositadas sobre o substrato. Analogamente ao tempo de deposição, o aumento do valor do fluxo da solução precursora também ocasiona um aumento na espessura, pois existem mais espécies reativas na chama, que posteriormente são também incorporadas às camadas depositadas. Também é possível inferir que o aumento da temperatura de deposição no substrato leva a recobrimentos menos espessos, quando os outros parâmetros são mantidos constantes. Do modo semelhante aos recobrimentos cerâmicos obtidos pela técnica de jateamento por plasma, o aumento da temperatura

propicia um maior espalhamento das partículas e lamelas sobre a superfície, seja pela maior energia que estas adquirem na chama, seja pela maior temperatura do substrato, o que acarreta em uma maior densificação. Deve-se considerar também que uma maior temperatura no substrato aumenta a difusão entre as partículas das camadas que já estão depositadas, levando a uma maior densificação dos recobrimentos e conseqüentemente a uma menor espessura [12].

#### Identificação dos grupos funcionais

Por meio da análise com infravermelho por transformada de Fourier (Fig. 7) foi possível identificar os grupos funcionais fosfato e hidroxila, característicos da hidroxiapatita. Estas análises também revelaram a presença do grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), através das bandas de absorção situadas em 875 e 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Novamente, o aparecimento deste grupo não está relacionado a nenhum parâmetro de deposição. Também se observou uma banda de absorção referente à água absorvida. Acredita-se que a presença do grupo carbonato nos recobrimentos de hidroxiapatita possivelmente deve-se ao fato de que as deposições são realizadas em atmosfera aberta, e assim o carbonato seria originado a partir do  $\text{CO}_2$  presente no ambiente das deposições [13], conforme a reação de formação/decomposição do carbonato dada pela equação (B).

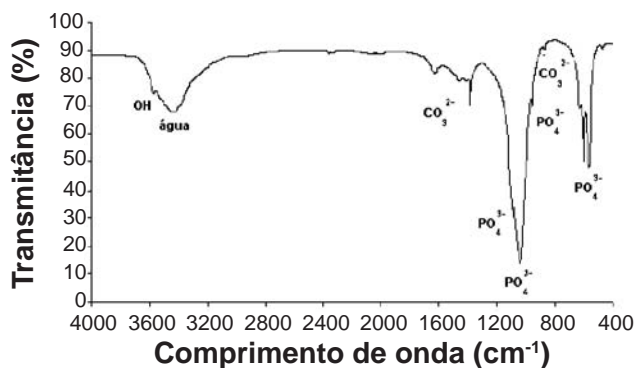


Figura 7: Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do recobrimento de hidroxiapatita identificando os grupos hidroxila, fosfato e carbonato.

[Figure 7: FTIR spectrum of the hydroxyapatite coating identifying hydroxyl, phosphate and carbonate groups.]

A presença de carbonato nos recobrimentos de hidroxiapatita obtidos neste trabalho através da técnica de DQVAC não é um grande revés. É sabido que a hidroxiapatita sintética é o material mais estável e menos solúvel no corpo humano dentre os fosfatos de cálcio. Tais características podem impedir ou diminuir a regeneração do tecido ósseo quando da presença de um implante. Assim, é desejável que o material substituinte dos ossos apresente certa solubilidade que

permita esta regeneração, o que pode ser conseguido com uma hidroxiapatita carbonatada. Estudos recentes *in vivo* mostram que a taxa de dissolução de hidroxiapatita carbonatadas sinterizadas é intermediária entre a hidroxiapatita pura, que apresenta a menor taxa entre eles, e TCP- $\beta$  que possui a maior taxa [14].

#### CONCLUSÕES

É possível a obtenção de recobrimentos de hidroxiapatita cristalinos pela técnica de DQVAC, caracterizados por uma estrutura aberta, formada por micro e macroporos que geram uma rede interconectada. A razão molar de Ca/P na solução precursora preparada leva preferencialmente a obtenção da fase hidroxiapatita nos recobrimentos. A espessura final é determinada pelos parâmetros de deposição, principalmente pelo controle do tempo de deposição e fluxo da solução precursora. Uma temperatura de deposição menor no substrato leva a uma espessura maior.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] A. Ravaglioli, A. Krajewski, Bioceramics - Materials, Properties, Applications, Chapman & Hall, New York, EUA (1992) 117.
  - [2] R. Z. Le Geros, Clinical Mater. **14** (1993) 65-88.
  - [3] L. L. Hench, J. Wilson, An Introduction to Bioceramics, World Scientific, London, England (1999) 347.
  - [4] E. L. Rigo, L. C. Oliveira, L. A. Santos, A. O. Boschi, R. G. Carrodéguas, Rev. Bras. Eng. Biomed. **15** (1999) 21-29.
  - [5] A. T. Hunt, W. B. Carter, J. K. Cochran, J. Appl. Phys. **63** (1993) 266-268.
  - [6] F. P. Rosa, E. Marcantonio, M. A. Pizzaia, M. A. Gabrielli, R. C. C. Lia, L. A. Santos, A. O. Boschi, Rev. Odont. UNESP **27** (1998) 495-508.
  - [7] K. L. Choy, H-K. She, Mater. Sci. Eng. A **281** (2000) 253-258.
  - [8] S. Charojrochkul, K. L. Choy, B. C. H. Steele, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 2515-2526.
  - [9] J. M. Fernández-Pradas, Biomaterials **22** (2001) 2171-2175.
  - [10] M. T. Carayon, J. L. Lacout, J. Solid State Chem. **172** (2003) 339-350.
  - [11] Y. Yang, K. H. Kim, J. O. Ong, Biomaterials **26** (2005) 327-337.
  - [12] A. B. C. Arnt, C. P. Bergmann, Rev. Tecnol. Amb. **9** (2003) 19-35.
  - [13] S. C. G. Leeuwenburgh, J. G. C. Wolke, M. C. Siebers, J. Schoonman, J. A. Jansen, Biomaterials **27** (2006) 3368-3378.
  - [14] C. Shu, W. Yanwei, L. Hong, P. Zhengzheng, Y. Kangde, Ceram. Int. **31** (2005) 135-138.
- (Rec. 07/07/2006, Rev. 17/10/2006, Ac. 07/12/2006)