

SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA POR PRECIPITAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

C. L. Camargo*, S. R. Mortari**, T. M. Volkmer***, R. Camaratta***, F. M. Machado***, L. F. Rodrigues Jr*, L. A. Santos****

*Curso de Engenharia Biomédica - Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, Brasil

**Curso de Química - Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, Brasil

*** Curso de Engenharia de Materiais - Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, Brasil

****Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

e-mail: camilaengbio@gmail.com

Resumo: Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HA), é um material que apresenta excelente biocompatibilidade com o tecido ósseo e que possui grande potencial para ser utilizado como implante ortopédico. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da temperatura no processo de síntese de HA. A rota de síntese utilizada para obtenção de HA partiu da neutralização do hidróxido de cálcio pelo ácido fosfórico. O pó obtido foi caracterizado utilizando a técnica de difração de Raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos na difração de Raios X comprovaram a formação de HA, enquanto que a presença da fase β -TCP foi detectada nas amostras sintetizadas a 3°C e 30°C. A técnica de FTIR revelou a presença de grupos característicos em amostras de HA. Com base nos difratogramas das diferentes amostras obtidas, pode-se concluir que a temperatura influencia na produção de uma hidroxiapatita pura.

Palavras-chave: hidroxiapatita, efeito da temperatura, biocerâmica.

Abstract: Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HA) is a material that shows excellent compatibility with bone tissue and have a great potential to be used as orthopedic implant. The aim of this work was to study the influence of temperature on the synthesis of HA. The neutralization reaction of calcium hydroxide by phosphoric acid was used as synthesis route. The resulting powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transformed infrared spectroscopy (FTIR). XRD results show the presence of HA for all samples, while β -Tricalcium phosphate was detected in samples synthesized at 3°C and 30°C. FTIR analysis displayed the typical spectrum for HA. Based on XRD diffractograms obtained from samples synthesized at different temperatures is possible to conclude that the temperature exerts influence on pure HA formation.

Keywords: Hydroxyapatite, temperature effect, bioceramic.

Introdução

A Hidroxiapatita (HA) é um dos compostos pertencente à família das apatitas. Estes compostos cristalinos possuem a fórmula geral $[\text{M}_{10}(\text{Y}_6) \text{Z}_2]$, onde: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; Y = PO_4 , VO_4 , AsO_4 , SO_4 , SiO_4 , GeO_4 ; Z = F, Cl, OH, O, Br [1]. A nomenclatura das apatitas é referente ao ânion monovalente presente na estrutura, ou seja, fluorapatita (F), cloroapatita (Cl), hidroxiapatita (OH), etc [1, 2]. O termo apatita vem do grego e significa “decepção”, em função dela ser confundida com a turmalina, berilo e outras. A hidroxiapatita é utilizada pelos vertebrados para compor o esqueleto, devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , etc., permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais por meio da sua liberação ou armazenamento [3].

A hidroxiapatita sintética se destaca diante de outras biocerâmicas principalmente por apresentar similaridade com o principal componente presente na fase mineral do osso. Além disso, a HA apresenta alta bioatividade e biocompatibilidade, tornando-a adequada para aplicações em recobrimento de implantes metálicos [4]. Por ser bioativa, a HA também tem sido utilizada na engenharia de tecidos para a construção de *scaffolds*, de maneira a atuar no reparo ou substituição de tecidos ósseos perdidos ou danificados, favorecendo o processo natural de regeneração do tecido [5].

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da temperatura na formação de uma hidroxiapatita pura, durante o processo de síntese de HA por precipitação em solução. Para isso, fez-se um estudo comparativo entre os resultados obtidos em três faixas de temperaturas, 3°C, 30°C e 70°C.

Materiais e métodos

Materiais – O reagente químico hidróxido de cálcio foi adquirido comercialmente de Labsynth (Produtos para laboratório Ltda – Synth, Brasil), o ácido fosfórico foi obtido de Vetec (Química fina Ltda, Brasil), ambos

utilizados como recebidos. Agitador mecânico IKA (RW 20 digital), filtração com membrana de celulose, estufa da DeLeo, equipamentos laboratoriais, peneira Bertel (Indústria Metalúrgica Ltda, Abert. em mm/ μm 53) e mufla da EDG equipamentos, foram empregados como indicado abaixo.

Métodos A solução de hidróxido de cálcio foi preparada utilizando 18,52 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 500 mL de água destilada. Foram diluídos 10 mL de ácido fosfórico em 300 mL de água destilada. Estes volumes correspondem a uma relação de 5:3 entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o H_2PO_3 . O mesmo procedimento de preparo das soluções foi repetido para as 3 (três) sínteses da HA. Os valores de temperatura e a taxa de adição do ácido fosfórico, utilizada nas três etapas, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo dos parâmetros de síntese.

Nome das amostras	Temperaturas de síntese	Taxa de adição do H_2PO_3
HA1	3°C	1 mL/min.
HA2	30°C	1 mL/min.
HA3	70°C	1 mL/min.

Síntese de hidroxiapatita a baixa temperatura A solução de hidróxido de cálcio foi alocada em um balão de 3 (três) bocas e conectada ao agitador mecânico com velocidade de 190 rpm. Para o resfriamento, foi utilizado um recipiente de vidro contendo gelo e cloreto de sódio convencional. A solução ácida foi gotejada por meio de um funil de decantação conectado a uma das bocas do balão. Quando se atingiu a temperatura de 3°C o processo de gotejamento do ácido foi iniciado. O tempo total de gotejamento foi de cinco horas. Ao término do gotejamento manteve-se a temperatura de 3°C por 24 horas (período de maturação da solução), seguida de filtração utilizando bomba de vácuo e membrana de celulose. O produto obtido foi seco em estufa a 120°C durante 12 horas. Posteriormente fez-se a sinterização do pó, em mufla durante 1 hora, a temperatura de 1100°C.

Síntese de hidroxiapatita a quente Os parâmetros de taxa de gotejamento e tempo foram iguais ao da síntese anterior, diferindo-as apenas pela temperatura. Utilizou-se um recipiente contendo água em contato com o balão e sob o recipiente, colocou-se um aquecedor com agitação magnética. Quando se atingiu a temperatura desejada, iniciou-se o processo de gotejamento da solução ácida. Ao término do gotejamento manteve-se a temperatura por 24 horas (período de maturação da solução). Todos os outros passos relatados na síntese a baixa temperatura foram repetidos fielmente.

Difração de Raios X Os pós foram caracterizados após a calcinação de forma a verificar as fases cristalinas obtidas. Foi utilizado para esta análise o Difrátômetro Bruker, modelo D2 Advance Brunker, com tubo de cobre (radiação $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). A tensão e a

corrente utilizadas no tubo foram 30 kV e 10 mA, respectivamente, para a obtenção dos difratogramas. O difratômetro utilizado possui geometria θ - θ . A velocidade de varredura do goniômetro foi de 0,02°/s, sendo o intervalo de varredura de 20° a 45°. Para a realização deste ensaio os pós foram compactados em um porta amostras padrão, tomando cuidado para deixar a superfície a mais plana possível, evitando assim erros de medida. Através dos difratogramas de raios-X foi possível determinar o tamanho de partícula fazendo uma varredura em um intervalo de 25° a 26,5°, com um passo de 0,002° e tempo de 1 segundo. Então, empregando-se a Equação de Scherrer (1) foi possível a determinação do tamanho de cristalito.

$$d_{\text{Scherrer}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

em que d_{scherrer} é o diâmetro médio de cristalito; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9); λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å); e β é a largura à meia altura do pico.

A partir dos difratogramas também foi possível calcular os parâmetros de rede “a” e “c” da estrutura cristalina da hidroxiapatita em relação aos planos perpendiculares (002) e (300). Para tal se utilizou a relação padrão entre as distâncias interplanares para uma célula unitária de um sistema hexagonal, de acordo com a equação (2) [6].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

em que d é a distância entre planos adjacentes definidos pelos índices de Miller (h k l) e os termos “a” e “c” representam os parâmetros de rede da célula unitária.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier A espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de grande sensibilidade que fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica. Sua região de maior utilidade se encontra na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectro formado aparece na forma de bandas, que são originadas quando a amostra absorve a energia incidente e converte-se em vibração molecular. Os pós sintetizados foram misturados em KBr e prensados na forma de pastilhas. Para o ensaio de FTIR fez-se uso de um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectro One.

Resultados

A Figura 1 apresenta os difratogramas de Raios X para as 3 (três) amostras sintetizadas de hidroxiapatita.

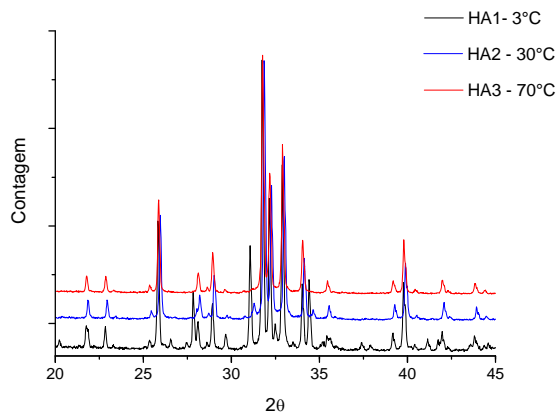


Figura 1: Difratoograma de Raios X das 3 (três) amostras de HA

Na Tabela 2 é apresentado a relação dos principais picos observados dos 3 difratogramas de Raios X.

Tabela 2: Relação dos principais picos dos difratogramas de Raios X das diferentes hidroxiapatitas.

Nome das amostras	Picos característicos (2θ)	
	Hidroxiapatita	β-TCP
HA1	22,85; 25,94; 31,7; 39,7	27,8; 29,6; 31,07; 34,4; 41,2
HA2	22,85; 25,94; 31,7; 39,7	31,07; 34,4
HA3	22,85; 25,94; 31,7; 39,7	X-X

Na tabela 3 é apresentado o tamanho de cristalito obtido segundo a Equação de Scherrer.

Na tabela 4 é apresentado os parâmetros de rede obtidos segundo a equação (2), utilizando os planos perpendiculares (002) e (300).

Na tabela 5 são apresentados os principais números de onda observados na espectroscopia de infravermelho do pó de hidroxiapatita.

Tabela 3: Tamanho de cristalito obtido segundo a Equação Scherrer.

Nome das amostras	Largura a meia altura do pico	Tamanho de Cristalito (Å)
HA1	0,127	716.0
HA2	0,131	691.0
HA3	0,128	708.0

Tabela 4: Parâmetros de rede para as 3 (três) amostras de HA.

Nome das amostras	Parâmetros de rede	
	“a”	“c”
HA1	9,63	6,88
HA2	9,60	6,86
HA3	9,62	6,88

A Figura 2 mostra o espectro obtido através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

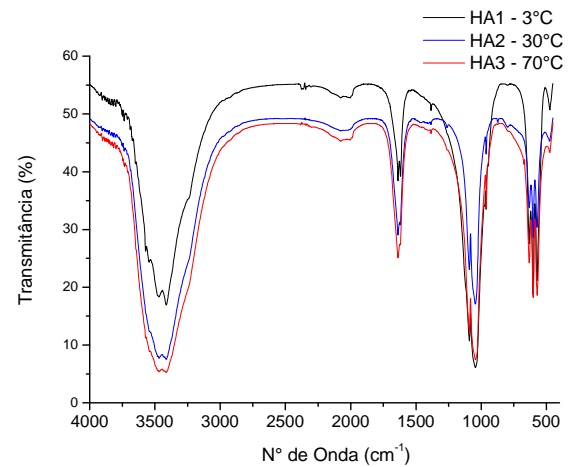


Figura 2: Espectro de Infravermelho das 3 (três) amostras de HA.

Tabela 5: Principais faixas de absorção dos pós de hidroxiapatita obtidos de FTIR.

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Função
3650 – 3200	Estiramento da OH ⁻¹
1700 – 1550	Deformação da H ₂ O
1150 – 950	Estiramento do PO ₄ ⁻³
650- 470	Deformação do PO ₄ ⁻³

Discussão

Em geral, as principais intensidades observadas no difratograma das diferentes amostras de hidroxiapatita, figura 1, revela a presença de HA em 2θ: 22,85°, 25,94°, 31,7° e 39,7°. Na amostra de HA1 observa-se, a presença da fase β-TCP com os picos característicos em 2θ: 27,8°, 29,6°, 31,07°, 34,4° e 41,2°. Já em 37,37° identifica-se o pico em 2θ característico do CaO. Na amostra de HA2 não foi possível identificar os picos em 27,8° e 41,2° da fase β-TCP e nem o pico em 37,37° do CaO. Além disso, o pico em 29,6° apresentou baixa intensidade, comparado à amostra HA1, demonstrando os efeitos da maior temperatura durante a reação de neutralização. O difratograma da amostra de HA3 revela

apenas a formação de HA, sem a presença de picos característicos da fase β -TCP.

O tamanho de cristalito e os parâmetros de rede, observados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, não revelam variações significativas relativas entre as HA sintetizadas em diferentes temperaturas.

O FTIR das amostras de hidroxiapatita revelou uma banda em 3571 cm^{-1} relacionada com as absorções de estiramento O–H do OH estrutural e da H_2O adsorvida [7]. A faixa de absorção em 1638 cm^{-1} indica a deformação angular assimétrica fora do plano de H–O–H causado pela adsorção de H_2O [7, 8]. O estiramento do PO_4^{3-} é revelado em 1090 e 1044 cm^{-1} e o pico referente à deformação do PO_4^{3-} em 571 cm^{-1} . [7]. Em 632 cm^{-1} observa-se a presença de um triplete relacionado com a fase de hidroxiapatita [8].

Conclusão

Com base nos difratogramas das diferentes amostras obtidas, pode-se concluir que a diferença de temperatura na síntese por neutralização influencia na produção de uma hidroxiapatita pura. Neste caso, temperaturas abaixo da temperatura ambiente (25°C) não são adequadas para a síntese de HA pura, pois favorecem a formação de outras fases (β -TCP). Sendo assim, é recomendado que sempre se tenha controle da temperatura de síntese, principalmente em locais de baixas temperaturas, de forma a produção da HA ser realizada a temperaturas entre 30 - 70°C .

Quanto aos espectros de infravermelho não foi possível verificar grandes diferenciações em relação às diferentes temperaturas de síntese. Fato este, também observado para o tamanho de cristalito e os parâmetros de rede que não apresentaram alterações significativas entre as 3 (três) amostras.

Agradecimentos

Agradeço ao Centro Universitário Franciscano, CNPq e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por possibilitarem o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- [1] Volkmer, TM. Obtenção e Caracterização de α -Fosfato Tricálcio por Síntese de Combustão e Aplicação em Cimentos Ósseos e Arcabouços de Criogéis. 2011. 206f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011.
- [2] Gouveia, DS. Obtenção de Pós Nanométricos de Hidroxiapatita Sintetizados com Magnésio Utilizando Ultra-som. 2008. 140f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- [3] Santos, LA. Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por fibras para o Uso na Área

Médico-Odontológica. 2002. 274f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Campinas, 2002.

- [4] Fernández, J. et al. Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. v. 16 (2), p. 220-228, 2007.
- [5] Abdal-hay, A. et al. Preparation and characterization of vertically arrayed hydroxyapatite nanoplates on electrospun nanofibers for bone tissue engineering. *Chemical Engineering Journal*. v. 254, p. 612-622, 2014.
- [6] Webster, T.; Schlueter, EAM.; Smith, JL.; Slamovich, EB. Osteoblastic response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. *Biomaterials*, v. 25, p. 2111 – 2121, 2004.
- [7] Rabelo, JSN. Hidroxiapatita sintética nanoestruturada e esmalte dental aquecidos e irradiados por laser de Er,Cr:YSGG. caracterização por FTIR e por DRX. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada a Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- [8] Santos et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. *Ecl. Quím.*, v. 30(3), p.29-35, 2005.