

Estudo da temperatura de calcinação em amostras de fosfatos de cálcio sintetizadas pelo método de via direta

Lima M. G., Santos P. T. A., Costa A. C. F. M.

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil.

patyquimica@hotmail.com

RESUMO

O uso de fosfatos em biocerâmicas tem atraído interesse de diversos pesquisadores, principalmente quando se encontra na relação Ca/P=1,67, a qual permite a obtenção da hidroxiapatita. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar diferentes temperaturas de calcinação, sobre a característica estrutural e morfológica de amostras de fosfatos de cálcio sintetizadas pelo método de via direta, visando a obtenção da hidroxiapatita como fase majoritária. Para tanto, foi utilizado o hidróxido de cálcio e o ácido fosfórico na relação Ca/P=1,67. As amostras foram calcinadas em temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1350°C/2h, e caracterizadas por DRX, FTIR e Distribuição Granulométrica. Os resultados de DRX revelaram que de 600 a 800°C, a fase majoritária é o fosfato tricálcio, de 900 a 1100°C, observa-se a fase do pirofosfato de cálcio. E a 1200 e 1350°C, observa-se a fase da monetite. Os espectros de infravermelho mostraram as vibrações características dos fosfatos de cálcio em todas as condições avaliadas. Observou-se através dos resultados de FTIR presença de bandas P-OH do grupo HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , para todas as temperaturas investigadas. O maior tamanho mediano de aglomerados de 108,05 μm foi observado para a temperatura de 1100°C.

Palavras-chaves: fosfatos de cálcio, biocerâmicas, via direta.

1 INTRODUÇÃO

A investigação das biocerâmicas por cientistas das mais diferentes áreas tornou-se eminente a partir dos anos 70, com a necessidade de obtenção de novos materiais para substituição de partes do corpo humano que foram destruídas ou danificadas, pois os materiais metálicos até então em uso,

começarem mostrar problemas no implante. As biocerâmicas apesar da baixa propriedade mecânica quando comparada aos metais, possuem vantagem de serem os materiais que mais se assimilam com o tecido do osso ⁽¹⁾.

As biocerâmicas podem ser classificadas como reabsorvíveis (fosfato tri-cálcio), bioativas (biovidros, biovitro-cerâmicas e hidroxiapatita) e bioinertes (carbono, alumina sinterizada e zircônia estabilizada com ítria) ⁽²⁾.

Na ciência de desenvolvimento de implantes e/ ou preenchimentos ósseos, os fosfatos de cálcio (CaPs) possuem um perfil biológico altamente atrativo, pois apresentam composição química muito semelhante à fase mineral dos ossos e dentes (íons fosfato e cálcio). Podem, então, participar ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica apresentando grande habilidade em formar ligações com o tecido hospedeiro sem, no entanto, apresentar toxicidade local ou sistêmica, resposta inflamatória ao implante e formação de um tecido fibroso envoltório ^(3,4). Sendo assim, os CaPs (fosfatos de cálcio), conseguem fornecer um grau de integridade estrutural ao implante, a fim de mantê-lo no lugar e intacto até que o novo osso cresça. Além disso, estimulam o crescimento de um tecido ósseo e apresentam solubilidade controlável, de maneira que podem ser absorvidos pelo organismo permitindo que o novo osso substitua o implante ⁽⁵⁾.

A síntese dos fosfatos de cálcio envolve vários métodos como precipitações em soluções aquosas (via úmida), reações no estado sólido (via seca), métodos hidrotérmicos e processo sol-gel. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem à alta reprodutividade e o baixo custo ^(6,7). Outros destacam o método por via-úmida por precipitação em solução aquosa pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo e boa reprodutividade, além de permitir a obtenção de um biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica definida, possibilitando controle nas condições de síntese ^(8,9).

Os processos por via úmida envolvem a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a exceder o produto de solubilidade de alguma das espécies químicas resultando em um precipitado que é separado da solução

por filtração. Comumente utilizam-se cloretos, nitratos ou carbonatos, como sais de cálcio e sais de fosfatos ou ácido fosfórico. Este precipitado pode ser o pó cerâmico desejado ou um intermediário que, após receber tratamento térmico, será convertido ao produto esperado ⁽⁹⁾. Além disso, o subproduto da reação é a água, não causa maiores problemas quanto à sua utilização do produto final da reação como biomateriais.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter pelo método via direta, calcinar em diferentes temperaturas e caracterizar amostras de fosfato de cálcio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram sintetizadas pela técnica de reação via úmida, de acordo com a metodologia proposta por Fook ⁽¹⁰⁾, a qual usa soluções de hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ P.A. e ácido fosfórico (H_3PO_4), a 2M. Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza 98%. Inicialmente, a solução de hidróxido de cálcio foi colocada em um béquer de vidro, e mantida sob agitação constante, utilizando agitador com indução magnética, até atingir a temperatura de 80°C. Ainda sob agitação constante, a solução de ácido fosfórico, também com concentração de 2M, foi adicionada lentamente, controlando-se o gotejamento. Após a completa adição da solução ácida, a solução final ainda foi mantida sob agitação, por mais 30 minutos, até que atingisse a consistência desejada na forma pastosa. Para secagem a massa pastosa foi colocada em uma estufa pré-aquecida a 110°C, onde permaneceu por 24 horas. Após a secagem, o produto cerâmico foi triturado, passado em peneira malha 100 (149 μ m) e levado para calcinação nas temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1100, 1200 e 1350°C/120 min.

O produto resultante foi caracterizado por: difração de raios X em um difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de 10 a 85° 2 θ , radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{Å}$). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da meia altura e largura dos picos de difração, e corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer ⁽¹¹⁾. Os espectros

de FTIR foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras. A distribuição do tamanho de aglomerados foi determinada por meio de um Granulômetro de marca CILAS modelo 1064 LD.

3. RESULTADOS

A Figura 1 ilustra o difratograma de raios X para as amostras dos fosfatos calcinados em diferentes temperaturas. Observamos que na temperatura de 600°C, houve a formação do fosfato tricálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ como fase majoritária identificado mediante a ficha padrão JCPDS 70-0364 e presença da fase tetragonal do pirofosfato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) identificado pela ficha padrão JCPDS 17-0499.

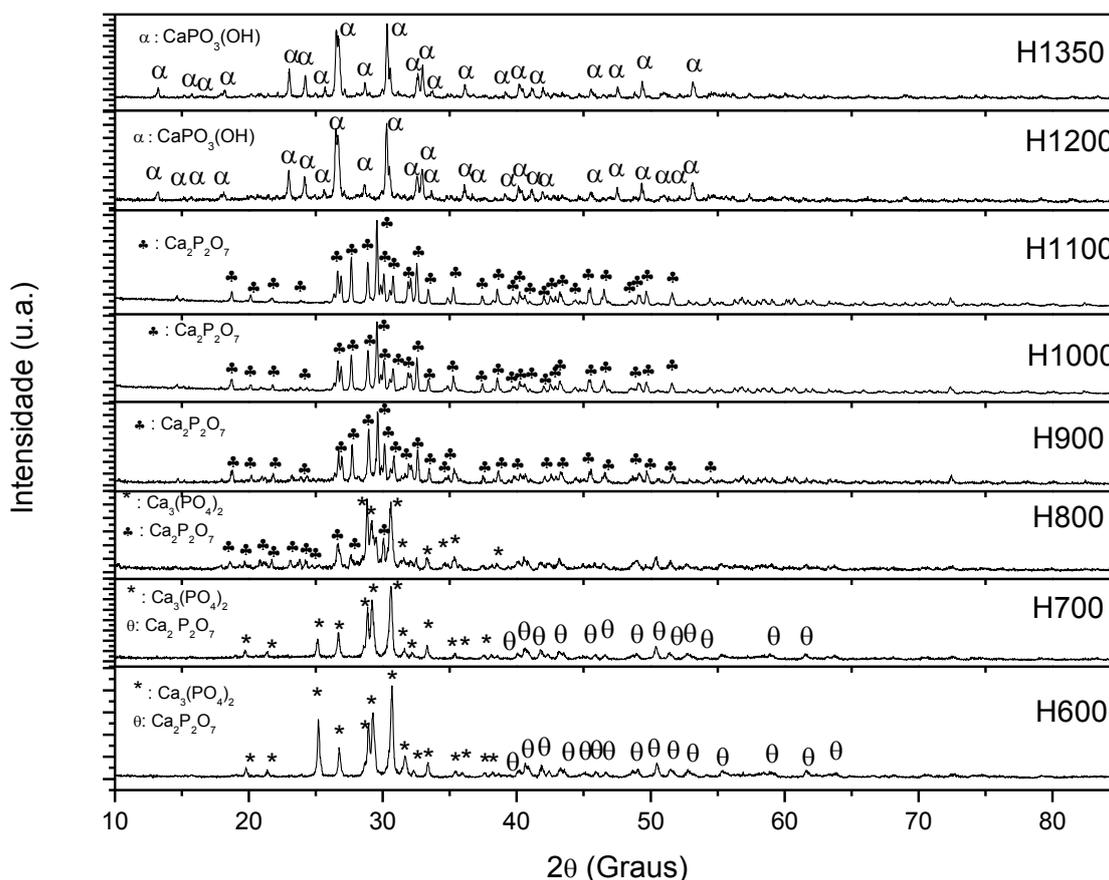


Figura 1 - Difratograma de raios X das amostras dos fosfatos calcinados em diferentes temperaturas.

Para a temperatura de 700°C e 800°C observamos a formação das mesmas fases identificadas na amostra calcinada a 600°C. A 900°C, 1000°C e 1100°C, observamos a formação da fase tetragonal do pirofosfato de cálcio (β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) identificada pela ficha padrão JCPDS 09-0346, como fase única. A 1200°C e 1350°C, a formação da fase monetite foi predominante, a qual foi identificada pela ficha padrão JCPDS 09-0080 como fase única.

Pelos resultados de DRX, ficou evidenciado que a elevação da temperatura de calcinação contribui significativamente para mudança de fase e que nas condições de síntese obtidas às amostras não conduziu a formação do fosfato hidroxiapatita, porém verificou-se que em condições de síntese mais brandas (temperatura entre 600 – 800°C) obtemos a formação do fosfato tricálcio que é de grande interesse para aplicações biológicas.

Motisque et al. ⁽¹²⁾ quando obteve fosfato de cálcio para reconstituição buco-maxilo-crânio-facial, observaram que um fator limitante na calcinação para a obtenção do fosfato é a quantidade e a maneira com a que a solução de H_3PO_4 é adicionada ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formação do fosfato. A solução deve ser gotejada à mistura reacional durante aproximadamente 2h. Caso haja um excesso de ácido, ocorre a formação de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Este mesmo efeito foi observado neste trabalho, durante a sintetização das amostras, ou seja, verificamos que o gotejamento da solução do ácido fosfórico é decisivo na obtenção da fase de interesse.

Na Tabela 1 encontram-se os resultados de cristalinidade e tamanho médio de cristalito para as amostras dos fosfatos calcinados em diferentes temperaturas. Observamos que o aumento da temperatura favoreceu a um aumento na cristalinidade das amostras. A maior cristalinidade (96%) foi observada para o fosfato calcinado a 1100°C. E a menor cristalinidade (68%) para o fosfato calcinado a 700°C. Para o tamanho de cristalito observou-se que, o aumento da temperatura favoreceu o crescimento do cristal. O maior tamanho de cristalito (66 nm) foi determinado para o fosfato calcinado a 1100°C, e o menor 45 nm, para o fosfato calcinado a 700°C.

Tabela 1- Cristalinidade e Tamanho médio de cristalito para os fosfatos calcinados em diferentes temperaturas.

Fosfatos	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)
600	78	48
700	68	45
800	75	52
900	78	62
1000	94	60
1100	96	66
1200	76	60
1350	81	58

De acordo com os resultados verificamos que a temperatura influencia na intensidade dos picos de difração das amostras, ou seja, temperaturas mais altas indicam picos de difração mais intensos e estreitos. Como o tamanho de cristalito é determinado a partir da largura e meio altura dos picos de difração, se a largura dos picos é estreita e a intensidade é elevada, como resultado obtém-se tamanho do cristal e a cristalinidade elevada.

A Figura 2 ilustra o espectro de Infravermelho com transformada de Fourier para as amostras dos fosfatos calcinados em diferentes temperaturas. Observamos que para todas as temperaturas investigadas, os espectros apresentaram comportamento semelhante. Através dos espectros observou-se que, não há a presença de bandas OH, devido à temperatura de calcinação ser suficiente para eliminar a água fisicamente adsorvida. Em 842 cm^{-1} observa-se uma banda correspondente às vibrações de estiramento antisimétrico do grupo CO_3^{2-} .

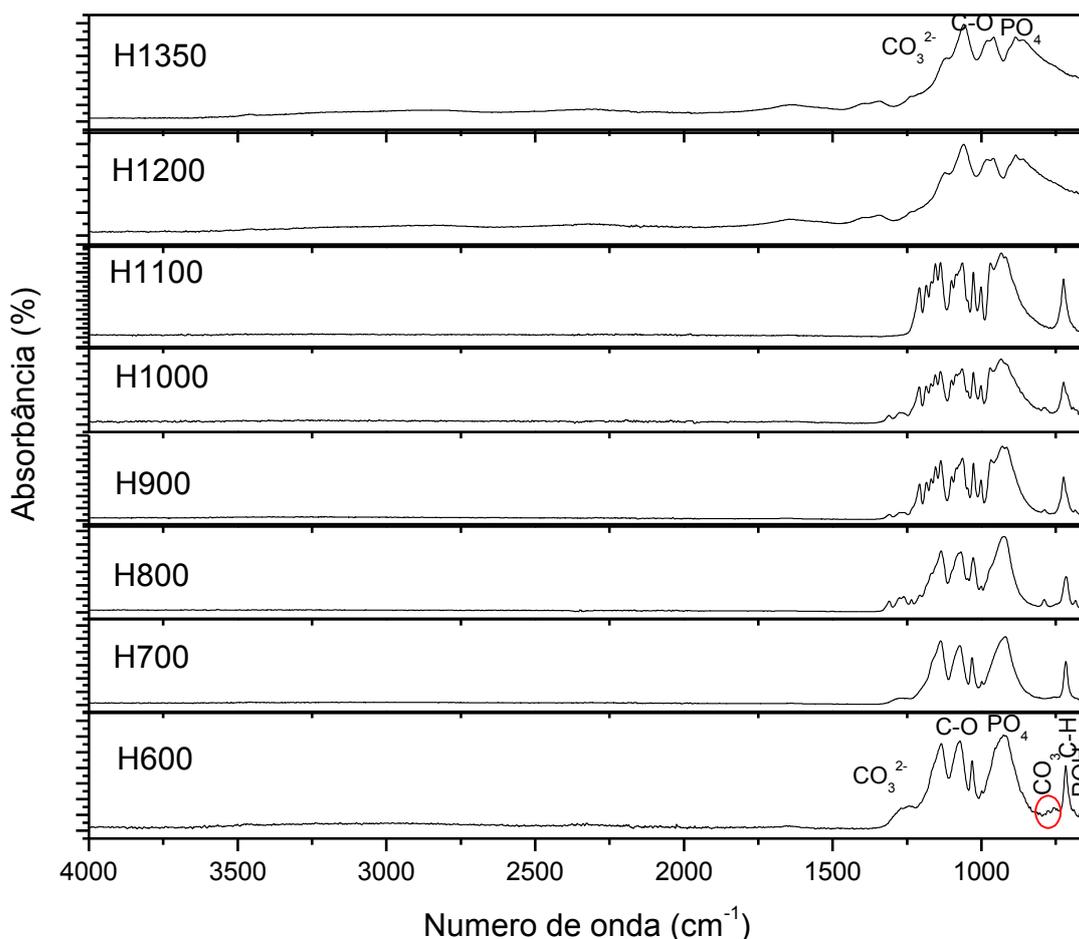


Figura 2 - espectro de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras dos fosfatos calcinados em diferentes temperaturas

As bandas de absorção situadas a 450 e 523 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento P-OH do grupo HPO_4^{2-} . A banda em torno de 715 cm^{-1} está relacionada à vibração de estiramento do grupo C-H, e a banda por volta de 922 cm^{-1} , 1033 e 1075 está relacionada às vibrações de estiramento simétrico do grupo PO_4^{3-} . A banda localizada em 1271 e 1136 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e deformação fora do plano, respectivamente da ligação C-O. Estas bandas também foram observadas por Fernandes (2007) ⁽¹³⁾, quando sinterizaram e caracterizou fosfatos de cálcio puros, partindo das razões molares Ca/P de 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5 e modificou quimicamente através de reação de silanização com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, visando aplicá-lo na adsorção de Cu^{2+} em solução.

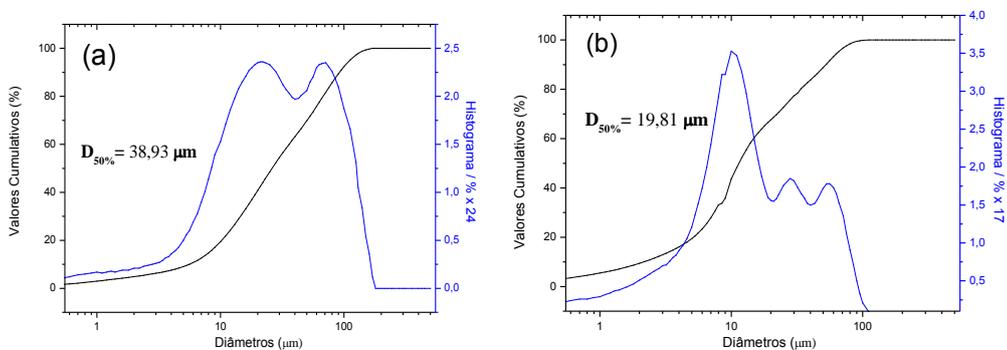
A Figura 3 ilustra a distribuição granulométrica das amostras dos fosfatos de cálcio calcinado em diferentes temperaturas. Os fosfatos de cálcio

apresentaram distribuições distintas, mas em sua maioria bimodal. A temperatura de calcinação influenciou na distribuição dos aglomerados. Para o fosfato calcinado a 600°C, observou-se uma distribuição larga bimodal com tamanho mediano de aglomerados de 38,93 μm .

Para o fosfato calcinado a 700°C, observou-se uma distribuição larga trimodal com tamanho mediano de aglomerados de 19,81 μm . Para o fosfato calcinado a 800°C, observou-se uma distribuição larga bimodal com tamanho mediano de aglomerados de 50,62 μm . Observou-se, ainda que o fosfato de cálcio calcinado a 900°C apresentou uma distribuição larga monomodal, com tamanho mediano de aglomerados de 35,72 μm .

Para a temperatura de 1000°C, observou-se uma distribuição larga monomodal, com tamanho mediano de aglomerados de 35,03 μm . Na temperatura de 1100°C, o fosfato de cálcio apresentou uma distribuição larga bimodal com tamanho mediano de aglomerados de 108,05 μm . Na temperatura de 1200 e 1350°C, observou-se uma distribuição larga bimodal com tamanho mediano de aglomerados de 20,88 e 6,99 μm , para o fosfato de cálcio a 1200 e 1350 °C, respectivamente.

Baseado nestes resultados verificou-se a influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia das amostras, ou seja, à medida que se elevou a temperatura de calcinação até 900°C, houve uma mudança no tipo de distribuição, tendendo a ser mais estreito e com características monodal e um maior tamanho médio de aglomerados. A partir desta temperatura verificou-se que o comportamento é aleatório.



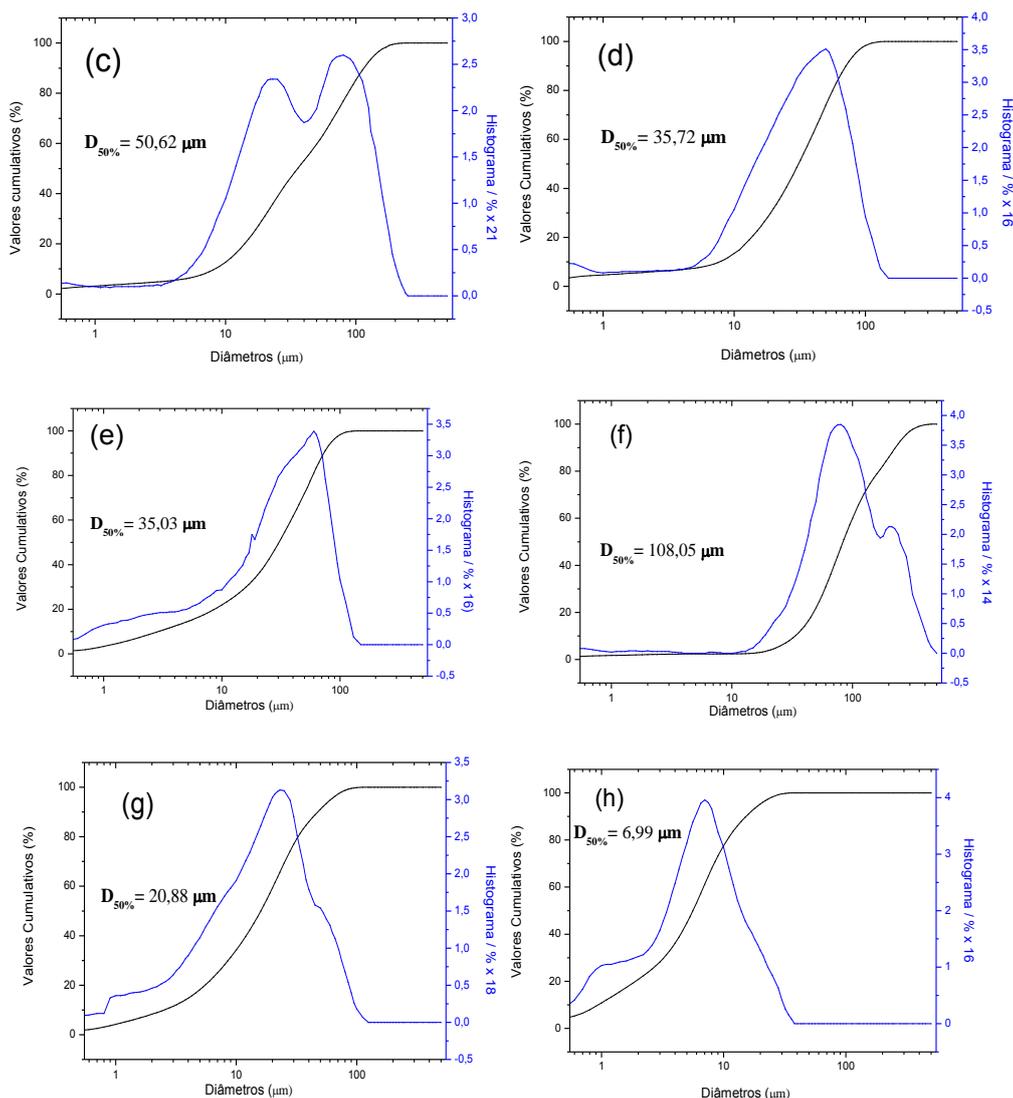


Figura 3- Distribuição de tamanho de aglomerados para as amostras dos fosfatos de cálcio calcinado a: a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C, e) 1000°C, f) 1100°C, g) 1200°C, e h) 1350°C.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que: Durante a síntese pelo método de via úmida, a forma de gotejamento do ácido fosfórico é decisiva no tipo de fase do fosfato desejado. A elevação da temperatura de calcinação provoca mudanças na estrutura e morfologia dos fosfatos. Temperaturas de calcinação mais baixas, entre 600 - 800°C foram as melhores, pois favoreceu a formação fosfato tricálcio como fase majoritária, que é um fosfato de cálcio de interesse biológico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as instituições brasileiras CAPES, inct-INAMI, CNPq pelo apoio financeiro dado à pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- [1]. AZEVEDO, V. V. C. AZEVEDO; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M. – Materiais cerâmicos utilizados para implantes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, n. 3, p. 35-42, 2007.
- [2]. KUNES, K.; HAVRDA, J.; HRONÍKOVÁ, K.; GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Stabilization of bioceramic suspensions prepared from alumina-containing zirconia powders, *Ceramics*, v. 44, n.1, pp. 1-8, 2000.
- [3]. HENCH, L. L. e WILSON, J. An Introduction to Bioceramics. s.l.: World Scientific Publishing Co, 1993.
- [4]. KAWACHI, E. Y. Fosfatos de cálcio: porosidade, potencial de interface e comportamento in vivo. 1997, 100p. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química. UNICAMP, Campinas.
- [5]. VANDERSCHOOT, P. Treatment Options and Development of a Vertebral Replacement Implant, 2002. Tese de Doutorado. Holanda: Universidade Católica de Leuven.
- [6]. RHEE, S. H. Synthesis of hydroxyapatite viabmechanochemical tretment. *Biomaterials*, v.23, n.6, p.1147-1152, 2002.
- [7]. VARMA, H. K.; BABU, S. S. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceramics International*, v.31, n.4, p. 109-114, 2005.
- [8]. HONDA, T.; TAKAGI, M.; UCHIDA, N.; SAITO, K.; UEMATSU, K. Post-composition control of hydroxyapatite in an aqueous medium. *Journal Materials Science.: Materials in Medicine*, v.1, n.28, p.114-117, 1990.
- [9]. RODRIGUEZ-LORENZO, L. M.; VALLET-REGÍ, J. M. F. Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder *Biomaterials*, v. 22, n.5, p.583-588, 2001.
- [10]. FOOK, M. V. L. Desenvolvimento da técnica de deposição de hidroxiapatita na superfície de polietileno de ultra alto peso molecular para aplicação como biomaterial, 2005. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química. Araraquara.
- [11]. KLUNG, H.; ALEXANDER, L. “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, pp.491, 1962.
- [12]. MOTISUKE, M.; LAMBERT, C. S.; CARRODÉGUAS, R. G.; ZAVAGLIA, C. A. C. Fosfato de cálcio para reconstituição buco-maxilo-facial. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2005.
- [13]. FERNANDES, A. J. D. Fosfatos de Cálcio Modificados Organicamente com mercaptopropil-síntese, caracterização e aplicação, 2007. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

Study of the calcination temperature in samples of calcium phosphate synthesized by the method of direct way

Lima M. G., Santos P. T. A., Costa A. C. F. M.

ABSTRACT

The use of phosphates in bioceramics have attracted the interest of many researchers, especially when it is in the $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$, which allows the obtention of the hydroxyapatite. This work aims to investigate different calcination temperatures on the structural and morphological characteristics of samples of calcium phosphates synthesized by the method of direct way, aiming for hydroxyapatite as a major phase. For this purpose, we used the calcium hydroxide and phosphoric acid in the $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$. The samples were calcined at temperatures of 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 and 1350°C/2h, and characterized by XRD, FTIR and Size Distribution. The XRD showed that 600-800°C, the major phase is the tricalcium phosphate, 900-1100°C, there is a phase calcium pyrophosphate. And at 1200 and 1350 ° C, there is a phase monetite. The infrared spectrum showed the characteristic vibrations of calcium phosphates in all conditions studied. It was observed from the results of FTIR presence of bands of the P-OH group and HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , for all temperatures studied. The highest average size of agglomerates of 108.05 mM was observed for the temperature of 1100 ° C.

Keywords: calcium phosphates, bioceramics, direct way.