

## PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE NANOMATERIAIS CARBONOSOS E NANOHIPOXIPATITA PELA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES ELETROLÍTICAS

C. M. R. Rosa<sup>1</sup>, E. Saito<sup>2</sup>, J. P. Barros<sup>2</sup>, F. R. Marciano<sup>1</sup> e A. O. Lobo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Nanotecnologia Biomédica/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, São Paulo, [cintiamrrosa@gmail.com](mailto:cintiamrrosa@gmail.com).

<sup>2</sup>Laboratório Associado de Sensores e Materiais/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

<sup>3</sup>Central analítica/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/Universidade do Vale do Paraíba.

**Resumo** - Combinação de nanomateriais carbonosos e moldes induzidos de nanohidroxiapatita (nHAp) são de grande interesse na medicina ósseo-regenerativa devido ao biomimetismo e propriedades mecânicas. Dentre estes são utilizados os nanotubos de carbono (CNT) e óxido de grafeno (GO). Os CNT e GO foram produzidos pela técnica de deposição química via fase vapor assistida por microondas e térmico, respectivamente. O processo de eletrodeposição foi realizado com uma estação de trabalho eletroquímica fornecendo energia de corrente contínua no potencial -2,0 V-(vs. Ag/AgCl (3M)). O eletrólito constitui por 2,5 mM • Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e 1,5 mM • NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Estudou-se a influência do pH durante esse processo, o mesmo foi ajustado com soluções de NaOH e HCl. A caracterização deu-se por microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difratometria de raios X. Observou-se que em pH elevado há maior cristalização da nHAp.. A morfologia mostrou-se influenciada pela variação do substrato e pH.

**Palavras-chave:** Nanohidroxiapatita; Eletrodeposição; pH; Grafeno e Nanotubo de Carbono.

**Área do Conhecimento:** Nanociência e Nanotecnologia Aplicada

### INTRODUÇÃO

As cerâmicas de fosfato de cálcio, em especial a hidroxiapatita(HAp), tem recebido muita atenção e foram clinicamente aplicadas na ortopedia e odontologia<sup>(1)</sup>. A HAp é o constituinte mineral natural encontrado no osso representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A HAp possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses, daí o grande interesse em sua produção. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da HAp um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos<sup>(2)</sup>.

A fórmula da HAp estequiométrica é Ca<sub>10</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OH)<sub>2</sub>, com razão Ca/P igual a 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos. Porém

composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,50<sup>(2)</sup>.

No entanto, a resistência mecânica da HAp é demasiado pobre para ser utilizado em aplicações de suporte de carga. Muitas técnicas, tais como a pulverização de plasma, feixe de íons de deposição por pulverização, alta velocidade de oxi-combustíveis, pulverização térmica, ablação por laser e eletrodeposição, foram aplicados para preparar revestimentos bioativos de fosfato de cálcio<sup>(1)</sup>. Tendo a eletrodeposição como uma das mais vantajosas, por apresentar alta eficiência da estrutura do revestimento, fácil controle e custo baixo<sup>(3)</sup>.

Os nanotubos de carbono (CNT) possuem excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química resultante da estrutura cilíndrica de grafite. Portanto, o revestimento de nHAp reforçado com CNTs pode ter excelentes propriedades, como alta resistência e excelente bioatividade<sup>(4)</sup>. O uso do óxido de grafeno (GO) para produção de nanocompósitos também é amplamente estudado, pois apresenta características semelhantes as do CNT e pode ser empregado em algumas áreas de biotecnologia como biossensores, imagiologia celular, nanosonda, entrega da droga e assim por diante, devido a sua grande área superficial, a facilidade de funcionalização química, boa biocompatibilidade e bioestabilidade<sup>(5)</sup>. Neste contexto, Lobo e colaboradores, desenvolveu um método de eletrodeposição de nanohidroxiapatita (nHAp) altamente eficaz e rápido utilizando CNT alinhados de múltiplas paredes superhidrofílicos (VAMWCNT-O<sub>2</sub>) crescidos sobre ligas de Ti com grau de pureza biomédica e identificou que o processo é controlado por difusão a partir de um estágio da eletrodeposição<sup>(3)</sup>. No entanto, o processo de eletrodeposição foi estudado somente com um pH próximo de 5, sendo observado cristais de nHAp do tipo placas, estequiométricos e homogêneos sobre a superfície de VAMWCNT-O<sub>2</sub>.

Sabe-se que as condições do substrato influenciam diretamente no processo de eletrodeposição de nHAp, assim como o pH, temperatura e densidade de corrente<sup>(6)</sup>. É relatado na literatura que cristais de nHAp são eletrodepositados em pHs próximos a neutro ou básico, devido a facilitação de disponibilidade de íons OH<sup>-</sup> na superfícies de ligas metálicas e materiais carbonosos<sup>(7)</sup> utilizando pHs entre 5,0 – 8,0.

Posto isto, tem-se como objetivo do estudo apresentado, investigar os possíveis efeitos do pH e substratos no produto da eletrodeposição de nHAp sobre os VAMWCNT-O<sub>2</sub> e GO-O<sub>2</sub> para o desenvolvimento de novos nanobiomateriais à base de nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub> e nHAp/GO-O<sub>2</sub>. Neste conceito, esse trabalho irá apresentar o entendimento do processo de eletrodeposição inicialmente reportado por Lobo et al.<sup>(7)</sup>. Para tal, será analisado a estabilidade do pH 3,0 e 6,6, em temperatura fixa a 70°C, durante 1800 segundos de eletrodeposição.

## METODOLOGIA

### Crescimento de VAMWCNTs utilizando a técnica de deposição química via fase vapor assistida por micro-ondas

Todo o processo de produção dos CNTs alinhados de múltiplas paredes superhidrofóbicos (VAMWCNT) foi realizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Para o crescimento do filme de VAMWCNT utilizou-se um reator de plasma de microondas. Utilizaram-se

ligas de Ti com pureza biomédica como substrato. Como catalisadores metálicos, para conseqüente nucleação dos VAMWCNTs, utilizou-se o depósito de uma camada de 10 nm de Ni obtidas em uma evaporadora de feixe de elétrons (Auto 306 –EB3 Multihearth Electron Beam Source). Os VAMWCNT foram crescidos em duas etapas, denominadas de pré-tratamento e deposição, respectivamente. Na etapa de pré-tratamento, o objetivo foi criar nanoilhas do material catalisador, a partir das quais os CNTs puderam ser nucleados. Antes de iniciar esse processo, foram inseridos 90 sccm de H<sub>2</sub> + 10 sccm de N<sub>2</sub> a uma pressão de 4x10<sup>3</sup> Pa, aquecendo o porta-amostra com uma resistência elétrica até atingir uma temperatura aproximada de 300°C. Na fase de pré-tratamento, com duração de 5 minutos, a potência do gerador de microondas foi mantida em 800 W e a temperatura atingiu cerca de 760°C. Na etapa de deposição, 14 sccm de CH<sub>4</sub> foram adicionados como fonte de carbono por 1 minuto<sup>(3)</sup>.

#### Funcionalização dos VAMWCNTs utilizando plasma de oxigênio

Para obtenção da superhidrofilicidade, ocorreu a funcionalização dos VAMWCNT, utilizando o sistema de plasma de O<sub>2</sub> DC-pulsado, nos parâmetros experimentais desenvolvido por Lobo et al: tempo de tratamento a plasma: 2 minutos, tensão aplicada: -400V e pressão de trabalho: 80 mTorr. Deu-se a nomenclatura das amostras após esta etapa como VAMWCNT-O<sub>2</sub><sup>(3)</sup>.

#### Síntese de GO utilizando a técnica de deposição química via fase vapor assistida por alta temperatura

As amostras de GO foram preparadas em sobre placas de titânio com pureza biomédica de 10 mm x 10 mm x 1 mm. Antes da deposição, os substratos foram imersos na polianilina diluída em N, N-dimetilformamida e, em seguida, secou-se à temperatura ambiente por 2 horas. Feito isso, os substratos foram imersos em solução de nitrato de níquel diluído em acetona e em seguida secou-se novamente à temperatura ambiente. Um sistema de deposição química de vapor por filamento quente (HFCVD) foi utilizado nas amostras. A fonte de carbono era uma mistura de propanona (acetona), cânfora e ácido cítrico. Esta fonte de carbono é transportada para um HFCVD pelo fluxo de gás hidrogênio (15 sccm). A câmara HFCVD é mantida em 10 Torr, com fluxos constantes de 65 sccm de nitrogênio e 20 sccm de oxigênio. Um filamento de tungstênio espiral aquecido a 1500 ° C dissocia os gases e vapores em radicais, depositando filmes finos de GO sobre os substratos de Ti, durante 30 min<sup>(8)</sup>.

#### Funcionalização de GO por grupos polares

A funcionalização das amostras GO, segundo Zanin foi realizada incorporando grupos contendo oxigênio utilizando um reator de plasma de corrente pulsada-direto com uma taxa de fluxo de oxigênio de 1 sccm, com uma pressão de 85 mTorr, -700 V e com uma frequência de 20 kHz. O tempo total de ataque com plasma de oxigênio foi de 120 segundos, este tratamento modifica a superfície hidrofóbica do GO, tornando-o superhidrofílico (GO-O<sub>2</sub>)<sup>(8)</sup>.

#### Produção dos nanocompósitos de nHAp/ VAMWCNT-O<sub>2</sub> e nHAp/GO-O<sub>2</sub>

Para a produção do eletrólito foi utilizado reagentes de alta qualidade (Sigma-Aldrich®), com máxima pureza, tais descritos na tabela 1. Salienta-se que para a preparação do eletrólito utilizou-se a razão Ca/P da nHAp estequiométrica<sup>(3)</sup>. O pH da solução eletrolítica foi em torno de 4,8.

**Tabela 1:** Reagentes do eletrólito da marca SIGMA-ALDRICH®.

Eletrólitos	Concentração (mM)	Volume (mL)
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2,5	50
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	50

O processo de deposição eletroquímica foi realizado em um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB, PGSTAT 128N, HOLANDA), operando em modo Potenciostático. Todos os acessórios para as medidas eletroquímicas deste trabalho foram também adquiridos da empresa METROHM.

Para a eletrodeposição de nHAp, foram utilizado como ânodo ora VAMWCNTs-O<sub>2</sub> (15mmX15mmX1mm) ora GO-O<sub>2</sub> acoplado à um porta-eletrodo (formato de cachimbo), de teflon, com uma área exposta, um círculo com  $2,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ , salienta-se que realizou-se a completa vedação do ânodo para que não influenciasses nas medidas eletroquímicas. O processo foi realizado com uma estação de trabalho eletroquímica fornecendo uma energia de corrente contínua no potencial de -2,0 V, durante 1800 segundos. Utilizou-se como contra-eletrodo um bastão de platina com  $5 \times 10^{-2} \text{ m}$  de comprimento e  $2 \times 10^{-4} \text{ m}$  de diâmetro. O monitoramento do pH foi realizado através do módulo pX1000 acoplado ao AUTOLAB 128N (METHOHM) e para a estabilização do mesmo foi criado um sistema de controle, no qual uma célula secundária liga-se a célula eletrolítica por meio de uma “ponte salina” adaptada ao sistema como segue a Figura 1.



**Figura 1-** Esquema do processo de eletrodeposição de nHAp, a solução eletrolítica usada na deposição, foi também usada para transporte de íons na ponte.

O monitoramento da temperatura foi também realizado através do módulo pX1000 acoplado. Para manter a solução em temperatura constante, utilizou-se um banho termostático (QUIMIS, Modelo Q-218-1). Durante o processo a solução permaneceu, com auxílio de agitador magnético (IKA®), sob agitação contínua de 450rpm, a temperatura 70°C, com pH ora ajustado para 6,6, com solução de NaOH, e ora 3,0, como solução de HCl.

### Caracterização morfológica e estrutural dos nanocompósitos produzidos

Por meio dos dados coletados do Potenciostato/Galvanostato através do programa NOVA 1.8®, fornecido pela empresa AUTOLAB, gerou-se gráficos de corrente x tempo, pH x tempo e temperatura x tempo, o comportamento de tais

fatores ajudam a compreender a evolução do processo durante os 1800s de eletrodeposição.

As análises morfológicas da nHAp eletrodepositada sobre os VAMWCNT-O<sub>2</sub> e GO-O<sub>2</sub> foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV - Zeiss EVO Ma10 acoplado com energia dispersiva de raios X (EDS), Oxford Instruments Inca Penta FET x3) alocado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba (IP&D/UNIVAP). Utilizaram-se como parâmetros: Tensão de 20 kV, distância de trabalho entre 13-15 mm, e ampliações que variam de 1-3 K vezes. As amostras foram metalizadas, recebendo um revestimento de ouro para tornar a superfície condutora. A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de se verificar a morfologia dos cristais depositados.

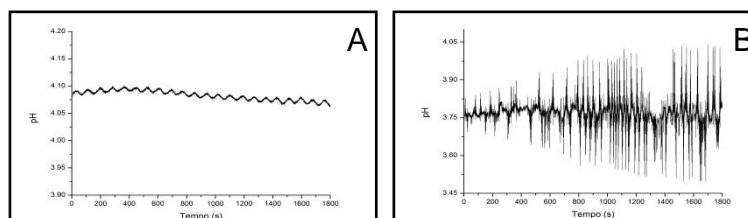
A análise química semiquantitativa dos nanocompósitos de nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub> e nHAp/GO-O<sub>2</sub> foram realizadas no acessório de EDS acoplada. Após a coleta dos espectros de EDS foram calculadas as razões Ca/P. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados prévios de Lobo et al<sup>(3)</sup> e outros.

A identificação das fases presentes foi realizada através de difratometria de raio-x (DRX), utilizando um difratômetro da marca Panalytical e modelo X'Pert Pro. Os parâmetros da análise foram 2 θ entre 5° e 90°, tempo por passo de 10s e passo de 0,02°. A identificação das fases foi conduzida no software Highscore 3.0 da marca Panalytical. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

## RESULTADOS

### Eficiência do sistema de estabilidade do pH

A figura 2 reforça, através dos coletados, a eficiência do sistema criado para estabilidade do pH, que consiste de um veículo contendo solução aquosa num tubo em forma de ponte, a ponte salina permite o fluxo de íons<sup>(9)</sup>, interligando a célula eletrolítica à célula auxiliar, ambas as células foram ajustadas ao mesmo pH onde na primeira (A) o processo ocorre com o auxílio da ponte e a segunda (B) sem o auxílio da ponte para estabilidade do pH. Foram atingidos valores de estabilidade do pH com desvio padrão de  $9 \times 10^{-3}$ . Outra vantagem apresentada pelo sistema auxiliar é o baixo custo de implementação.



**Figura 2-** Gráficos obtidos a partir do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em pH = 3,0, após 1800 segundos. (A) pH por tempo (s), com ponte; (B) pH por tempo (s), sem auxílio da ponte para estabilização do pH.

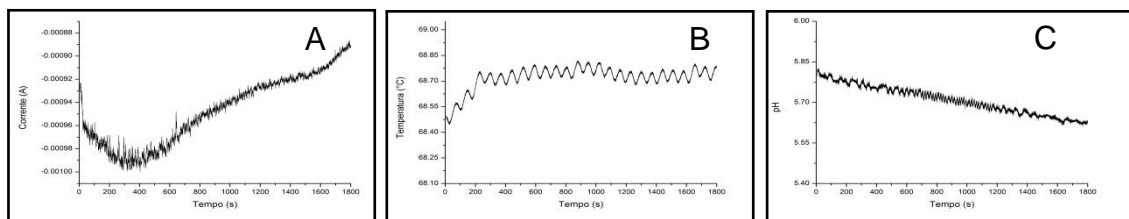
### Nanocompósito nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub>

Na Figura 3 mostram-se os parâmetros coletados do processo de produção do nHAp/VAMWCNTs-O<sub>2</sub>, em solução eletrolítica com pH = 6,6, após 1800 segundos. Na figura 3A percebe-se que o processo de eletrodeposição tem média de evolução

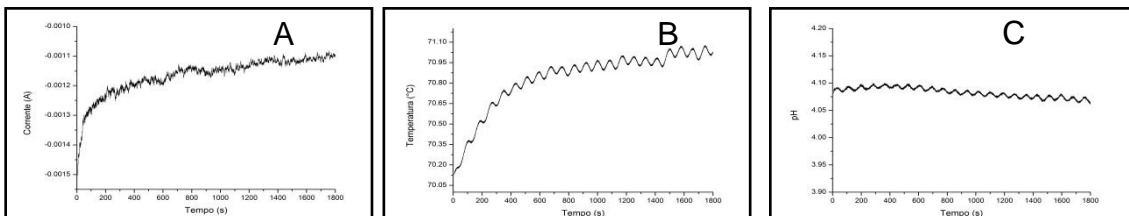
de corrente em torno de  $-0,90 \pm 1,80 \text{ mA}$ , na figura 3B nota-se que a temperatura se manteve constante, apresentando valor de  $68,72 \pm 0,08^\circ\text{C}$ , a figura 3C apresenta o gráfico do pH estabilizado com o auxílio do sistema de baixo custo implantado ao processo.

Na Figura 4 mostram-se os parâmetros coletados do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em solução eletrolítica com pH = 3,0, após 1800 segundos. Na Figura 4A tem-se que o processo de eletrodeposição com média de evolução de corrente em torno de  $-1,16 \pm 5,97 \text{ mA}$ , o gráfico apresentado na Figura 4B mostra temperatura constante, apresentando valor de  $70,84 \pm 0,21^\circ\text{C}$ , as Figuras 4C mostra a eficiência do sistema criado para controle do pH.

Foi utilizado o potenciostato para se controlar da variação de corrente que ocorre no processo de eletrodeposição, fixou-se a tensão de  $-2,0 \text{ V}$  na fonte.



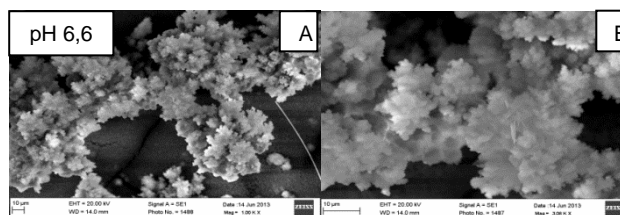
**Figura 3-** Gráficos obtidos a partir do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em pH = 6,6, após 1800 segundos. (A) Evolução de corrente (A) por tempo (s); (B) Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) por tempo (s); (C) pH por tempo (s), com ponte.



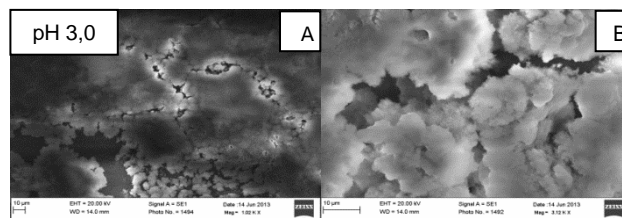
**Figura 4-** Gráficos obtidos a partir do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em pH = 3,0, após 1800 segundos. (A) Evolução de corrente (A) por tempo (s); (B) Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) por tempo (s); (C) pH por tempo (s), com ponte.

Cristais de nHAp foram eletrodepositados após 1800 segundos em solução eletrolítica com pH = 6,6 (Figura 5). Pode-se observar a formação de dois diferentes tipos de nanocristais do tipo acicular (agulha) e placa. Detalhes dos núcleos são observados com maior aumento na figura 5B.

Em pH = 3,0 (Figura 6) pode-se observar a formação de nanocristais do tipo bastão. Nestas condições o depositado se mostrou mais denso, núcleos são observados com maior aumento na figura 6B.



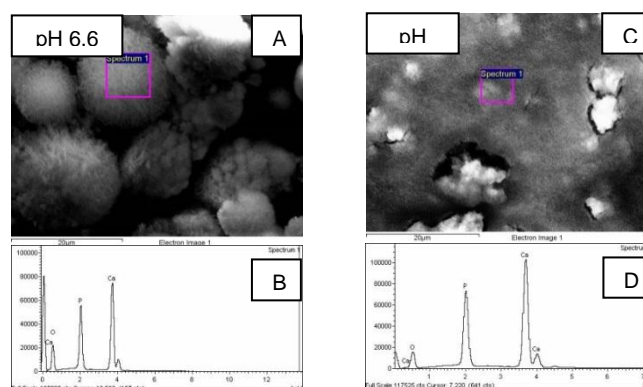
**Figura 5-** Micrografia da nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em pH = 6,6, após 1800 segundos. Os nanocristais do tipo acicular podem ser observados com aumentos (A) de 1 k X e (B) de 3 k X.



**Figura 6-** Micrografia da nHAp sobre os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> em pH = 3,0, após 1800 segundos. Os nanocristais do tipo bastão podem ser observados com aumentos (A) de 1 k X e (B) de 3 k X.

Com a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDS), obteve-se o espectro dos nanocompósitos de nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub> (Figura 7) produzido em meio com pH 6,6 e pH 3,0 respectivamente. Na Figura 7A a imagem da região analisada, indicada pelo retângulo; em 7B segue a evidência da presença de Ca, P, O, elementos constituintes da nHAp. Na Figura 7C a imagem da região analisada, indicada pelo retângulo; em 7D segue a evidência da presença dos elementos da nHAp.

No resultado de EDS obtido da eletrodeposição de nHAp em VAMWCNT-O<sub>2</sub> mostrado na Figura 7, a razão Ca/P média de cinco pontos foi de  $1,66 \pm 0,04$  Ca/P para meio eletrolítico com pH 6,6 e a razão Ca/P média de cinco pontos foi de  $1,66 \pm 0,06$  Ca/P para meio eletrolítico com pH 3,0.

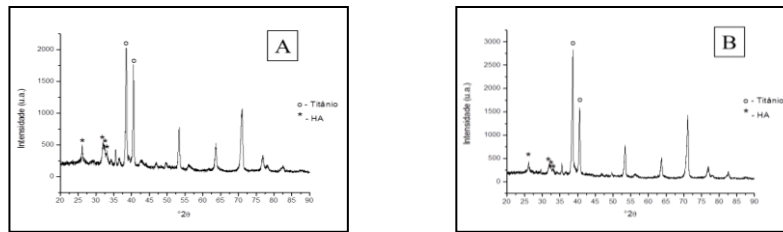


**Figura 7-** Análise de EDS dos nanocompósitos de nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub>. (A,C) Detalhe da região analisada; (B,D) Descrição dos elementos químicos. (A,B) amostras produzidas em meio eletrolítico com pH 6,6 e (C,D) pH 3,0.

A caracterização por DRX é um método não destrutivo, utilizado para identificar as fases presentes no cristal. A Figura 8 mostra o DRX dos nanocompósitos de nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub> produzidos em meio com pH 6,6 (Figura 8A) e 3,0 (Figura 8B), respectivamente.

Comparando os nanocompósitos produzidos em meio praticamente neutro (8A) e em meio ácido (8B) não há somente as fases designadas por nHAp, encontra-se também os plano característicos do Ti, que por sua vez trata-se do substrato utilizado.

O principal difração picos de nHAp aparecem em valores de  $2\theta$  de  $25,9^\circ$  para reflexão (002), de  $31,9^\circ$  (triplete) para reflexões (211), (112) e (300) (LOBO, 2011). Porém em pH ácido (Figura 8B) os picos referentes ao triplete tem menor intensidade que os picos do triplete do nanocomposito produzido em pH 6,6.



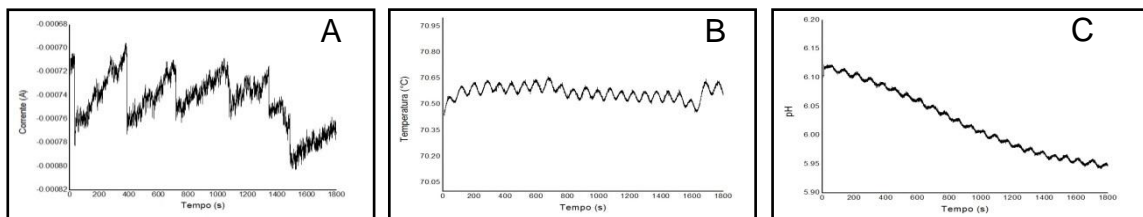
**Figura 8-** Difratograma dos nanocompósitos nHAp/VAMWCNT-O<sub>2</sub>; (A) pH 6,6 e (B) pH 3,0.

### Nanocompósito nHAp/GO-O<sub>2</sub>

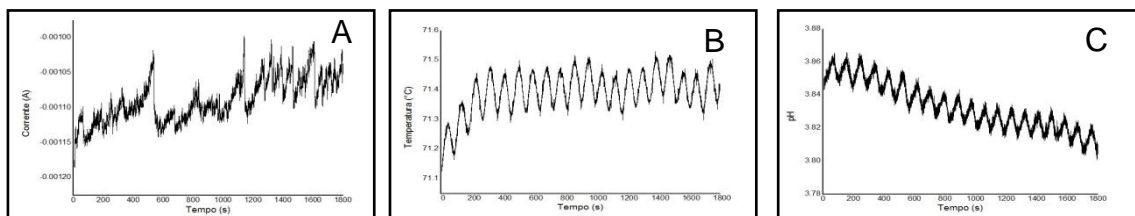
Na Figura 9 mostram-se os parâmetros coletados do processo de produção do nHAp/GO-O<sub>2</sub>, em solução eletrolítica com pH = 6,6, após 1800 segundos. Percebe-se que o processo de eletrodeposição tem média de evolução de corrente  $-0,73 \pm 1,98$  mA, nota-se que a temperatura se manteve constante (9B), apresentando valor de  $70,62 \pm 0,06$  °C, o gráfico do pH estabilizado com o auxílio do sistema de baixo custo implantado ao processo.

Na Figura 10 mostram-se os parâmetros coletados do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os GO-O<sub>2</sub> em solução eletrolítica com pH = 3,0, após 1800 segundos. Na Figura 10A tem-se que o processo de eletrodeposição com média de evolução de corrente em torno de  $-1,13 \pm 4,97$  mA, o gráfico apresentado na Figura 10B mostra temperatura constante, apresentando valor de  $71,46 \pm 0,21$  °C, as Figuras 10C mostra a eficiência do sistema criado para controle do pH.

Foi utilizado o potenciostato para se controlar da variação de corrente que ocorre no processo de eletrodeposição, fixou-se a tensão de -2,0V na fonte.



**Figura 9-** Gráficos obtidos a partir do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os GO-O<sub>2</sub> em pH = 6,6, após 1800 segundos. (A) Evolução de corrente (A) por tempo (s); (B) Temperatura (°C) por tempo (s); (C) pH por tempo (s), com ponte.

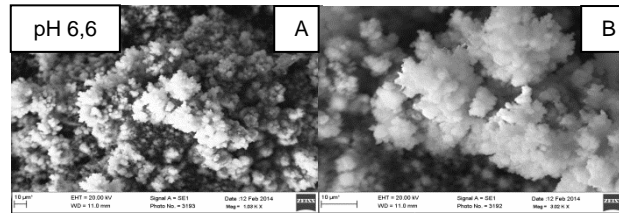


**Figura 10-** Gráficos obtidos a partir do processo de eletrodeposição de nHAp sobre os GO-O<sub>2</sub> em pH = 3,0, após 1800 segundos. (A) Evolução de corrente (A) por tempo (s); (B) Temperatura (°C) por tempo (s); (C) pH por tempo (s), com ponte.

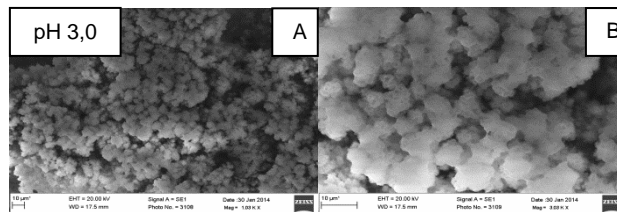
Cristais de nHAp foram eletrodepositados após 1800 segundos em solução eletrolítica com pH = 6,6 (Figura 11). Pode-se observar a formação de um misto de nanocristais do tipo acicular (agulha). Em pH = 3,0 (Figura 12). Pode-se observar a



formação de nanocristais do tipo bastão. Nestas condições o depositado se mostrou mais denso.



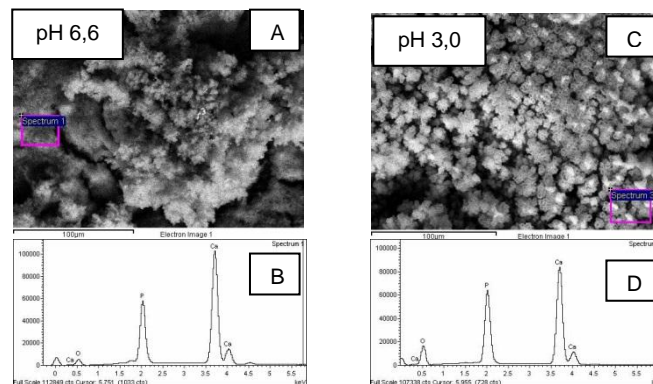
**Figura 11-** Micrografia da nHAp sobre os GO-O<sub>2</sub> em pH = 6,6, após 1800 segundos. Os nanocristais do tipo acicular podem ser observados com aumentos (A) de 1 k X e (B) de 3 k X.



**Figura 12-** Micrografia da nHAp sobre os GO-O<sub>2</sub> em pH = 3,0, após 1800 segundos. Os nanocristais do tipo bastão podem ser observados com aumentos (A) de 1 k X e (B) de 3 k X.

Com a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDS), obteve-se o espectro dos nanocompósitos de nHAp/GO-O<sub>2</sub> (Figura 13) produzido em meio com pH 6,6 e pH 3,0 respectivamente. Na Figura 13A a imagem da região analisada, indicada pelo retângulo; em 13B segue a evidência da presença de Ca, P, O, elementos constituintes da nHAp. Na Figura 13C a imagem da região analisada, indicada pelo retângulo; em 13D segue a evidência da presença dos elementos da nHAp.

No resultado de EDS obtido da eletrodeposição de nHAp em GO-O<sub>2</sub> mostrado na Figura 13, a razão Ca/P média de cinco pontos (1,58, 1,68, 1,56, 1,75, 1,56) foi de  $1,63 \pm 0,08$  Ca/P para meio eletrolítico com pH 6,6 e a razão Ca/P média de cinco pontos (1,58, 1,56, 1,58, 1,67, 1,55) foi de  $1,59 \pm 0,04$  Ca/P para meio eletrolítico com pH 3,0.



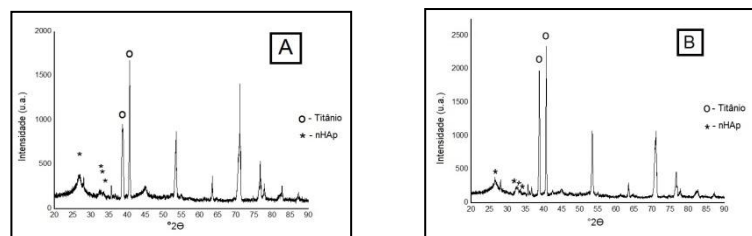
**Figura 13-** Análise de EDS dos nanocompósitos de nHAp/GO-O<sub>2</sub>. (A,C) Detalhe da região analisada; (B,D) Descrição dos elementos químicos. (A,B) amostras produzidas em meio eletrolítico com pH 6,6 e (C,D) pH 3,0.

A caracterização por DRX é um método não destrutivo, utilizado para identificar as fases presentes no cristal. A figura 14 mostra o DRX dos nanocompósitos de

nHAp/GO-O<sub>2</sub> produzidos em meio com pH 6,6 (Figura 14A) e 3,0 (Figura 14B), respectivamente.

Comparando os nanocompósitos produzidos em meio praticamente neutro (14A) e em meio ácido (14B) não há somente as fases designadas por nHAp, encontra-se também os plano característicos do Ti, que por sua vez trata-se do substrato utilizado.

O principais picos na nHAp aparecem em valores de 2 $\Theta$  de 25,9° para reflexão (002), tal plano pertence apenas a Hap, sendo ele a prova de que o cristal depositado é HAp, a reflexão à 31,9° (tripletto) pertencem aos planos (211), (112) e (300)<sup>(3)</sup>. Porém em pH ácido (figura 8B) os picos referentes ao tripletto tem menor intensidade que os picos do tripletto do nanocomposito produzido em pH 6,6.



**Figura 14-** Difratoograma dos nanocompósitos nHAp/GO-O<sub>2</sub>; (A) pH 6,6 e (B) pH 3,0.

## DISCUSSÃO

De acordo com os testes realizados pode-se verificar que há influência do pH na eletrodeposição, quanto maior o pH maior será o aproveitamento na produção de nHAp. Segundo Zhao e colaboradores, que conduziu a eletrodeposição de HAp sobre ligas de Ti, utilizando pH ácido, os picos de difração, pela técnica de DRX, do substrato de Ti são observados, mas os picos de HAp não são óbvios<sup>(1)</sup>. No entanto, este trabalho mostra que é possível obter nHAp em pH 3,0, conforme caracterização por EDS (Figura 7 e 13) e DRX (Figura 8 e 14), em ambos os substratos estudados neste trabalho.

Segundo Djosica e colaboradores, revestimento de HAp sobre Ti, com o menor cristalito tamanho do domínio de 15,6nm e a maior porosidade foi obtido em elevada densidade de corrente de 9mA/cm<sup>2</sup>, dado que o crescimento dos cristalitos é suprimida pela reação a evolução do hidrogênio<sup>(10)</sup>. Isso explica as características morfológicas encontradas nos nanocristais de nHAp produzida em meio ácido, pois a dissociação de H<sup>+</sup> será maior. Portanto a morfologia está associada ao comportamento da corrente que está relacionado ao pH.

A presença de nHAp estequiométrica (Figura 8 e 14) ocorreu em ambos os meio eletrolíticos. Segundo Eliaz et al. revestimentos depositados sobre CPTi a pH 4,2 são mais densos e revelaram traços de fosfato octacálcico e, possivelmente, de hidrogeno fosfato de cálcio<sup>(6)</sup>. E segundo Zhao et al. o revestimento é fino e que a cristalinidade da nHAp é mais elevada e o conteúdo (massa) do revestimento aumenta em valor de pH relativamente alto<sup>(1)</sup>. Contudo, este trabalho comprova que ocorre a eletrodeposição de nHAp em meio ácido e próximo do neutro. Salienta-se que foram produzidos nanocristais de nHAp com composições estequiométricas em ambas as condições dos eletrólitos, haja visto os valores de razão Ca/P coletado pela análise de EDS (Figuras 7 e 13). Os resultados de DRX também identificaram a fase da nHAp, utilizando a ficha cristalográfica 00-09-0432, tal ficha é usada por Zang<sup>(12)</sup> e Zanin<sup>(8)</sup> para a identificação dos planos cristalográficos da hidroxiapatita

estequiométrica. Com relação à morfologia, os nanocristais foram produzidos em grande quantidade em ambas as condições eletrolíticas, no entanto, notou-se que o pH influencia no tipo de nanocristal formado (Figuras 5, 6, 11 e 12), porém o substrato, caso tenha a mesma matriz, não interfere na morfologia do cristal, é possível provar isso comparando-se cristais depositados sobre ligas metálicas, trabalho desenvolvido por Noam<sup>(13)</sup> e colaborador, que obteve cristais do tipo placa em pH próximo de neutro, já, com base no uso de substratos carbonosos, a morfologia dos cristais não se apresenta como placa e sim do tipo agulha, mas se comparar entre os pHs a morfologia muda, tal fato foi apresentado neste trabalho e pode ser reforçado pelo trabalho desenvolvido por Zanin<sup>(8)</sup> que usa o GO-O2 como substrato, porém em pH inicial igual a 4,7, obtém como produto da deposição cristais do tipo globular.

Sabe-se que em um processo de eletrodeposição de nHAp sobre substratos bidimensionais ocorre a formação de cristais tipo agulhas (needle-like)<sup>(11)</sup>, e quando se utiliza os VAMWCNTs-O<sub>2</sub> ocorre a formação de placas<sup>(3)</sup> em processos sem controle de pH. Os resultados deste trabalho mostram que é possível manipular o tipo de nanocristal através do controle do pH, pois mesmo sobre tridimensionais foi produzido nanocristais do tipo agulha (acicular) em meio próximo de neutro.

## CONCLUSÃO

Identificou-se que os nanomateriais carbonosos podem ser utilizados para a eletrodeposição de nanocristais de HAp de forma homogênea, estequiométrica e com a possibilidade de manipular o tipo de cristal a ser produzido, através da alteração do pH, todavia o processo é beneficiado em meio com valores de pH mais elevado. No entanto, pela primeira vez demonstrou-se a obtenção de nHAp sobre nanomateriais carbonosos em pH ácido. Verificou-se também que o sistema desenvolvido para o a estabilidade do pH é eficiente. Como trabalhos futuros, serão estudados o processo de eletrodeposição de nHAp com o controle do pH durante o processo em temperaturas acima de 80°C, utilização da análise quantitativa por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES) para a obtenção da razão Ca/P precisa e aprofundar no estudo da cinética química desta reação, para que seja possível a melhora de eficiência e qualidade no processo de eletrodeposição de nHAp.

## AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro (2013/09684-0, 2011/20345-7, 2011/17877-7).

## REFERÊNCIAS

- (1) ZHAO Zhong-wei; Zhang Gang; Li Hong-gui. Preparation of calcium phosphate coating on pure titanium substrate by electrodeposition method. J. Cent. South Univ. Technol. v. 11 (2004) p.148-151.
- (2) A. C. F. M. COSTA; M. G. Lima; L. H. M. A. Lima; V. V. Cordeiro; K. M. S. Viana; C. V. Souza; H. L. Lira. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3 (2009) p. 29-38.
- (3) LOBO A.O., Obtenção de super-hidrofilicidade em nanotubos de carbono alinhados e sua aplicação como nanobiomaterial. Tese de Doutorado, 2011.

- (4) CHEN Y, Gan C, Zhang T, Yu G. Laser-surface-alloyed carbon nanotubes reinforced hydroxyapatite composite coatings. *Appl. Phys. Lett.*, V. 86, 251905, 2005.
- (5) Ming LI, Qian Liu, Zhaojun Jia, Xuchen Xu, Yan Cheng, Yufeng Zheng, Tingfei Xi, Shicheng Wei. Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications. *CARBON* 67 (2014)185–197.
- (6) Noam ELIAZ; T. M. Sridhar. Electrocrystallization of Hydroxyapatite and Its Dependence on Solution Conditions. *Crystal Growth & Design*, v. 8, No. 11, 2008.
- (7) A. O. LOBO, M. A. F. Corat, S. C. Ramos, J. T Matsushima, A. E. C. Granato, C. Pacheco-Soares, E. J. Corat. Fast Preparation of Hydroxyapatite/Superhydrophilic Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Bioactive Application. *American Chemical Society* – p. 18308-18314, 2010.
- (8) Hudson ZANIN, E. Saito, F. R. Marciano, H. J. Ceragioli, A. E. C. Granato, M. Porcionatto and A. O. Lobo. Fast preparation of nano-hydroxyapatite/ superhydrophilic reduced graphene oxide composites for bioactive applications. *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1,4947.
- (9) Rodolfo de Freitas Valle DRESCH. Método de análise do estado de carga restante de baterias de celular. Projeto de Diplomação, UFRGS, 2010.
- (10) M.S. DJOSICA, V. Panich, J. Stojanovica, M. Mitricc, V.B. Miskovic-Stankovicd, The effect of applied current density on the surface morphology of deposited calcium phosphate coatings on titanium, *Physicochem. Eng. Aspects* 400 (2012) 36– 43.
- (11) LOBO\* A. O., Otubo J., Matsushima J. T. E Corat E. J., Rapid obtaining of nano-hydroxyapatite bioactive films on NiTi shape memory alloy by electrodeposition process. *Journal of materials engineering and performance*, v.20, p.793-797, 2011.
- (12) ZHANG Yuan-yuan, TAO Jie, PANG Ying-chun, WANG Wei, WANG Tao. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16 (2006) p. 633-637.
- (13) Noam Eliaz, Moshe Eliyahu. Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy. October 2006 in *Wiley InterScience*, p. 621-634.

## PRODUCTION OF NANOHYDROXYAPATITE AND CARBONOUS NANOMATERIALS BASED NANOCOMPOSITES THROUGH ELECTRODEPOSITION IN DIFFERENT ELECTROLYTIC CONDITIONS

**Abstract** – *The combination of carbonous nanomaterials and induced molds of nanohydroxyapatite (nHAP) are vastly interesting to bone-tissue regenerative medicine due to the biomimetism and mechanical properties. Within these, carbon nanotubes (CNT), and graphene oxide (GO) are used. CNT and GO were produced through microwave assisted and thermal vapor chemical deposition, respectively. The process of electrodeposition was performed with an electrochemical workstation providing the potential of -2.0V (vs. Ag/AgCl (3M)) of direct current (DC). The electrolyte consists of 2.5 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and 1.5 mM • NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. We studied the influence of pH during this process, it being adjusted with NaOH and HCl solutions. Characterization was performed through scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray, and X-ray diffraction. We observed that with elevated pH there is higher crystallization of nHAp, the morphology is influenced by the variation of the substrate and pH.*

**Key-words:** Nanohydroxyapatite; Electrodeposition, pH, Graphene Oxide and Carbon Nanotube.