

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PÓ CERÂMICO DE FOSFATO DE CÁLCIO: ELABORAÇÃO DE PÓS NANOCOMPÓSITOS

E.E.G. de Borba¹, N. H. A. Camargo², P. F. Franczak.², E. Gemelli²

^{1,2}Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Centro de Ciências Tecnológicas – CCT

¹Departamento de Física

²Departamento de Engenharia Mecânica – DEM

Rua Paulo Malschitzki, s/n. Zona Industrial Norte – Joinville – SC.

Joinville-SC – Brasil - CEP 89219-710

E-mail: emanuel_jlle@hotmail.com

Resumo *Os biomateriais de fosfatos de cálcio são promissores como substitutos ósseos na odontologia e traumatologia por oferecem microestruturas microporosas formadas por finos grãos, o que favorece a molhabilidade, capilaridade e a osseointegração do biomaterial pelo novo tecido ósseo formado. Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de uma matriz de fosfato de cálcio e a elaboração de três composições diferentes de pós nanocompósitos, com o uso de 5% em volume das respectivas segundas fases SiO₂; ZrO₂ e Al₂O₃-alfa na matriz fosfato de cálcio. Inicialmente preparou-se a matriz fosfato de cálcio utilizando carbonato de cálcio, ácido fosfórico, ultrassom em meio aquoso, moinho atritor de alta energia, secagem e calcinação, posteriormente realizou-se a elaboração dos pós nanocompósitos via moinho atritor de alta energia. Os pós obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, e outras técnicas de análise de materiais. A partir da síntese, obteve-se hidroxiapatita em escala nanométrica.*

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Nanocompósitos, Nanoestrutura, Caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Os pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio são obtidos por diferentes métodos e técnicas, estes são geralmente utilizados na elaboração de pós

nanocompósitos e/ou biomateriais. Os biomateriais nanocompósitos com microestruturas microporosas são uma nova classe de biomateriais de interesse científico, industrial e comercial. Esta nova classe de biomateriais apresenta-se promissora em aplicações odontológicas e traumatológicas, devido a suas características físicas e químicas que proporcionam a bioatividade, a biocompatibilidade e por poderem desempenhar o papel das funções do corpo humano no processo de reparação óssea^(1,2). Os biomateriais nanocompósitos vêm sendo elaborados e desenvolvidos por diferentes centros de pesquisa, com o uso de uma segunda fase nanométrica do tipo SiO₂; ZrO₂, TiO₂ e Al₂O₃-alfa, dispersa dentro da matriz fosfato de cálcio^(2,3,4). O interesse se encontra em elaborar biomateriais com novas características físicas, de microporosidade, área superficial de grãos e de microporos, promissoras a molhabilidade, capilaridade, osseointegração e a osseointegração^(5,2,3). Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de uma matriz de fosfato de cálcio para posterior a elaboração de três pós nanocompósitos através do uso de 5% em volume das respectivas segundas fases de SiO₂; ZrO₂ e Al₂O₃-alfa, dispersas na matriz fosfato de cálcio. Os pós obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X. O método de análise de partícula por difração laser serviu de apoio para determinação do tamanho de partículas e a técnica de infravermelho por transformada de Fourier para identificação dos grupamentos vibracionais de hidroxilas e fosfatos^(6,3,7).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter o fosfato de cálcio utilizou-se os precursores de carbonato de cálcio(CaCO₃), ácido fosfórico(H₂PO₄) e água destilada. A quantidade dos reagentes foi estabelecida para a razão Ca/P=1,67 molar. O interesse encontrou-se em produzir uma matriz cerâmica de fosfato de cálcio com estrutura cristalina da fase hidroxiapatita (HA). O método empregado na síntese foi através do processo reativo envolvendo as fases sólida/líquida de CaCO₃ e ácido fosfórico. Para realização da síntese incorporou-se o pó de CaCO₃ em um Becker contendo 250ml de água destilada sob agitação magnética, em seguida submeteu-se a suspensão coloidal a um processo de ultrassom de dez minutos com interesse de melhorar a dispersão do pó de carbonato de cálcio. Em seguida, incorporou-se H₃PO₄, gota a gota a uma taxa estimada de 1ml/min à solução coloidal de carbonato de cálcio. O processo de

agitação magnética permaneceu por duas horas, depois da adição do ácido a suspensão coloidal de fosfato de cálcio. Durante este período realizou-se medidas do valor do pH da solução coloidal a cada 5 minutos. Em seguida a solução coloidal foi colocada dentro de uma jarra de moinho atritor de alta energia, com 250ml de esferas de zircônia, com diâmetro de 2,5 mm e submetida ao processo de moagem por 2 horas. O material recuperado do moinho atritor foi seco em evaporador rotativo, apresentando-se sob a forma de material aglomerado na cor branca. Este passou pelo processo de moagem por almofariz e pistilo, e depois foi peneirado em malha de 100 μm , fornecendo o pó de fosfato de cálcio hidratado. Este foi à calcinação a temperatura de 900°C/2h, fornecendo o pó nanoestruturado de hidroxiapatita. Em seguida o pó obtido foi moído e peneirado conforme mencionado anteriormente. A elaboração dos pós nanocompósitos, foi realizada em moinho atritor de alta energia marca NETZSCH, com uma concentração sólido/líquido de 50%/50% em volume, conforme descrito por ⁽⁸⁾. O processo de mistura foi realizado por um período de 2h. A suspensão coloidal recuperada do moinho atritor passou pela secagem em evaporador rotativo, fornecendo os pós nanocompósitos de HA/Al₂O₃- α , HA/ZrO₂ e HA/SiO₂.

A caracterização morfológica foi realizada com ajuda de um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, de efeito campo, modelo JSM67017F, através do sistema de elétrons secundários (SE). Estes estudos foram realizados sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado, hidroxiapatita e pós nanocompósitos recuperados do moinho atritor.

A difratometria de raios X (DRX) serviu de apoio na caracterização cristalográfica dos pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio. As análises foram realizadas com ajuda de um difratômetro de raios X (DRX) marca SHIMADZU, modelo X-RAY DIFFRACTOMETER LAB X XRD-6000, com anti-catodo tudo de cobre, utilizou-se uma tensão de 40 kv e intensidade de corrente de 30mA, sendo o intervalo angular de varredura de 10° a 80°, com deslocamento do goniômetro de 2°/min em função de 2 θ . Os estudos foram realizados sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado, hidroxiapatita e nanocompósitos obtidos do moinho atritor.

Para a análise química utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), o que possibilitou a identificação das bandas vibracionais dos grupamentos OH⁻, HPO₄²⁻ e o PO₄³⁻. Empregou-se para este fim, o

uso do equipamento Perkin Elmer Spectrum, com refletância atenuada, com resolução de $4,00\text{ cm}^{-1}$.

A determinação do tamanho de partículas foi realizada para as diferentes composições dos pós nanoestruturados. As análises foram realizadas através do método de difração a laser, este estudo foi realizado com ajuda do analisador de partículas marca SHIMADZU modelo SALD-7001, com laser semiconductor azul-violeta ($\lambda = 405\text{nm}$), o qual permite a determinação de tamanho de partículas de 10nm a $500\mu\text{m}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de síntese foram realizadas medidas do valor do pH da solução coloidal, com objetivo de avaliar o comportamento e os parâmetros de síntese do fosfato de cálcio hidratado. As medidas do valor do pH da solução coloidal, foram realizadas a cada 5 minutos durante o processo de síntese. Posteriormente com a incorporação do CaCO_3 na solução aquosa, o valor de pH subiu até atingir um valor de aproximadamente 9,95. Depois com o acréscimo de ácido fosfórico gota a gota à solução coloidal houve uma regressão deste valor até 4,71, mas ao longo do processo de agitação magnética por duas horas, este valor subiu gradativamente estabilizando-se em aproximadamente 7,89. A figura 1 ilustra o comportamento da curva representativa das medidas do valor do pH, para a suspensão coloidal. Este comportamento também já foi observado por outros autores ^(6,9).

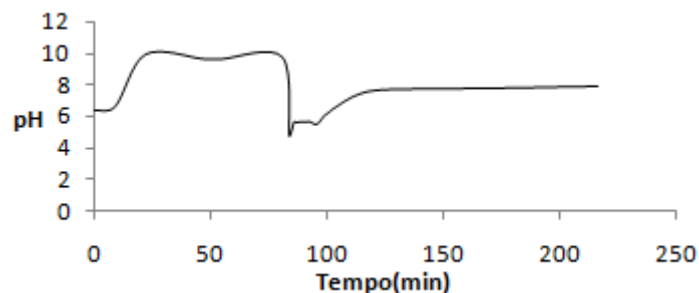


Figura 1. Curva representativa das medidas do valor do pH da suspensão coloidal.

A caracterização morfológica obtida sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado revelou, em sua micrografia, uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas, conforme pode ser observado na figura 2. Já para o pó obtido da

calcinação, observou-se em sua micrografia também, uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas (Figura 3), mas se comparado com a micrografia obtida sobre o pó nanoestruturado de fosfato de cálcio hidratado (Figura 2), constata-se claramente a coalescência dos cristais, agora representados pela fase hidroxiapatita.

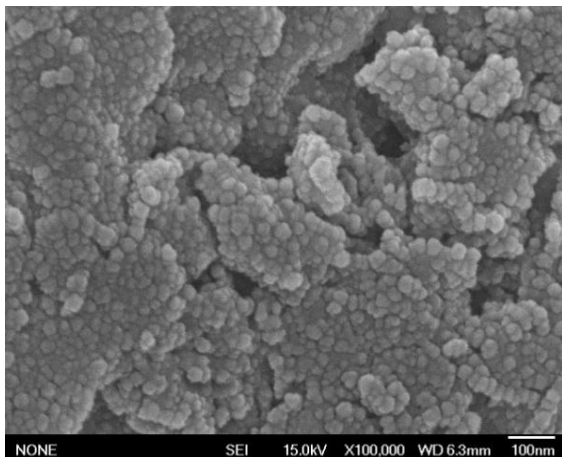


Figura 2. Morfologia do pó de Fosfato de cálcio hidratado.

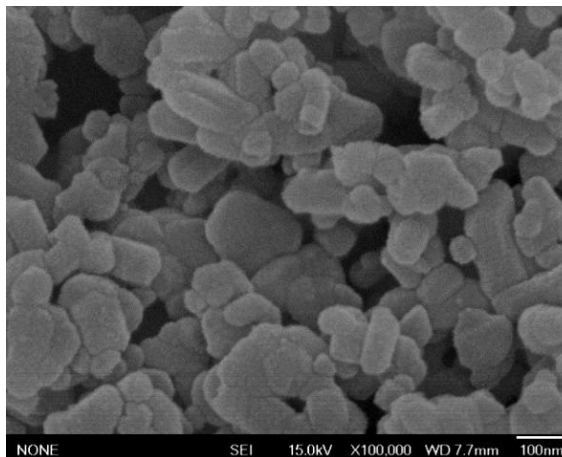


Figura 3. Morfologia do pó de HA.

Os resultados obtidos sobre os pós nanocompósitos de HA/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, HA/ ZrO_2 e HA/ SiO_2 , indicam em suas micrografias, ter ocorrido uma boa dispersão da segunda fase nanométrica na matriz hidroxiapatita. Observa-se ainda, uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas, conforme já constatado para a matriz hidroxiapatita. Outra observação para os pós nanocompósitos foi uma leve diminuição do tamanho das partículas e modificação de suas superfícies se for comparar as micrografias representadas pelas figuras 4(a), 4(b) e 4(c) com as da matriz hidroxiapatita (Figura 3).

Os resultados obtidos da análise do tamanho de partículas pelo método laser estão representados pelas figuras 5, 6, e 7. A figura 5 mostra o histograma da distribuição granulométrica obtido sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado. O histograma mostra uma curva de distribuição do tamanho das partículas variando de 15nm até aproximadamente 50nm, apresentando uma maior concentração de nanopartículas na faixa dos 25nm. Isto permite dizer que o método de síntese via úmido levou à obtenção de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratado, conforme também pode ser observado no resultado obtido pela microscopia eletrônica de varredura, representado pela figura 2.

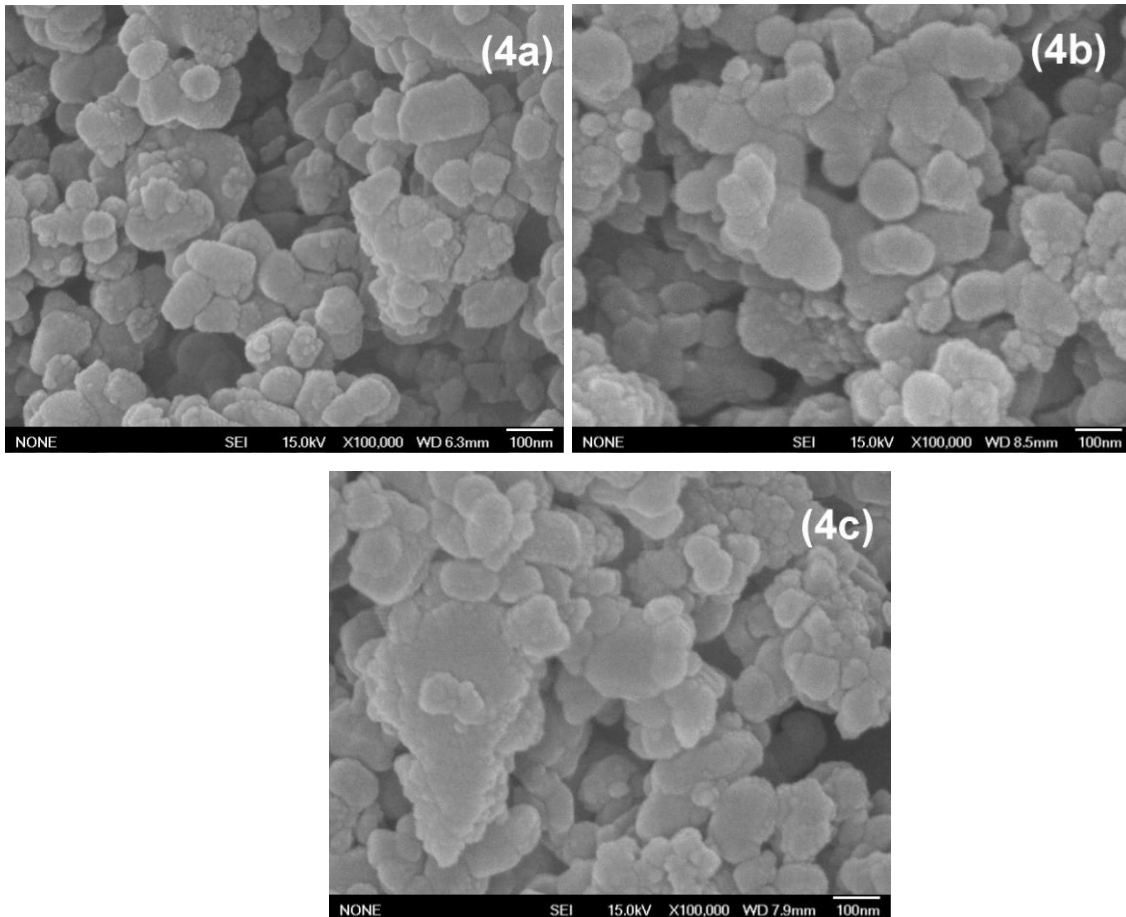


Figura 4. Morfologia dos pós nanocompósitos de **(4a)**HA/Al₂O₃-α, **(4b)**HA/SiO₂ e **(4c)**HA/ZrO₂ 5% em volume.

O histograma representado pela figura 6 revela a distribuição do tamanho de partículas obtido sobre o pó nanoestruturado de hidroxiapatita. O histograma mostra a distribuição do tamanho das partículas variando de 50nm até aproximadamente 1μm, sendo a maior representação em torno de 100nm. A parte do histograma representada pela distribuição de 100nm até 1μm, indica ainda, a presença de nanopartículas aglomeradas. Se compararmos os histogramas do pó de fosfato de cálcio hidratado com o da hidroxiapatita, observa-se claramente o aumento do tamanho das nanopartículas. Isto se deve ao processo de calcinação que conduziu a cristalização e coalescência dos cristais elementares da fase hidroxiapatita, conforme já observado nos resultados obtidos por microscopia (Figura 3) e de difratometria de raios X (Fig. 8).

Os estudos de análise granulométrica obtidos sobre os pós nanocompósitos não revelaram diferenças significativas entre seus histogramas, observando resultados semelhantes ao encontrado para a matriz hidroxiapatita, apresentando

tamanho das nanopartículas da ordem de 50nm à aproximadamente 100 nm, com a maior população em torno de 90 nm, conforme o histograma representado pela figura 7(a). Exceto para o caso do pó nanocompósito de HA/SiO₂, o qual manteve a maior parte do tamanho das nanopartículas em torno de 50 nm, conforme a figura 7(b).

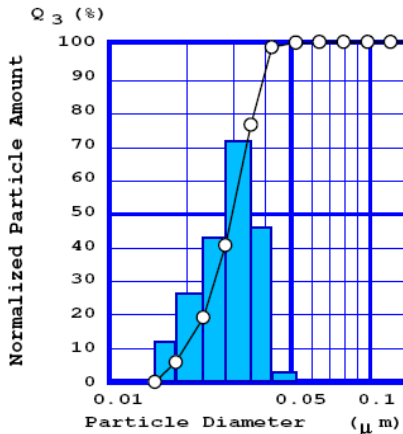


Figura 5. Histograma representativo da distribuição do tamanho de partícula para o pó nanoestruturado de fosfato de cálcio hidratado.

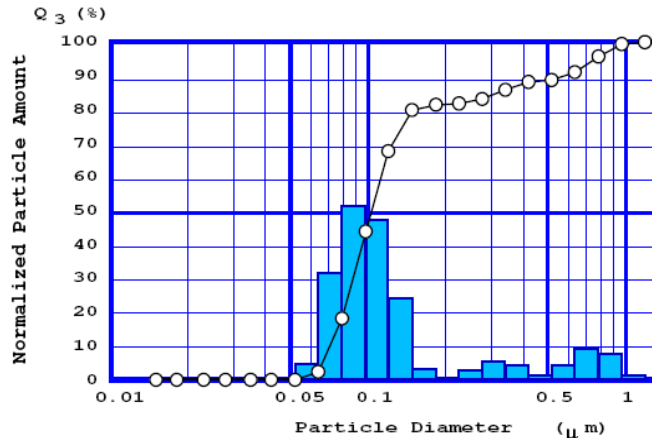


Figura 6. Distribuição do tamanho de partícula do pó de HA.

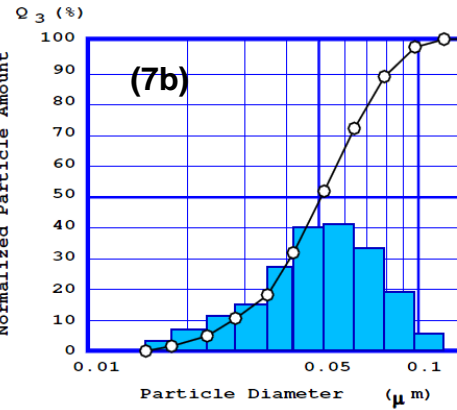
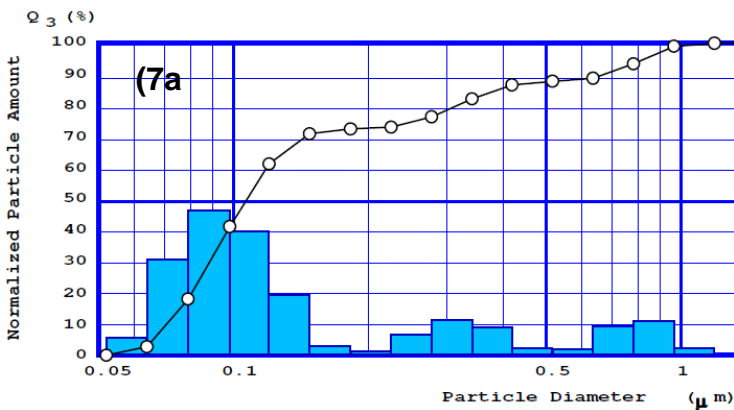


Figura (7a). Histograma representativo da distribuição do tamanho de partícula para os pó de HA/Al₂O₃-α e **(7b)** HA/SiO₂ 5% em volume.

Os estudos de caracterização pela difratometria de raios X e FTIR, serviram de apoio para identificação das fases presentes nas diferentes composições de pós nanoestruturados e grupamentos funcionais hidroxilas e fosfatos. A figura 8 e 9 mostram o difratograma de raios X e FTIR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado. O difratograma de raios X evidenciou os picos representativos da fase de

fosfato de cálcio hidratado na composição $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ficha 18-0303 JCPDS), caso já observado por outros autores que sintetizaram fosfatos de cálcio via úmida^(2,1,10). Conforme o FTIR (Fig.9), observa-se a presença das bandas vibracionais representadas pelo grupamento H_2O em 1635cm^{-1} e no extenso pico de 3320cm^{-1} . Outra observação foi a presença do grupamento vibracional CO_3^{2-} em 712cm^{-1} e 1444cm^{-1} .

O resultado obtido sobre o pó nanoestruturado de hidroxiapatita (HA), revelou em seu difratograma de raios X, representado pela figura 8, os picos representativos da fase hidroxiapatita na composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com sistema estrutural cristalino hexagonal e plano principal de difração [211] (ficha 74-0565 JCPDS), caso já observado por^(2,3) que utilizaram o método de síntese via úmida e moinho atritor de alta energia na elaboração de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio. Já o resultado obtido por FTIR (Fig. 9), mostrou em seu espectrograma as bandas vibracionais do grupamento OH^- em 3572cm^{-1} e 632cm^{-1} . Outra observação foi à presença da banda vibracional do grupamento CO_3^{2-} em 1461cm^{-1} , que pode ter sido uma falha de medida do equipamento, caso já observado por outros autores⁽⁹⁾. As bandas vibracionais representativas do grupamento PO_4^{3-} foram observadas em aproximadamente 1020cm^{-1} e em 600cm^{-1} , para os dois pós hidratado e HA. As bandas vibracionais referentes ao grupamento HPO_4^{2-} encontram-se em duas regiões, em 872cm^{-1} e em 560cm^{-1} , também para o pó hidratado e de HA, resultado já observado por outros autores^(9,11,6,2).

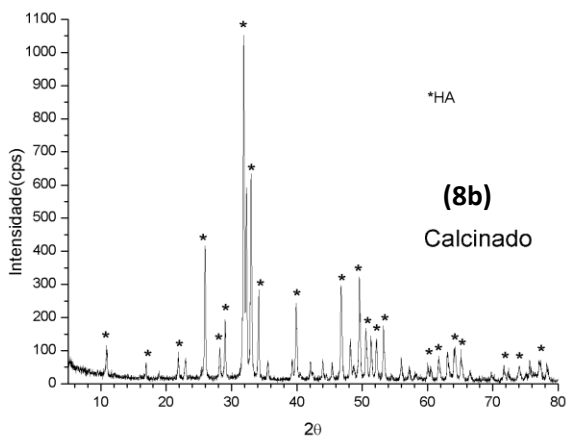
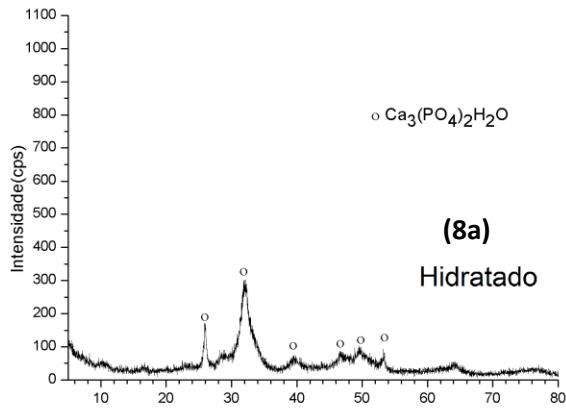


Figura (8a). Difratoograma de raios X obtido sobre o pó hidratado; **(8b).** Pó HA.

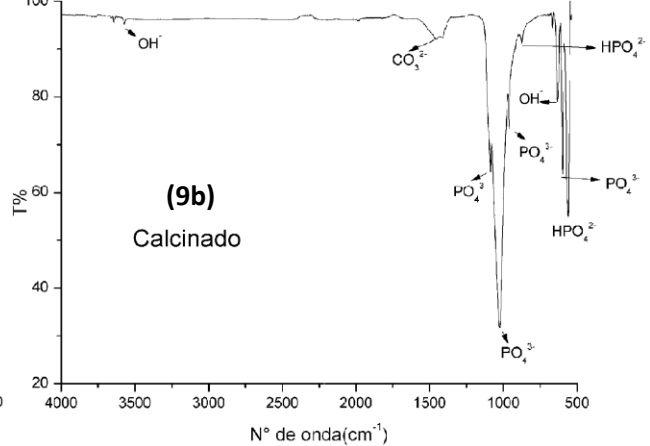
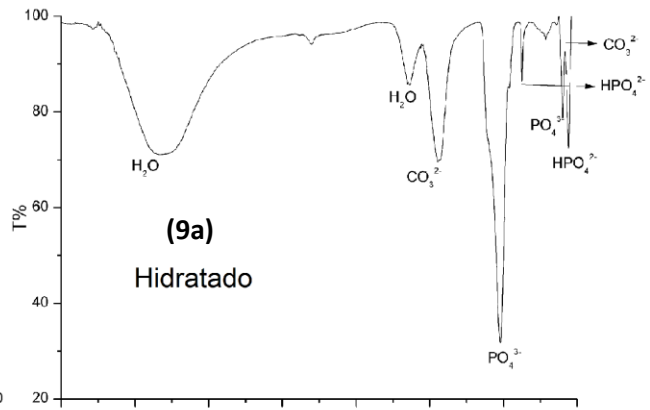


Figura (9a). FTIR obtido sobre o pó hidratado e **(9b).** Pó de HA.

Com relação aos pós nanocompósitos, observou-se nos difratogramas de raios X, apenas uma leve diminuição da intensidade dos picos se comparados com o difratograma da matriz HA, observando a redução mais representativa para o pó nanocompósito de HA/ZrO₂. Isto pode estar associado à presença da segunda fase na matriz HA, que pode ter contribuído com modificação da superfície das nanopartículas da matriz HA, levando a modificação da intensidade dos picos de difração da HA, conforme a figura 10a. Os resultados obtidos por FTIR (Fig. 10b) revelaram em seus espectrogramas as mesmas bandas vibracionais representativas dos grupamentos já encontrados para o pó da matriz de HA.

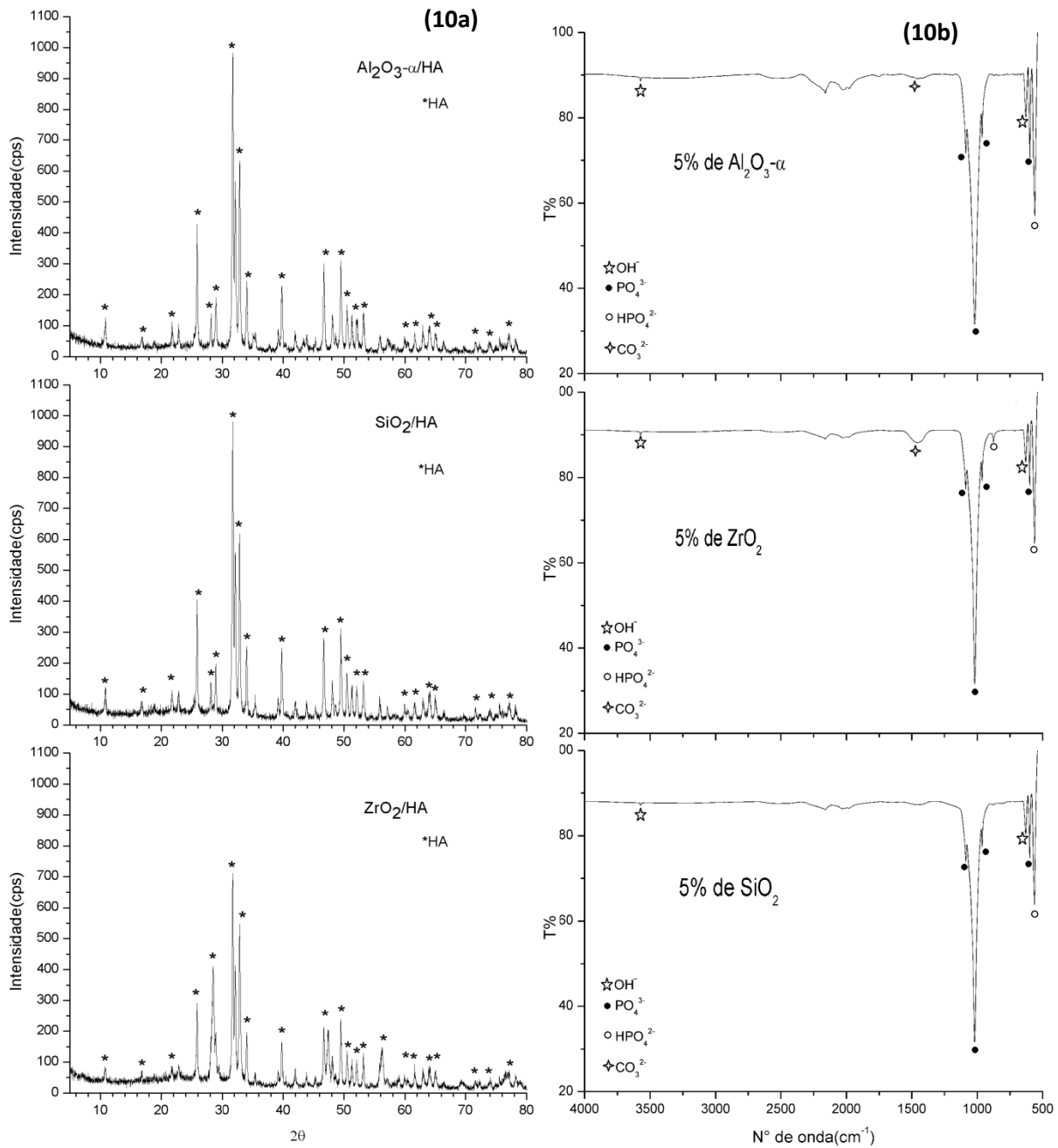


Figura 10. (10a) Difratomogramas de raios X e **(10b)** FTIRs obtidos sobre o pó nanocompósito de HA/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, HA/ SiO_2 e HA/ ZrO_2 5% em volume.

4. CONCLUSÕES

O método de síntese via úmido e a utilização do moinho atritor levou a obtenção de pós de nanoestruturados de fosfatos de cálcio hidratados. Os resultados obtidos com o uso da microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a fina morfologia das nanopartículas e a análise de partículas por laser mostrou em seus histogramas a distribuição do tamanho das nanopartículas. A calcinação dos pós de fosfatos de cálcio hidratados levou a obtenção da fase hidroxiapatita

nanoestruturada, matriz cerâmica utilizada na elaboração dos pós nanocompósitos. O método de mistura das fases em moinho por 2h se mostrou eficiente revelando haver uma boa dispersão das fases. Os resultados obtidos por raios X mostram uma leve diminuição da intensidade dos picos da fase hidroxiapatita para os pós nanocompósitos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa IC concedida; A UDESC - Joinville.

REFERÊNCIAS

- (1) DALMÔNICO, G.M.L. Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio e Hidroxiapatita: Elaboração de Composições Bifásicas HA/TCP- β para Aplicações Biomédicas. Dissertação de Mestrado UDESC - Joinville, p. 99, 2011.
- (2) CORRÊA, Pricyla. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos HA/Al₂O₃-a Sol-Gel Para Aplicações na Reconstrução óssea. Dissertação de Mestrado, UDESC - Joinville, p. 134, 2013.
- (3) NELSON, H. A. CAMARGO, SARAH A. de LIMA, ENORI GEMELLI; Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/TiO_{2n}Nanocomposites for Bone Tissue Regeneration, American Journal of Biomedical Engineering, p. 41-47, 2012.
- (4) SOUZA, Julio César Petto de. *Estudo e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos de Fosfatos de Cálcio/Al₂O₃- α Sol-Gel para Aplicações Biomédicas*, Dissertação de Mestrado, UDESC - Joinville, p.100, 2009.
- (5) REGALIN, B. D. DA C. Comportamento da neoformação óssea e osteointegração de biomateriais micro e nanoestruturados em ovinos, Dissertação de Mestrado UDESC, Lages, p. 76, 2014
- (6) PEREIRA, Luís Fernando. Elaboração e Caracterização de Biomateriais Nanocompósitos Granulados. 2013. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica, UDESC - Joinville, p. 57, 2013.
- (7) SANTOS, Rodrigo Brandão "Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Hidroxiapatita/Sílica-Gel" Dissertação Mestrado, UDESC - Joinville, p. 89, 2009.
- (8) DELIMA, S.A.; Camargo, N.H.A. ; Souza, J.C.P. ; Gemelli, E. *Synthesis and Characterization of Nanocomposites Powders Calcium Phosphate/Titanium Oxyde*

for Biomedical Applications. Seventh Internacional Latin American Conference on powder Technology, 2009, Atibaia. v. 1. p. 913-918, 2009.

- (9) SILVA, Daiara Floriano da. Síntese e Caracterização de Biomateriais de Fosfatos de Cálcio a Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas. Dissertação Mestrado UDESC - Joinville, p. 124, 2012.
- (10) BELLINI, O. J. Síntese e Caracterização de uma Matriz Óssea de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO₂n para Substituição e Regeneração Óssea. Dissertação de Mestrado UDESC - Joinville, p. 101, 2007.
- (11) KUMTA, P.N., SFEIR, C., LEE, D., OLTON, D., CHOI, D. Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization, *Acta Biomaterialia*, vol.1, p. 65-83, 2005.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A CALCIUM PHOSPHATE CERAMIC POWDER: PREPARATION OF NANOCOMPOSITE POWDERS

Abstract *The calcium phosphate biomaterials are promising as bone substitutes in dentistry and traumatology for offering microporous microstructure formed by fine grains, favoring the wettability, capillarity and osseointegration of the biomaterial for the new formed bone tissue. This work aimed at the synthesis and characterization of a matrix of calcium phosphate and the preparation of three different compositions of nanocomposite powders, using 5% by volume for respective second phases SiO₂; ZrO₂ e Al₂O₃-alpha in the calcium phosphate matrix. Initially the calcium phosphate matrix was prepared using calcium carbonate, phosphoric acid, ultrasound in aqueous medium, attrition mill high energy, drying and calcining, subsequently the preparation of nanocomposite powders via attrition mill high energy was performed. The powders obtained were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and other techniques for materials analysis. From the synthesis, was obtained nanoscale hydroxyapatite.*

Key-words: Hydroxyapatite, Nanocomposites, Nanostructure, Characterization.