

Influência da Temperatura de Calcinação na Estrutura e Morfologia de Biocerâmica de HAp

C. M. L. Teixeira, P. T. A. Santos, P. A. Rodrigues¹, A. C. F. M. Costa

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

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre a estrutura e morfologia de amostras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada pelo método via úmida. Para obter a hidroxiapatita se utilizou como precursor uma solução de hidróxido de cálcio e de ácido fosfórico a 1M. A solução de hidróxido de cálcio foi agitada e aquecida até 80°C e em seguida gotejada com a solução de ácido fosfórico. Após o líquido sem evaporado foi levado à estufa a 100°C e peneirado. A amostra de HAp como sintetizada foi submetida a calcinação a 900°C e 1100°C/2 horas. A amostra como sintetizada e após calcinação foram caracterizadas por DRX, FRX, FTIR, MEV e TGA. Os resultados de DRX revelaram a presença de fase de hidroxiapatita, para a amostra sem calcinar e nas duas temperaturas de calcinação investigadas. Os espectros de FTIR apresentaram bandas do grupo CO_3^{2-} e PO_4^{3-} . Através da micrografia do MEV, observou-se a formação de aglomerados na forma de flocos porosos de formato aproximadamente esférico.

Palavras-chaves: hidroxiapatita, calcinação, temperatura.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de obtenção de novos materiais para substituição de partes do corpo humano que foram destruídas ou danificadas tem despertado grande interesse. 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⁾.

A hidroxiapatita sintética 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

hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos ^(2,3).

A hidroxiapatita podem ser obtidos por via seca ou úmida. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem a alta reprodutividade e o baixo custo ^(4,5). Outros destacam a via-úmida pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo, além de permitir a obtenção de biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica melhor definida e possibilitando controle nas condições de síntese ^(6,7).

Dois tipos de hidroxiapatita devem ser considerados: a sintetizada em altas temperaturas, que apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, e as hidroxiapatita sintetizada em baixas temperaturas, precipitada por via úmida, que apresentam baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos. A hidroxiapatita precipitada por via úmida possui características similares às do tecido ósseo e dentário, diferentemente da hidroxiapatita sintetizada a altas temperaturas⁽⁸⁾.

Os processos de precipitação (via úmida) consistem na adição de grupos fosfatos a suspensões que contenham íons de cálcio, podendo partir de diferentes reagentes. A reação de neutralização que utiliza ácido fosfórico e hidróxido de cálcio apresenta maior potencial para produção da hidroxiapatita (HAp), uma vez que se tem apenas água como subproduto da reação. O produto desta reação pode não ser necessariamente o material desejado, mas um intermediário que, após tratamento térmico, será convertido ao produto esperado ⁽⁹⁾.

Os métodos de precipitação apresentam variáveis tais como: pH, temperatura de obtenção, concentração molar dos reagentes, taxa de adição de reagentes, tempo de agitação, tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação. O tempo de envelhecimento e a cinética de reação são variáveis críticas para a pureza e características cristalográfica do material obtido ⁽⁸⁾.

Baseado no exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre a estrutura e morfologia de amostras de hidroxiapatita (HAp) sintetizada pelo método via úmida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

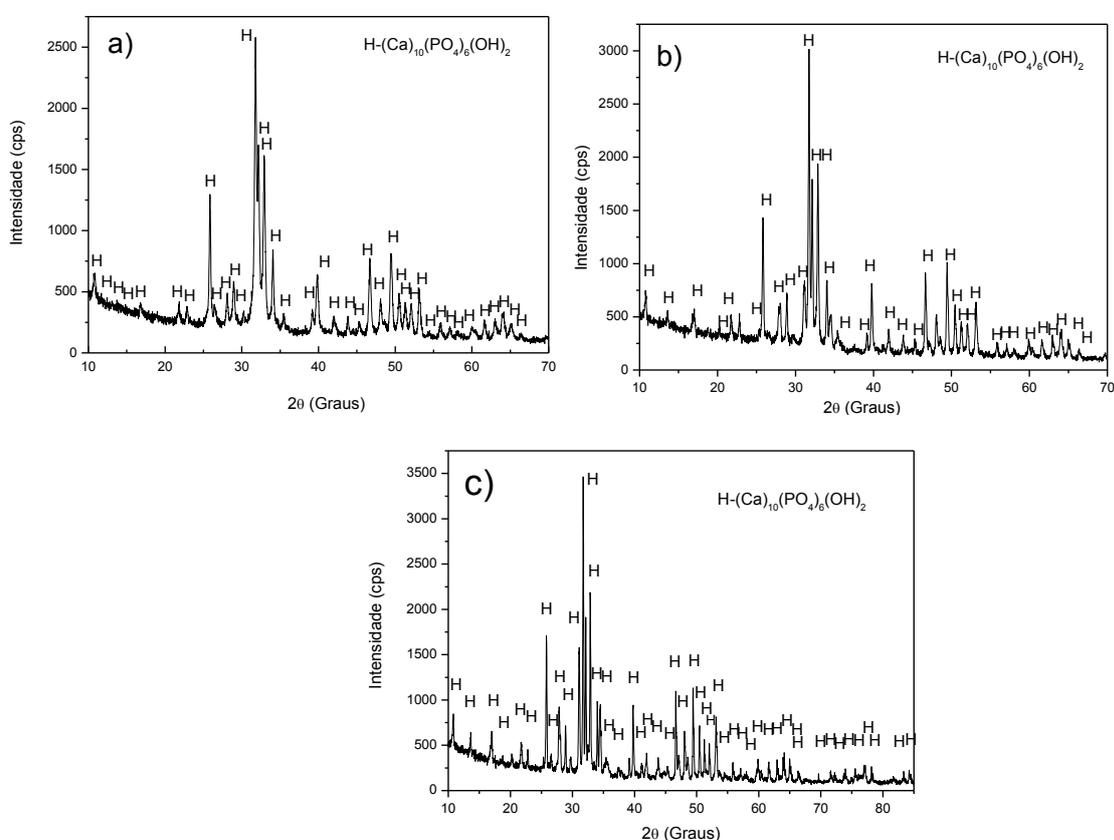
A amostra de hidroxiapatita foi obtida pelo método via úmida envolvendo uma reação ácido-base denominada neutralização entre as soluções de ácido fosfórico e hidróxido de cálcio. Foram preparadas 100 mL de cada solução, uma de hidróxido de cálcio e outra de ácido fosfórico, ambas com concentrações 1 molar. Apenas 60 mL da solução ácida foi adicionada com controle de vazão à solução alcalina, previamente aquecida à temperatura de $\pm 80^{\circ}\text{C}$, sob constante agitação magnética. Após a completa adição da solução de ácido fosfórico, o produto obtido permaneceu por um período de ± 50 minutos, sob agitação magnética à temperatura de 100°C , até que o líquido fosse totalmente evaporado e obtivesse uma pasta viscosa. Essa pasta viscosa foi levada para a estufa a $110^{\circ}\text{C}/24$ horas. Em seguida, o produto final (hidroxiapatita) foi desaglomerado no almofariz, passado em peneira de malha 325 mesh ($45\ \mu\text{m}$), e calcinada a 900°C e 1100°C por 2 horas.

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 $85^{\circ} 2\theta$, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). 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 ⁽¹⁰⁾. Os espectros de FTIR foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e $400\ \text{cm}^{-1}$, com resolução de $4\ \text{cm}^{-1}$ e 100 varreduras. As curvas termogravimétricas foram obtidos termo balança, Shimadzu TGA-60, numa atmosfera de nitrogênio em cadinho de alumina, o fluxo de $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que varia da temperatura ambiente a 1000°C .

3. RESULTADOS

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X, para hidroxiapatita experimental sem calcinar e hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C e 1100°C

De acordo com o difratograma de raios X, observa-se que foi possível obter a hidroxiapatita pelo método via úmida, isso é comprovado pela formação da fase única da hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ identificada de acordo com a ficha JCPDS 89-6437. Mediante a Figura 1b e 1c, observou-se que a hidroxiapatita experimental obtida pelo método via úmida e calcinada $900^\circ C$ e $1100^\circ C$, apresentaram comportamento semelhante à hidroxiapatita experimental não calcinada, ou seja, em ambas as temperaturas de calcinação de $900^\circ C$ e $1100^\circ C$ (Figura 1b e 1c), observou-se apenas a fase única da hidroxiapatita de $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ de acordo com a ficha JCPDS 89-6437.



que nesta condição, além da presença da hidroxiapatita (HAp), havia traços de fosfato tricálcio (TPC) ⁽¹¹⁾.

A Tabela 1 exibe os dados semi-quantitativos da composição elementar da hidroxiapatita experimental sem calcinar e hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C e 1100°C, obtido por fluorescência de raios X. Observamos mediante os dados, que os valores encontrados por meio da análise de EDX para a hidroxiapatita experimental sem calcinar, calcinada a 900°C e 1100°C, foram distintos dos valores teóricos calculados para a hidroxiapatita $(Ca)_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Para a hidroxiapatita experimental sem calcinar, a quantidade de P_2O_5 aumentou 14,44% e a quantidade de CaO reduziu 18,94% em relação aos valores teóricos, provavelmente referente as impurezas presentes nos reagentes.

Tabela 1 - Fluorescência de raios X da hidroxiapatita.

Óxidos	% Teórica	HC	HC9	HC11
P_2O_5	42,38	48,5	47,6	44,7
CaO	55,83	47,8	48,7	51,1
H_2O	1,79	n.d.	n.d.	n.d.
SiO_2	-	3,564	3,462	3,164
SrO	-	0,116	0,232	0,878
Fe_2O_3	-	0,018	47,6	0,218

Para a hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C, a quantidade de P_2O_5 aumentou 12,32% e a quantidade de CaO reduziu 12,77% em relação aos valores teóricos. Para a hidroxiapatita experimental calcinada a 1100°C, a quantidade de P_2O_5 aumentou 5,47% e a quantidade de CaO reduziu 8,47% em relação aos valores teóricos. Os demais óxidos observados experimentalmente e que não constam na composição teórica da HAp provavelmente são proveniente das impurezas.

A Figura 2 ilustra os espectros na região do Infravermelho com transformada de Fourier para a hidroxiapatita experimental sem calcinar e hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C e 1100°C/120min. Observamos

que a hidroxiapatita experimental, calcinada 900° e 1100°C, apresentam comportamento semelhante nos três espectros de infravermelho.

As bandas em torno de 2925 cm^{-1} e na faixa de 715 a 750 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento do grupo C-H. A banda por volta de 1735 cm^{-1} as vibrações do grupo C=O, e as bandas situadas a 1165, 1257 e 1377 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações do grupo C-O. A banda larga em torno de 3440 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos $\gamma(\text{O-H})$, dos grupos hidroxilas livres ou ligados a hidrogênio, resultante da água fisicamente adsorvida. Esta banda de absorção está presente devido o uso de KBr (higroscópico) necessário para a preparação das pastilhas para a análise de infravermelho ^(12,13).

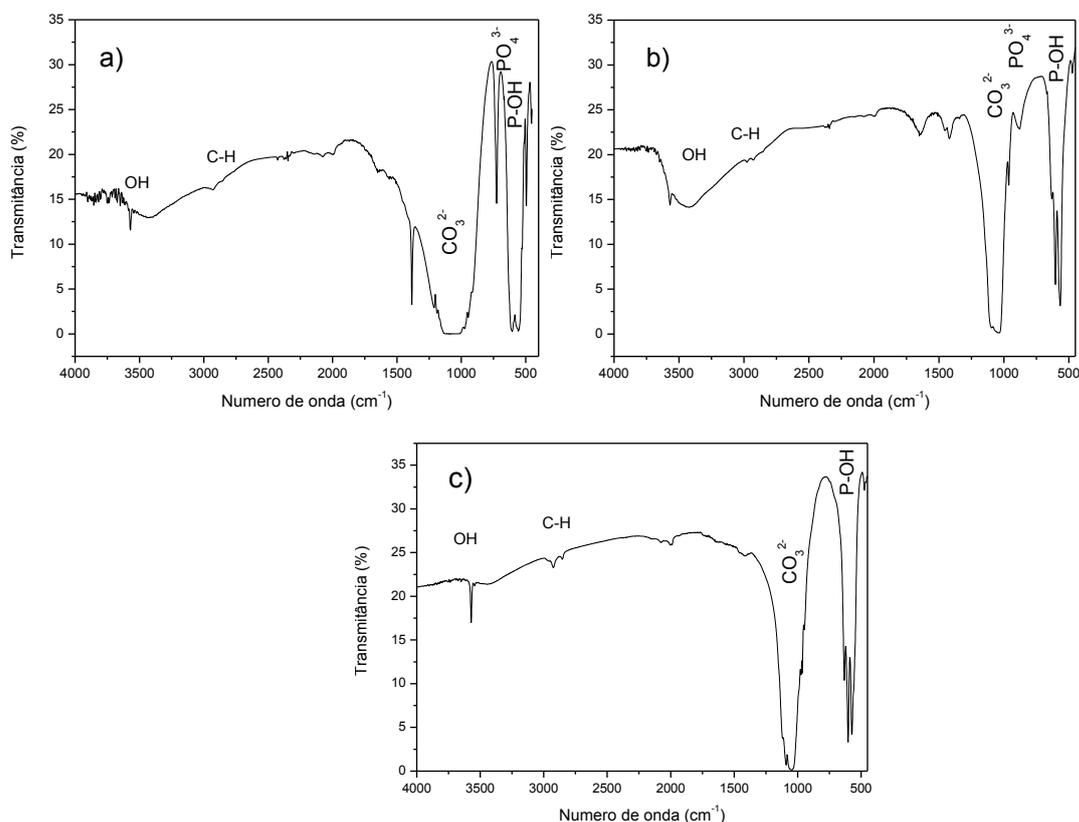


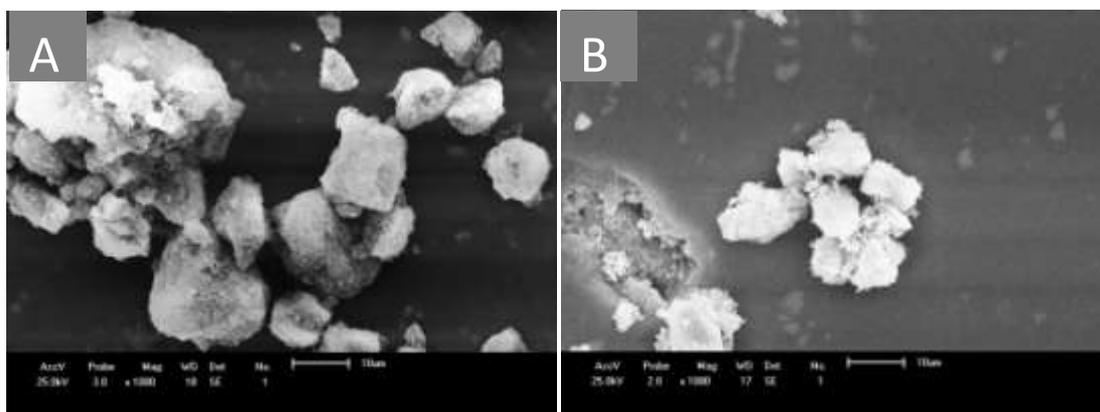
Figura 2- Espectro de FTIR para a) hidroxiapatita experimental sem calcinar, b) calcinado a 900°C e c) calcinado a 1100°C/120min.

Em 1058 cm^{-1} observa-se uma banda correspondente às vibrações de estiramento antisimétrico do grupo CO_3^{2-} . A banda por volta de 721 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento simétrico do grupo PO_4^{3-} . As bandas

de absorção situadas a 486 e 558 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento P-OH do grupo HPO_4^{2-} , enquanto que a banda situada a 621 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação O-P-O do grupo PO_4^{3-} ou do grupo HPO_4^{2-} .

As bandas observadas para os fosfatos de cálcio sinterizados foram semelhantes a observada por Fernandes (2007)⁽¹⁴⁾, quando sintetizou 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. O autor observou as seguintes bandas: em 3570 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento de grupos (OH^-), tanto da água adsorvida, quanto dos grupos (OH^-) dos fosfatos, e sua deformação aparece em 1637 cm^{-1} ; entre 3700 e 2600 cm^{-1} que está associada à água fisicamente adsorvida; em 2916 cm^{-1} aparece uma banda correspondente ao estiramento do grupo P-O(H).

A Figura 3 ilustra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para hidroxiapatita experimental sem calcinar e calcinado a 900°C e 1100°C. Observamos que para todas as micrografias há a formação de aglomerados com formato aproximadamente esférico, e com uma estreita distribuição de tamanho. Mediante a Figura 3a, observa-se que os aglomerados são maiores quando comparado com os aglomerados da hidroxiapatita calcinada a 900°C (Figura 3b) e 1100°C (Figura 3c). Para a Figura 3a, estes aglomerados são constituídos de partículas com tamanho variando de 2,6 a 20,58 μm e tamanho médio de 10,61 μm , e com baixa porosidade interpartícula.



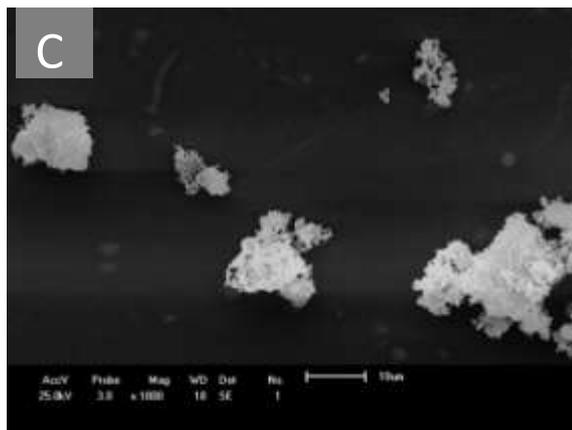


Figura 3- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para a) hidroxiapatita experimental sem calcinar, b) calcinado a 900°C e c) calcinado a 1100°C/120min.

Para a Figura 3b, se observa a formação de aglomerados com formato aproximadamente esférico, e com uma estreita distribuição de tamanho. Verifica-se que estes aglomerados são constituídos de partículas com tamanho variando de 3,3 a 38,7 μm e tamanho médio de 12,7 μm , e com porosidade interpartícula. Para a Figura 3c, estes aglomerados são constituídos de partículas com tamanho variando de 2,05 a 11,47 μm e tamanho médio de 5,79 μm , e com baixa porosidade interpartícula.

A Figura 4 ilustra as curvas termogravimétricas para hidroxiapatita experimental sem calcinar e calcinado a 900°C e 1100°C/120min. A hidroxiapatita experimental sem calcinar (Figura 4a) apresentou duas perdas de massa. Uma perda de massa de 0,167 mg no intervalo 25-427°C, correspondendo a 4,96%, provavelmente atribuída a perda de água. Em 427-469°C apresentou uma perda de massa de 0,059 mg, correspondendo a 1,753% de perda de massa quando comparado com a massa inicial. A perda de massa total foi de 0,126 mg, correspondendo 4,52%. O pico endotérmico próximo a 400°C denota a temperatura de fusão da hidroxiapatita.

A hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C e 1100°C (Figura 4b e 4c), não apresentou perda de massa referente a água, isso deve ter se dado em virtude da temperatura de calcinação ser suficiente para eliminar a água. Para a hidroxiapatita experimental calcinada a 900°C, tem-se um ganho de massa de 0,157 mg, o que corresponde a um aumento de 4,54% em relação a massa da amostra inicial. Para a hidroxiapatita experimental calcinada a

1100°C, observa-se um ganho de massa de 0,063 mg, correspondendo a 1,90%.

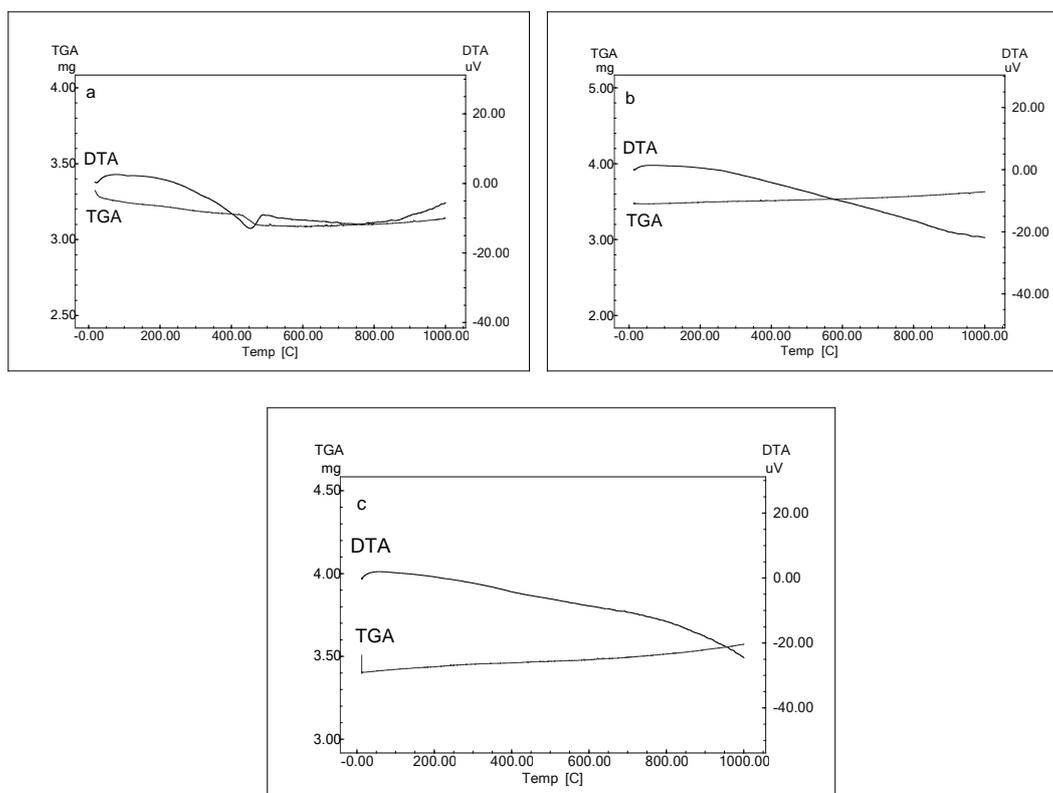


Figura 4- Curvas Termogravimétricas para a) hidroxiapatita experimental sem calcinar, b) calcinado a 900°C e c) calcinado a 1100°C.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que foi possível obter a hidroxiapatita pelo método via úmida, antes e após o tratamento térmico, isso é comprovado pela formação da fase única da hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. A temperatura de calcinação provocou mudanças na estrutura e morfologia da hidroxiapatita.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- [1]. WONG , J. Y. , BRONZINO, J. D. Biomaterials, Publisher: CRC Press, 2007.
- [2]. MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo.1999. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz-Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia, Rio de Janeiro.
- [3]. VOLKMER, T. M.; SANTOS, L. A. dos. Influência do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas, Cerâmica, v. 53, p. 429-435, 2007.
- [4]. RHEE, S. H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment. Biomaterials, v. 23, p. 1147-1152, 2002.
- [5]. VARMA, H. K.; BABU, S. S. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. Ceramics International, v. 31, p. 109-114, 2005.
- [6]. 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.
- [7] 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.
- [8]. FILHO, H. N.; JÚNIOR, L. C.; NAGEM, H. D.; FRANCISCONI, P. A. S. Engenharia tecidual dos biomateriais. Scaffolds in tissue engineering bone. Innovations implant journal - biomaterials and esthetics, v. 1, n. 1, p. 54-62, 2006.
- [9]. HAYEK, E.; NEWESLEY, H. Inorganic Syntheses. New York: McGraw Hill, v. 7, p. 63-65, 1963
- [10]. KLUNG, H.; ALEXANDER, L. "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, pp.491, 1962.
- [11]. 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.
- [12]. KANDORI, K.; YASUKAWA, A.; ISHIKAWA, T. Preparation and Characterization of Spherical Calcium Hydroxyapatite. Chemistry Materials, v. 1, p. 26-32, 1995.
- [13]. NORDSTROM, E. G.; KARISSON, K. H.; Carbonate doped hidroxyapatite. Journal Materials Science, v.31, n.1, p.182-184, 1990.
- [14]. 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.

Influence of Calcination Temperature on the Structure and Morphology of HAp Bioceramics

C. M. L. Teixeira¹, P. T. A. Santos¹, P. A. Rodrigues¹, A. C. F. M. Costa¹

This study aimed to evaluate the influence of calcination temperature on the structure and morphology of samples of hydroxyapatite (HAp) synthesized by the wet method. For hydroxyapatite was used as precursor solutions of calcium hydroxide and phosphoric acid 1M solution of calcium hydroxide was stirred and heated to 80 ° C and then dropwise with a solution of phosphoric acid. After the liquid was evaporated without an oven at 110 ° C and sieved. The sample of PA as synthesized was submitted to calcination at 900 °C and 1100 °C / 2 hours. The samples as synthesized and after calcination were characterized by XRD, XRF, FTIR, SEM. The XRD showed the presence of phase hydroxyapatite for samples without calcining and both calcination temperatures studied. FTIR spectra showed bands group and PO_4^{3-} , CO_3^{2-} . Through the SEM micrograph, there is the formation of agglomerates in the form of porous flakes approximately spherical shape.

Keywords: hydroxyapatite, calcination, temperature.