

Análise termodinâmica da fluoretação da hidroxiapatita no sistema Ca-P-F-H₂O a 37°C

Ivan Napoleão Bastos¹
Mônica Calixto de Andrade²
Romeu Ricardo da Silva³
Glória de Almeida Soares⁴
Tsuneharu Ogasawara⁴

Foram construídos diagramas de equilíbrio do sistema Ca-P-F-H₂O nas temperaturas de 25 e 37°C que permitem compreender como ocorre a fluoretação dos dentes sob o ponto de vista termodinâmico. A análise realizada mostra claramente que ocorre uma mudança da apatita formada, de hidroxiapatita para fluorapatita. Além disto, esta fluorapatita possui maior estabilidade química, em meios levemente ácidos, que a hidroxiapatita original. Deste modo justifica-se teoricamente a proteção conferida pelo flúor aplicado em águas potáveis e em tratamento profilático contra cáries.

PALAVRAS-CHAVE: FLUORETAÇÃO;
FLUORAPATITA;
ANÁLISE TERMODINÂMICA.

1 INTRODUÇÃO

O osso e os dentes são compostos de uma matriz orgânica rígida fortalecida pelo depósito de sais de cálcio. O osso compacto médio contém, em peso, cerca de 30% de matriz orgânica e 70% de sais. Todavia, este osso recém-formado pode conter uma fração consideravelmente maior de matriz em relação aos sais precipitados. Os sais cristalinos depositados na matriz orgânica do osso são compostos principalmente de cálcio e fósforo, cuja fórmula para o principal sal cristalino conhecido como hidroxiapatita (HAP) é Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

Na formação do corpo humano, os sais de cálcio a serem depositados não são inicialmente cristais de HAP, mas compostos amorfos, consistindo numa provável mistura de sais, tais como CaHPO₄.2H₂O e Ca₃(PO₄)₂.3H₂O, dentre outros. Através de processos de substituição e adição de átomos, ou de reabsorção e reprecipitação, estes

sais são convertidos em cristais de HAP no decorrer de um período de semanas ou meses. Contudo, até 20-30% podem manter-se permanentemente na forma amorfa. Esta característica é importante, uma vez que estes sais podem ser rapidamente reabsorvidos quando houver necessidade de cálcio adicional no líquido extracelular.

De fato, a análise experimental por difração de raios-x e por espectroscopia na faixa do infravermelho da parte mineral do osso, mostra que este é composto de fosfatos de cálcio amorfos, de uma fase pouco cristalizada de apatita e de vários outros fosfatos de cálcio mais solúveis na superfície (LEGEROS, 1991). Esta apatita é semelhante à hidroxiapatita, entretanto a quantidade relativa de fosfatos amorfos e de apatita depende da idade do indivíduo. Os fosfatos de cálcio mais solúveis regularizam a quantidade de cálcio e fósforo do soro fisiológico, constituindo um importante mecanismo de equilíbrio eletrolítico do corpo humano. Atualmente vários métodos têm sido investigados para produzir apatitas para recobrir implantes ortopédicos e dentários, com o objetivo de acelerar a osteointegração, minimizando o sofrimento de pacientes e os custos envolvidos (ANDRADE et

¹Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor do CEFET-MG, Campus III, Rua José Peres, 558 Leopoldina, MG 36880-000, bastos@cefetleo.com.br

²Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenheira do Instituto Politécnico, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, C.P. 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, mandrade@iprj.uerj.br

³Aluno de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro Caixa Postal 68505 Ilha do Fundão Rio de Janeiro RJ 21945-970, romeu@metalmat.ufrj.br

⁴Doutores em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professores do PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro Caixa Postal 68505 Ilha do Fundão Rio de Janeiro RJ 21945-970, gloria@metalmat.ufrj.br e ogasawat@metalmat.ufrj.br

al. 2000 e PRADO DA SILVA et al., 2001).

As apatitas têm estrutura cristalina hexagonal, mas podem também se cristalizar como monoclinica (pseudo hexagonal) se estiverem livres de vacância. Os parâmetros da célula unitária são os seguintes: $a = 9,880 \text{ \AA}$ e $c = 6,418 \text{ \AA}$ (FIG. 1). A hidroxiapatita consiste num esqueleto do grupo PO_4^{3-} que forma tetraedros com 2 átomos de oxigênio no plano basal e os dois outros alinhados como eixo c. Os tetraedros do grupo PO_4^{3-} estão de tal forma arranjados que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal:

- um canal com diâmetro de aproximadamente 2 \AA tem paredes formadas por átomos de oxigênio e ocupado pelo íon cálcio Ca (I). Estes íons estão localizados na posição relativa 0 e $1/2$ do parâmetro cristalino;
- um canal com diâmetro de $3 \text{ a } 3,5 \text{ \AA}$, cujas paredes são constituídas por átomos de oxigênio ou íons Ca (II) e estão localizados a $1/4$ e $3/4$ do parâmetro cristalino.

Vários íons podem ainda se acomodar no interior destes canais, tais como F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} e CO_3^{2-} . É justamente dentro destes canais que surge a diferença entre a hidroxiapatita hexagonal e a monoclinica, sendo que a principal diferença se deve à localização do grupo hidroxila. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições possíveis. Na estrutura monoclinica, o grupo hidroxila ocupa posições alinhadas com o eixo b. A substituição dos íons pode ser esquematizada de tal forma que:

- os íons catiônicos ou vacâncias podem ocupar as posições do Ca;
- os íons aniônicos OH^- , Cl^- , Br^- e alguns bivalentes O^{2-} , O_2^{2-} , S^{2-} e CO_3^{2-} podem ocupar um lugar no centro dos triângulos formados pelo Ca (II) ou pelo oxigênio.

Disto tudo, depreende-se que existe uma correlação entre as apatitas e a saúde humana. Especificamente para o caso dos dentes, sua integridade química e estrutural pode ser muito danificada pela ocorrência de cáries, cujo mecanismo de degradação tem forte relação com o tipo de apatita presente.

A aplicação do flúor por via oral objetiva evitar a ocorrência de cáries dentárias, sendo por isto uma prática bastante difundida na odontologia. O mecanismo de proteção é baseado na substituição do íon hidroxila pelo fluoreto no cristal de hidroxiapatita. Esta mudança provoca uma contração no eixo-a e manutenção do espaçamento da rede no eixo-c, de modo que o cristal resultante tem uma maior cristalinidade que a hidroxiapatita precedente. Além disto, o aspecto mais relevante é a sua maior estabilidade química, que assegura maior resistência à dissolução no meio de saliva, protegendo o dente do ataque por cárie. Neste trabalho, são demonstradas as fases termodinâmicas presentes em função do pH local.

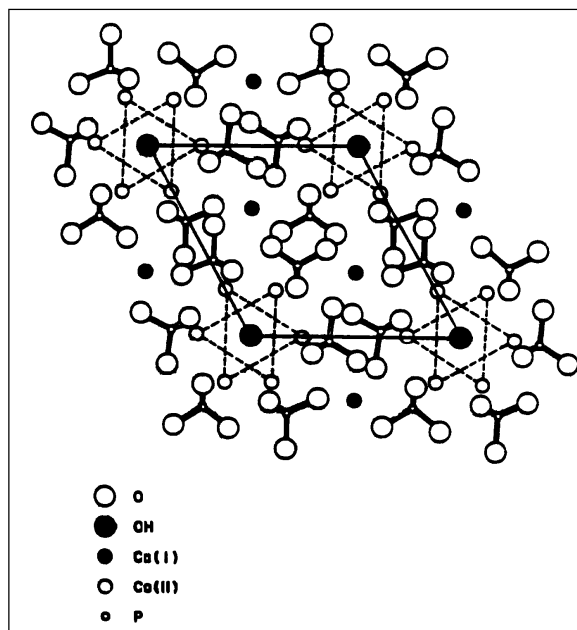


FIGURA 1 - Estrutura hexagonal da hidroxiapatita, apresentando projeção dos grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ no plano basal, com parâmetros unitários $a = 9,880 \text{ \AA}$ e $c = 6,418 \text{ \AA}$.

FONTE - YOUNG, 1975.

2 METODOLOGIA

Os dados termodinâmicos necessários à construção dos diagramas de equilíbrio foram encontrados na Base de Dados do Programa HSC Chemistry for Windows 4.0 em sua versão licenciada para o Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-PEMM (Instituto Alberto Luiz de Coimbra de Pós-Graduação - COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, tendo como fontes originais os Manuais NBS (WAGMAN, 1971 e 1968). A partir deste programa aplicativo foram obtidos diagramas Eh-pH para determinadas atividades correspondentes aos elementos Ca, P e F em solução aquosa, e a seguir construídos os diagramas de solubilidade dos pares coordenados pi-pH (onde $\text{pi} = -\log_{10} a_i$, com $i = \text{Ca}$ ou F), para as temperaturas de 25°C e, principalmente a 37°C , que é a do corpo humano.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente tem-se a superfície dos dentes recoberta com hidroxiapatita, cuja estequiometria é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esta espécie ocorre para um meio aquoso contendo Ca-P- H_2O , mesmo na ausência de proteínas típicas do corpo humano. Pela figura 2, pode-se observar que sua ocorrência surge na região mais concentrada das espécies iônicas em solução e em meios mais alcalinos. Este diagrama construído nas condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm) possui os dados termodinâmicos de maior confiabilidade. A comprovação experimental da presença desta fase nos ossos e dentes é bastante difundida na literatura (YOUNG, 1975) e sua previsão é aqui confirmada termodinamicamente para 25 e 37°C.

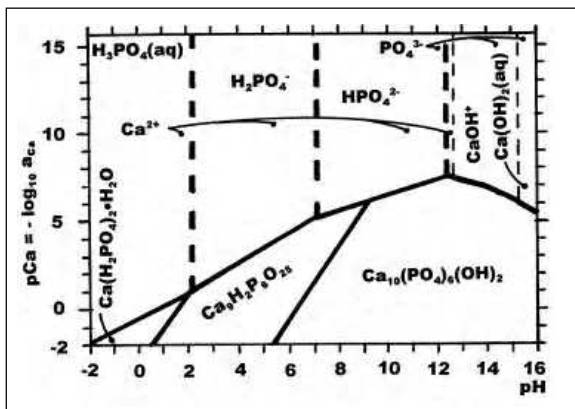


FIGURA 2 - Diagrama de estabilidade do sistema Ca-P- H_2O da hidroxiapatita a 37°C.
FONTE - OGASAWARA et al., 2001.

Ao considerar um sistema mais amplo em que o flúor também esteja presente, a extensão da fluorapatita depende das atividades de Ca, P e F em meio a 37°C, semelhante à temperatura do corpo humano. À 25°C, FIG.3, nota-se que não há uma diferença muito grande da estabilidade das espécies presentes quando comparado com a temperatura corporal.

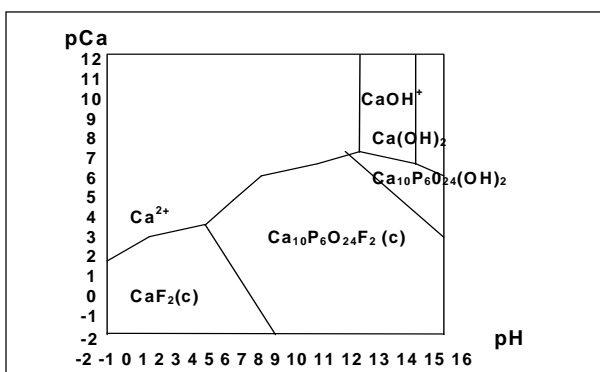


FIGURA 3 - Diagrama pCa - pH do sistema Ca-P-F- H_2O a 25°C para $a_p = 0,6$, $a_{Ca} = 0,2$ e $a_F = 0,2$.
FONTE - BASTOS et al., 2001.

A presença do flúor em solução aquosa desloca a hidroxiapatita, e a fluorapatita predomina em atividades de F muito altas, o que pode ser verificado comparando-se as FIG. 3 e 4 na faixa central e inferior. Na região alcalina, a estabilidade aumenta com a elevação das atividades de Ca e P. O fluoreto de cálcio, CaF_2 , só predomina sob regime ácido e apresenta pouco interesse do ponto de vista odontológico, pois esta acidez não é típica do corpo humano.

A deposição de fluorapatita na superfície do dente é devida à aplicação por via oral de flúor, que resulta numa menor solubilidade que a hidroxiapatita pura. Assim, o conhecido retardo da dissolução dentária pela ação de bactérias acidogênicas pode ser entendido por este aumento da estabilidade termodinâmica. Caso ocorra uma mistura sólida entre a hidroxiapatita com fluorapatita, pode ser esperado que, na média, haja uma melhora das características protetoras destas apatitas mistas, conforme sugerem NARASARAJU e PHEBE, 1996.

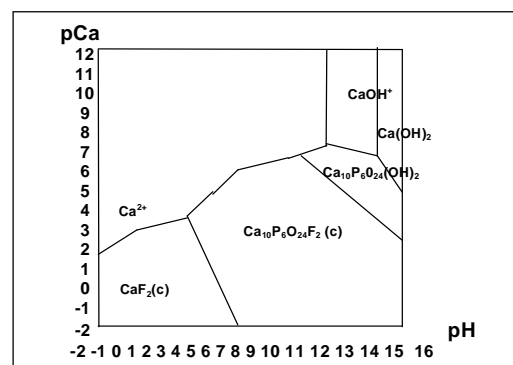


FIGURA 4 - Diagrama pCa - pH do sistema Ca-P-F- H_2O a 37°C para $a_p = 0,6$, $a_{Ca} = 0,2$ e $a_F = 0,2$.
FONTE - BASTOS et al., 2001.

Para condições de maior diluição, percebe-se que a fluorapatita tem sua predominância paulatinamente restringida, como mostram as figuras 5 e 6, respectivamente para atividade do cálcio a 10^{-4} molal e a 10^{-7} molal. A 10^{-7} molal, a fluorapatita só é prevista de surgir entre pH 8 e 14 e para atividades do flúor entre 8 e 1.

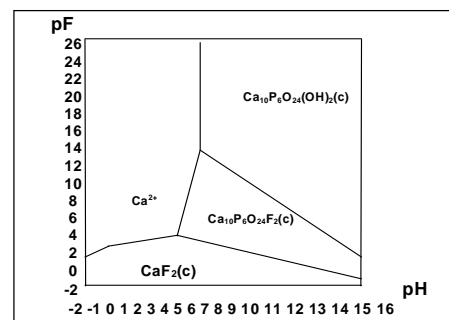


FIGURA 5 - Diagrama pF - pH do sistema Ca-P-F- H_2O a 37°C para $a_{Ca} = 10^{-4}$ molal e $a_p = 0,6 \cdot 10^{-4}$ molal.
FONTE - BASTOS et al., 2001

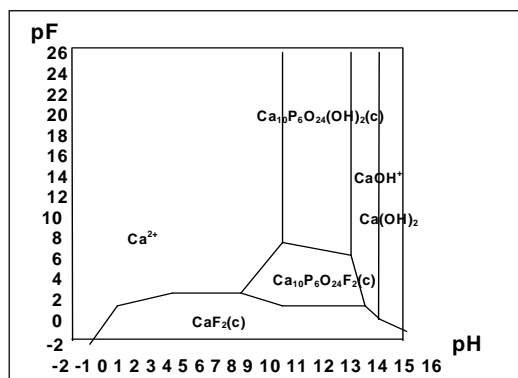


FIGURA 6 - Diagrama pF-pH do sistema Ca-P-F-H₂O a 37°C para $a_{Ca} = 10^{-7}$ molal e $a_p = 0,6 \cdot 10^{-7}$ molal.

FONTE - BASTOS et al., 2001.

A substituição de íons flúor e cloro na estrutura da HAP não é uma simples substituição mútua, mas uma interação do tipo ponte de hidrogênio com os átomos de OH⁻ e, provavelmente, também apresentam conseqüências fisiológicas.

O fluoreto precipitado também pode acelerar a hidrólise do fosfato octacálcio, Ca₁₀P₆O₂₄(OH)₂, que é um constituinte das camadas externas do esmalte do dente para formar apatitas. XIE e MONROE (1990) mostraram que o fluoreto auxilia na formação das apatitas cristalinas, seja a hidroxiapatita ou a fluorapatita.

4 CONCLUSÕES

Os diagramas obtidos permitem entender, sob o ponto de vista termodinâmico, a natureza protetora da aplicação do flúor em aplicações odontológicas e em águas de distribuição. À temperatura de 37°C e, na presença do flúor em atividade de 10⁻⁷ a 10⁻⁴ molal, ocorre uma predominância da fluorapatita em relação à hidroxiapatita. Entretanto, nestas condições, a fluorapatita tem sua região de estabilidade reduzida quando a atividade do Ca e P se reduzem, deslocando seu ponto inicial em meios ácidos de aproximadamente pH 5,0 para pH 9,0, mostrando haver uma maior suscetibilidade ao ataque por bactérias acidogênicas, como se observa na prática odontológica.

5 ABSTRACT

The diagrams of the system Ca-P-F-H₂O at 25 and 37 °C were constructed to understanding the formation of the fluorapatite in teeth and its stability on thermodynamic approach. The analysis of such diagrams also indicates the change of hydroxyapatite into fluorapatite. Besides, this fluorapatite has higher chemically stability in acidic medium than the origi-

nal hydroxyapatite. In this way, the protection against caries due to fluor effect used in potable water is theoretical showed.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. C., SADER, M. S., FILGUEIRAS, M. R. T., T. OGASAWARA, Microstructure of a ceramics coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment, *J. of Materials Science: Materials in Medicine II*, (2000), p.751-755.
- HENCH, L. L., SPILMAN, D. B., NOLLETI, D. R., Fluoride Bioglass, In: *An Introduction to Bioceramics*, (1986), p.99-104.
- ILJIMA, M., TOJDA, H., MORIWAKI, Y., Apatite, (1991), 1, p.47-52.
- LEGEROS, R. Z., Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine, (1991), p.82-107.
- NARASARAJU, B., PHEBE, D. E., *J. of Materials Science*, (1996), 31, p.1-21.
- OGASAWARA, T., BASTOS, I. N., FILGUEIRAS, M. R., ANDRADE, M.C., Niobium-Copper as a possible dental implant Material: Thermodynamic analysis, *The American Ceramic Society's 103rd Annual Meeting and Exposition*, (22-25/04/2001), Indiana, EUA.
- PRADO DA SILVA, M. H., LIMA, J.H. C., SOARES, G. A., ELIAS, C. N., ANDRADE, M. C., BEST, S. M., GIBSON, I. R., Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surface and Coatings Technology*, 137 (2001), p.270-276.
- WAGMAN, D. D. National Bureau of Standards, Washington DC, USA, T. N., (1968), 270-3, and (1971), p.270-276.
- XIE, L., MONROE, E. A., In: *Handbook of Bioactive Ceramics*, Ed. YAMAMURO, T., HENCH, L. L., WILSON, J (1990), 2, p.29-37.
- YOUNG, R. A, In: *Physico-Chimie et Cristallografie des Apatites d'Interest Biologique*, CNRS, Paris, (1975), n. 230.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte dado pelas Instituições: FAPEMIG, CEFET/MG, UFRJ, CNPq, CAPES e FAPERJ.