OBTENÇÃO DE ALFA-FOSFATO TRICÁLCICO POR REAÇÃO VIA ÚMIDA

M. B. THURMER, R. S. VIEIRA, J. M. FERNANDES, W. T. G. COELHO, L. A. SANTOS
Departamento de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Bento Gonçalves, 9500 Setor IV – Prédio 74 – Sala 125, Porto Alegre – RS, Brasil
E-mail (autor para correspondência): monicathurmer@yahoo.com.br

RESUMO

Biomaterial pode ser definido como todo material utilizado para substituir os sistemas biológicos. Os biomateriais possuem como característica fundamental a biocompatibilidade, ou seja, são materiais que não podem induzir reações alérgicas ou inflamatórias. Dentre os biomateriais destacam-se os cimentos de fosfato de cálcio, que possuem bioatividade e osteocondutividade, podendo ser moldados e substituir partes dos tecidos ósseos. Este trabalho visa o estudo e a obtenção de alfa-fosfato tricálcico, principal fase de cimento de fosfato de cálcio, por reação via úmida a partir de nitrato de cálcio e ácido fosfórico. Foram avaliadas três metodologias de precipitação química e a utilização de três temperaturas de calcinação para a obtenção desta fase de cimento. Os produtos obtidos foram caracterizados por análise de granulometria, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Os resultados obtidos demonstram a forte influência da rota de síntese e da temperatura de calcinação nas fases de cimento.

Palavras-chave: biomateriais, biocerâmicas, alfa-TCP, nitratos.

INTRODUÇÃO

Os biomateriais mais empregados como substitutos ósseos são as biocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, se destacando a hidroxiapatita (HA) e os fosfatos tricálcicos (TCP). Um cimento de fosfato de cálcio (CFC) pode ser preparado misturando um sal de fosfato de cálcio com água ou com uma solução aquosa para que se forme uma pasta que possa reagir à temperatura ambiente ou corporal dando lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio,

ocorrendo a pega pelo intercruzamento dos cristais deste precipitado[1]. Apesar da existência de diversos sistemas de CFC estudados, os baseados no alfa-fosfato tricálcico (α-TCP) são de especial interesse em função da obtenção, durante a reação de pega, de uma fase de hidroxiapatita deficiente em cálcio, similar à hidroxiapatita óssea. A hidroxiapatita favorece o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra, estabelecendo ligações de natureza química entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial[2].

As várias técnicas de síntese de pós, atualmente desenvolvidas para obtenção de pós nanométricos, tem sido aplicadas para obtenção de cerâmicas à base de HA e TCP[3]. Ênfase tem sido dada ao desenvolvimento das técnicas de síntese por precipitação, combustão, sol-gel, microemulsão e reação hidrotérmica. Do ponto de vista da engenharia dos materiais, os benefícios proporcionados por estas técnicas referem-se à melhora das propriedades mecânicas desses materiais devido aos elevados valores de densidade atingidos e homogeneidade da microestrutura, mesmo em temperaturas de sinterização relativamente baixas. Amplia-se, desta forma, a gama de aplicações desses materiais, anteriormente restritos a recobrimentos de implantes metálicos, enxertos de cavidades ósseas e agentes liberadores de drogas. Em relação aos benefícios biológicos, os materiais nanoestruturados promovem a adesão de osteoblastos, a osteointegração e a deposição de fosfatos de cálcio na superfície destes materiais[4].

O α-TCP é uma fase metaestável e só pode ser obtido após tratamento térmico do β-TCP, onde se aquece este até 1250°C, por 15 horas, seguido de choque térmico, resultando em um material composto majoritariamente pela fase α-TCP[5].

Este trabalho visa o estudo e a obtenção de alfa-fosfato tricálcico, principal fase de cimento de fosfato de cálcio, por reação via úmida a partir de nitrato de cálcio e ácido fosfórico, sem a necessidade de realização de choque térmico, nem utilização de elevado tempo de tratamento térmico. Foram avaliadas três metodologias de precipitação química e a utilização de três temperaturas de calcinação para a obtenção desta fase de cimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O alfa-TCP foi sintetizado em laboratório utilizando-se nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) e ácido fosfórico (H_3PO_4), ambos com concentração de 0,5 M, conforme a seguinte reação:

$$9\ Ca(NO_3)_2\ .\ 4\ H_2O + 6\ H_3PO_4 \rightarrow\ 3\ \mathbf{Ca_3(PO_4)_2} + 36\ H_2O + 18\ HNO_3$$

As metodologias de precipitação química estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 – Metodologias de precipitação química

	Método 1	**Método 2**	**Método 3**
Titulante	H_3PO_4	H_3PO_4	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$
Titulado	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	H_3PO_4
Correção do pH<4,0	-	NH_4OH	-

Na metodologia 2 foi realizada a correção do pH até 4,0 evitando assim a formação de hidroxiapatita, já que esta é estável somente em soluções aquosas com pH maior do que 4,2[6].

A solução foi mantida na temperatura de 90°C ± 2, por 24 horas. Após este período a solução foi seca em estufa a 120°C ± 2 por 24 horas e então calcinada em diferentes temperaturas por 1 hora, conforme fluxograma abaixo.

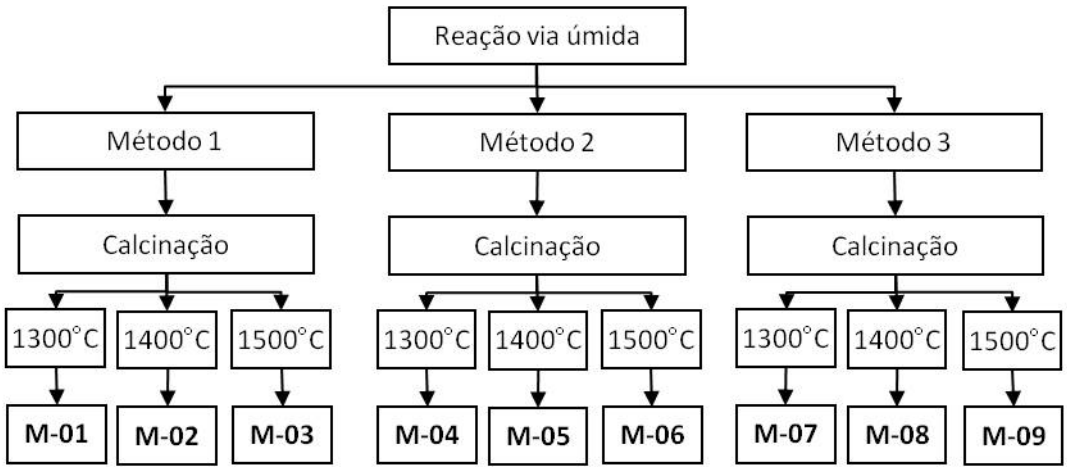

Figura 1 – Fluxograma das etapas utilizadas para obtenção dos cimentos.

Após a calcinação das amostras nas diferentes temperaturas, o produto da reação, na forma de uma espuma quebradiça, foi facilmente desaglomerado

utilizando-se almofariz e pistilo até obtenção de um pó fino o qual foi passado por peneira #325. Após foi realizada a caracterização das amostras.

Este trabalho ainda está em andamento e serão feitos ensaios de resistência mecânica e de caracterização estrutural, para sua complementação.

A avaliação da composição de fases dos pós obtidos, após calcinação, foi feita utilizando difração de raios X. Foi utilizado para esta análise um Difratômetro Phillips X´Pert MPD com tubo de cobre (radiação Kα = 1,5418 Á). A tensão e a corrente utilizadas no tubo foram de 40 KV e 40 mA, respectivamente, para a obtenção dos difratogramas. O difratômetro utilizado possui geometria θ – θ. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 0,05º/s, sendo o intervalo de varredura de 10 a 40º.

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada como complemento à técnica de difração de raios X, sendo que esta detecta as freqüências de vibração das ligações químicas no sólido. Nesta técnica, as amostras foram caracterizadas num intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} em um espectrômetro *Spectrum 1000*. Para tanto, fez-se necessária a confecção de uma pastilha envolvendo o pó em questão e uma porcentagem de KBr de grau espectroscópico na proporção de 0,3 mg de pó para 300 mg de KBr.

A análise granulométrica foi realizada utilizando-se difração de laser. Tal técnica analisa a maneira como o laser difrata quando uma partícula o atravessa, calculando assim, o tamanho da partícula. Para uma medição correta as partículas devem estar bem dispersas, sendo a escolha do fluido para a análise muito importante. A faixa de detecção do aparelho é de 0,04 a 2500 µm. As medidas foram feitos em um difratômetro de laser *Cilas 1180*. O fluido escolhido para a análise foi água. Para uma melhor dispersão, se utilizou baixa concentração de amostra e foi usado ultra-som por 60 segundos para sua dispersão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não foi possível realizar a caracterização das amostras M-05 e M-06, pois ao serem calcinadas em temperatura superior a 1300°C, ocorreu a decomposição das amostras no interior do forno.

O ensaio de difração de raios X (DRX) mostra que, dependendo da metodologia de precipitação química utilizada, diferentes fases de fosfato de cálcio podem ser obtidas. Os picos assinalados no difratograma das Figuras 2, 3 e 4, correspondem às fichas de padrão de difração de número 00-009-0348 e 00-029-

0359 (fase α); 00-009-0169 (fase β) e 01-073-0440 (pirofosfato de cálcio) do *Joint Committee on Powder Difraction Standards – JCPDS*.

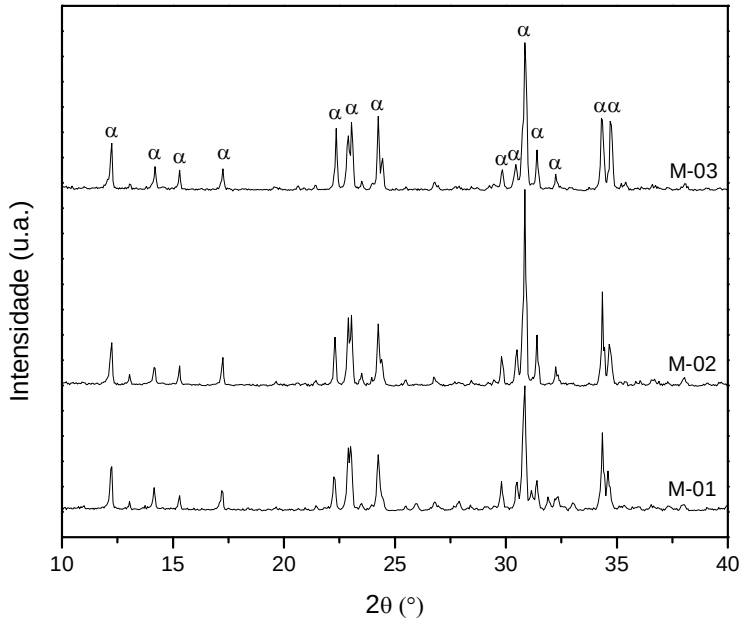

Figura 2 – Difratogramas de raios X para os pós obtidos pelo método 1, calcinados nas diferentes temperaturas, sendo α para α-TCP.

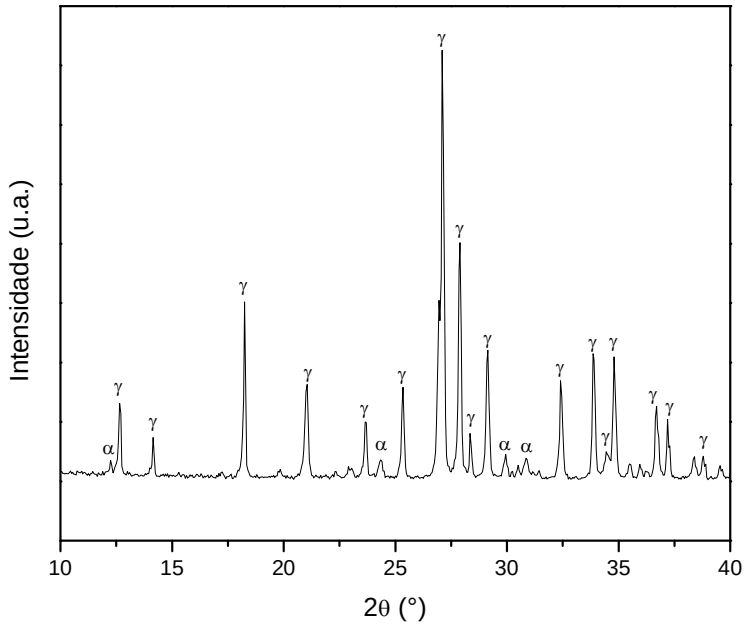

Figura 3 – Difratograma de raios X para o pó obtido pelo método 2, calcinados nas diferentes temperaturas, sendo α para α-TCP e γ para pirofosfato de cálcio.

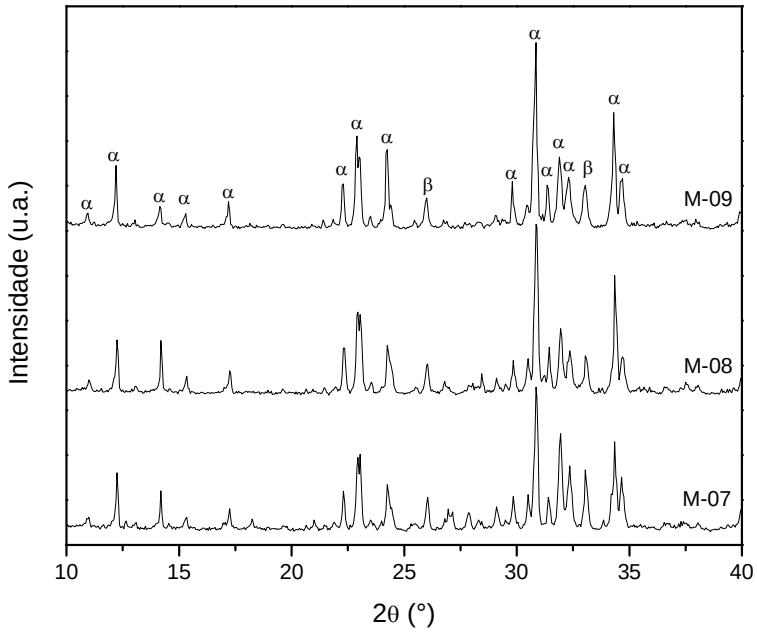

Figura 4 – Difratogramas de raios X para os pós obtidos pelo método 3, calcinados nas diferentes temperaturas, sendo α para α-TCP e β para β-TCP.

Analisando a Figura 2 nota-se apenas a presença da fase α-TCP, para as amostras M-01, M-02 e M-03, porém não se deve descartar a presença da fase β-TCP. Pela Figura 3 pode-se perceber que, para a amostra M-04, a fase majoritária obtida foi o pirofosfato de cálcio, com pequenos picos referentes à fase α-TCP. Não houve a formação de hidroxiapatita, já que esta é favorecida em pH acima de 4,2. Já a Figura 4 mostra os difratogramas das amostras M-07, M-08 e M-09. Para ambas as amostras, nota-se a presença da fase α-TCP como fase majoritária, acrescida de uma quantidade de β-TCP, como fase indesejável. A presença de β-TCP como fase indesejada no processo de síntese do α-TCP tem sido reportada[7]. Atualmente ainda não são conhecidos registros sobre a obtenção de α-TCP puro, independentemente do método de síntese utilizado[8]. Geralmente a transformação de β-TCP em α-TCP é lenta e reversível, sendo exigido, para a obtenção do α-TCP de maior pureza, a utilização de tempos de patamar elevados a temperaturas superiores a 1200 °C, visando assegurar a máxima conversão, e resfriamento brusco para preservar a fase α-TCP à temperatura ambiente. Neste trabalho não foi necessária a utilização desta metodologia para obtenção da fase α-TCP.

A análise por espectroscopia de infravermelho, que é mostrado na Figura 5, mostra os grupos químicos, presentes no material obtido. Pode-se observar bandas largas, o que demonstra baixa cristalinidade dos pós obtidos. Os picos contidos nos comprimentos de onda 549, 600 e 1030 cm^{-1} são referentes à ligação P-O ou grupos PO_4, em 1626 cm^{-1} referente a H_2O adsorvida, 3623 cm^{-1} referente à ligação O-H de grupos OH e o pico no intervalo de 3280 – 3700 cm^{-1} referente à H_2O adsorvida. Para a amostra M-04, as bandas se mostram mais definidas e identificam nitidamente bandas de absorção dos grupos fosfato HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} e bandas de absorção correspondentes à deformação H-O-H de H_2O.

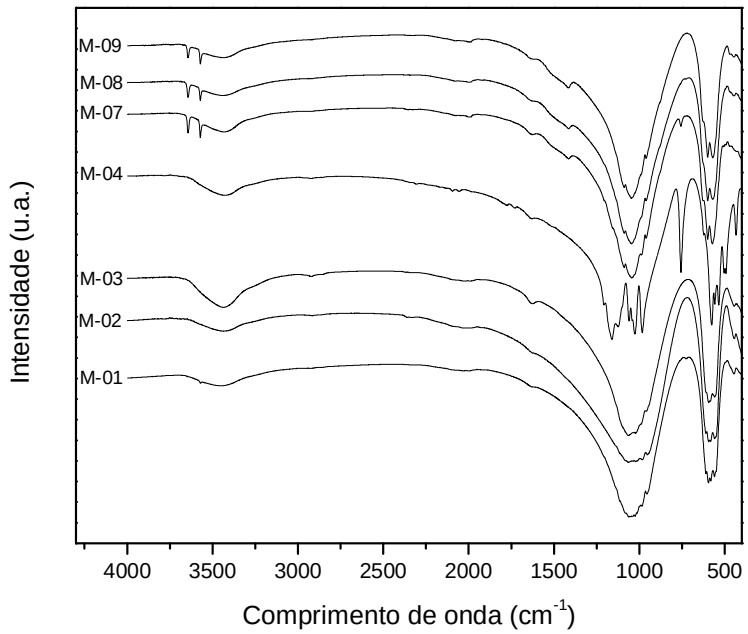

Figura 5 – Espectros de infravermelho das amostras obtidas após calcinação.

A análise de difração de laser foi utilizada para verificar o tamanho de partícula dos pós, obtido pela reação e calcinação dos pós. Os resultados obtidos pela análise granulométrica das diferentes amostras são apresentados na Tabela 2.

Pode-se observar, a partir dos valores expostos na Tabela 2, que o tamanho médio de partículas após a moagem apresentou valor compatível com os encontrados na literatura, isto é, distribuição de tamanho de partículas entre 2 a 20µm[9].

Sabe-se que a distribuição de tamanho das partículas do cimento pode influenciar a quantidade de líquido necessário para a obtenção do material com

consistência de pasta. A quantidade de líquido com 2,5% de Na_2HPO_4 mínima utilizada para a obtenção de uma pasta com consistência adequada (0,4mL/g), é diferente da reportada pela literatura por Santos (2002) e Driessens et al. (1994) (0,32mL/g)[5,10]. Isso pode ser explicado pelo fato de haver uma porcentagem de partículas menores que 2µm superior a 10%.

Tabela 2 – Distribuição e tamanho médio de partículas (TMP) dos pós

	Diâmetro (µm)						
Até	M-01	M-02	M-03	M-04	M-07	M-08	M-09
10%vol	1,03	1,21	1,30	1,24	0,92	0,96	1,36
50%vol	9,67	12,52	11,09	12,71	7,63	7,69	11,55
90%vol	31,03	29,63	30,24	36,83	30,23	32,49	34,25
TMP	13,24	14,26	13,73	16,62	12,05	12,70	15,22

Houve uma pequena variação no tamanho de partículas, pois por tal técnica mede-se também o tamanho dos aglomerados. Estes aglomerados tendem a ser formados devido ao fato de as partículas possuírem pequeno volume, resultando em área superficial maior e sendo mais estável para o particulado se aglomerar.

Cabe salientar que a obtenção de α-TCP puro, pelos métodos utilizados, não se encontra reportada em literatura. Pelos demais métodos, a obtenção está na faixa de 85% de pureza[10]. Com o presente estudo, se obteve um método de síntese rápido, de baixo custo e que permite a obtenção de α-TCP puro (conforme dados raio X) com potencial para uso como cimento ósseo, podendo apresentar altos valores de resistência mecânica.

CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de pós de α-fosfato tricálcico através do método de síntese por via úmida. O método de síntese se mostrou um processo eficiente e rápido para obtenção de fosfatos de cálcio. Alterações no procedimento de síntese influenciaram na fase obtida. O pH influenciou no produto obtido, sendo que, quanto mais baixo, mais favorável à formação de α- fosfato tricálcico. O pH mais alto (em torno de 4,0) favorece a formação de pirofosfato de cálcio. A observação dos resultados obtidos por difração a laser, comprovam que o pó obtido apresenta valor compatível com os encontrados na literatura, ou seja, entre 2 a 20µm. Em geral, pós

com essa granulometria apresentam área superficial grande e volume pequeno, dessa forma, o particulado tende a formar um aglomerado para aumentar sua estabilidade. Tal comportamento pode ser percebido pelos resultados da difração de laser, que mediu o tamanho médio dos aglomerados. É necessária uma melhor caracterização dos pós obtidos por BET para medir a área superficial.

REFERÊNCIAS

[1] GRUNINGER, S.E.; SIEW, C.; CHOW, L.C.; O'YOUNG, A.; TSAO, N.K.; BROWN, W.E. **J. Dentistry Res**. v. 63, p. 200, 1984.

[2] HENCH, L. L. **Anal. Quim**. v. 93, p. 1, 1997.

[3] KALITA, S. J.; BHARDWAJ, A.; BHATT, H. A. **Mater. Sci. Eng. C**. v. 27, p. 441, 2007.

[4] WEBSTER, T.J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R.H.; SIEGEL, R.W.; BIZIOS, R. **Biomaterials**. v. 21, p. 1803, 2001.

[5] SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica.** 2002. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

[6] TAS, A. C.; KORKUSUZ, F.; TIMUCIN, M.; AKKAS, N. **J. Mater. Sci.: Materials in Medicine**. v. 8, p. 91, 1997.

[7] BERMUDEZ, O.; BOLTONG, M. G.; DRIESSENS, F. C. M.; PLANELL, J. A. **J. Mater. Sci.: Mater. Medic**. v. 5, p. 160, 1994.

[8] RAYNAUD, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; THOMAS, P. **Biomater**. v. 23, p. 1065, 2002.

[9] CHOW, L. C.; MARKOVIC, M.; TAKAGI, S.; CHERNG, M. **Innov Tech Med.** v. 18, 1997

[10] DRIESSENS, F. C. M.; FERNÁNDEZ, E.; GINEBRA, M. P.; BOLTONG, M. G.; PLANELL, J. A. **Anal. Quim. Int.** v. 93, p. S38,1997.

OBTAINING OF ALPHA-TRICALCIUM PHOSPHATE BY WET REACTION

ABSTRACT

Biomaterial can be defined as any material used to replace the biological systems. Biomaterials have as a fundamental characteristic of biocompatibility, means that they are materials that cannot induce allergic or inflammatory. Among the highlights are the biomaterial of calcium phosphate cements, which possess bioactivity and osteoconductivity and can be molded and replace portions of bone tissue. This work aims to study and prepare alpha-tricalcium phosphate, the main phase of calcium phosphate cement by wet reaction from calcium nitrate and phosphoric acid. We evaluated three methods of chemical precipitation and the use of three temperature calcination to obtain this phase of cement. The products were characterized by particle size analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results

demonstrate the strong influence of synthesis route and calcination temperature phases of cement.

Keywords: biomaterials, bioceramics, alpha-TCP, nitrates.