

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE FOSFATOS DE CÁLCIO CALCINADOS OBTIDOS A PARTIR DE CONCHAS CALCÁRIAS FOSSILIZADAS

D. Floriano-Silva<sup>(1)</sup> \*; N. H. A. Camargo<sup>(1)</sup>; M. S. Schneider<sup>(1)</sup>; G.M.L. Dalmônico<sup>(1)</sup>,  
G.S. Teixeira<sup>(1)</sup>

(1) Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Centro de Ciências Tecnológicas – CCT

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PGCEM

Campus Universitário – Bairro Bom Retiro, 89.223-100- Joinville – SC

\*by-daya@hotmail.com

### RESUMO

As biocerâmicas de fosfato de cálcio obtidas de matérias primas naturais, vem sendo uma alternativa na produção de biomateriais para aplicações como substitutos ósseos. Este estudo teve como objetivo a caracterização físico-química de diferentes composições de pós de fosfatos de cálcio obtidos da calcinação a 900°C/2h. Estes foram sintetizados pelo método via úmida, nas razões Ca/P = 1,4; 1,5; 1,6; 1,67 e 1,7 molar a partir de um precursor natural de conchas calcárias fossilizadas, formadas por aragonita e calcita. Os pós obtidos foram calcinados fornecendo os fosfatos de cálcio. Os estudos de caracterização foram realizados com ajuda técnica difratometria de raios X (DRX), método teórico de análise quantitativa de composições bifásicas utilizado os DRX, Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), e por fim a Fluorescência de Raios-X (FRX). Os resultados obtidos demonstraram variações químicas e físicas para as diferentes composições de fosfatos de cálcio.

**Palavras Chave:** Conchas Calcárias, Fosfatos de cálcio, Caracterização química, Biocerâmica

### INTRODUÇÃO

As composições de fosfatos de cálcio produzidas a partir de matérias primas naturais são pesquisadas e demonstram serem promissoras em aplicações biomédicas, isto se deve por estes biomateriais apresentarem características cristalográficas semelhantes a do tecido ósseo. Pesquisas apontam as matérias primas de origens calcárias como os corais marinhos, conchas calcárias fossilizadas, ouriços do mar, cascas de ostras, sulfato de cálcio, cascas de ovos, ossos corticais bovinos, como precursores naturais utilizados no desenvolvimento de biomateriais

de fosfatos de cálcio <sup>(1, 2, 3, 4)</sup>. Outra vantagem da utilização destes, está em aproveitar os bens renováveis produzidos pela própria natureza. A utilização destes de forma racional pode contribuir com o meio ambiente e também serem utilizados como precursores naturais sustentáveis, na elaboração de biomateriais de fosfato de cálcio <sup>(1, 3, 4)</sup>.

Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização físico-química de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio obtidos da calcinação de fosfatos de cálcio hidratados a temperatura de 900°C/2h. Os estudos de caracterização foram realizados utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), método teórico de análise quantitativa de composições com o uso do DRX, infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e por fim a fluorescência de raios-X (FRX).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O método síntese utilizado para obtenção das diferentes composições de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratados foi o via úmida conforme descrito por <sup>(5)</sup>.

O pó recuperado da síntese, depois de seco passou pela moagem almofariz e pistilo e peneiramento na malha 100µm, em seguida foi calcinado à temperatura de 900°C/2h, fornecendo os pós de fosfatos de cálcio.

Os estudos de caracterização foram realizados para as diferentes composições de pós de fosfatos de cálcio recuperadas da calcinação. A difratometria de raios-X, que foi empregada, com objetivo de identificar as fases presentes nas composições de pós de fosfatos de cálcio. Para realização deste estudo, utilizou-se um difratômetro de raios X marca Shimadzu XRD-6000, anti-cátodo com tubo de cobre com comprimento de onda  $\lambda = 1,54060\text{Å}$ , com deslocamento do goniômetro de 2°/min., tensão de 40kv, intensidade de corrente de 30mA, em função de  $2\theta$  para um intervalo de varredura entre 10° a 67°.

Com interesse de melhor avaliação dos resultados obtidos pela difratometria de raios X, o método teórico de análise quantitativa de composições bifásicas utilizado por <sup>(6)</sup> foi empregado. Este método permite determinar teoricamente as concentrações das fases presentes nas composições bifásicas. Para realização dos cálculos utilizou-se os difratogramas de raios X obtidos sobre as composições de fosfatos de cálcio. Os cálculos foram realizados através da equação 1, levando-se em consideração sempre o plano principal de difração representado pelo pico de

maior intensidade de cada fase. Este método de análise quantitativa permite obter resultados teóricos bastante próximos dos valores experimentais.

A equação 1 apresenta a relação entre as fases HA e TCP- $\beta$ .

$$\text{TCP} = I_{\text{TCP}} / (I_{\text{TCP}} + I_{\text{HA}}) \quad (\text{Equação 1})$$

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier contribuiu na identificação dos grupamentos vibracionais OH<sup>-</sup> e dos fosfatos dentro dos pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio. O equipamento utilizado Foi um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 com refletância atenuada. O ensaio foi conduzido no intervalo de 4000 a 500cm<sup>-1</sup>.

Por fim utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X através do sistema de análise qualitativa e quantitativa com a identificação dos elementos presentes e sua concentração em %. Para este ensaio, utilizou-se o espectrômetro modelo Ray ny EDX-720, marca Shimadzu e tubo de ródio (5-50kW).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados encontrados mostram em seus difratogramas de raios X (Fig. 1), a presença dos picos representativos da fase fosfato de tricálcio- $\beta$  (TCP- $\beta$ ) e Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- $\beta$ , para a composição na razão Ca/P= 1,4 molar. Com o uso do método teórico de análise quantitativa de composições bifásicas escrito por <sup>(6)</sup>, realizou-se o cálculo para determinação das quantidades relativas das fases presentes nos pós de fosfatos de cálcio. Observou-se para a composição Ca/P = 1,4molar uma relação da ordem de 75%TCP- $\beta$ /25% Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- $\beta$ , caso já observado por outros autores <sup>(5,7)</sup>. Para as composições na razão Ca/P = 1,5 e 1,6 molar, constatou-se em seus difratogramas de raios X (Fig. 1) a presença dos picos representativos da fase fosfato de tricálcio- $\beta$  (TCP- $\beta$ ), isto está associado a razão Ca/P se aproximar do valor da composição TCP- $\beta$  típica formada pela razão Ca/P = 1,5molar. Para as composições 1,67 e 1,7molar observou-se nos difratogramas de raios X (Fig. 1) os picos representativos principalmente da fase hidroxiapatita e picos de menor intensidade da fase fosfato tricálcio- $\beta$  (TCP- $\beta$ ). Com o uso do método teórico de análise quantitativa de composições bifásicas descrito por <sup>(6)</sup>, observou-se para a composição na razão Ca/P= 1,67molar, uma relação de aproximadamente

58%HA/42%TCP- $\beta$ . Já a composição na razão Ca/P= 1,7molar, observou-se um leve aumento da concentração da fase hidroxiapatita (68%HA/32%TCP- $\beta$ ), se comparado com a composição 1,67molar. Isto está relacionado à maior quantidade de cálcio nesta composição durante o processo de síntese, esta maior quantidade de cálcio favorece a formação de uma maior concentração da fase hidroxiapatita, durante a calcinação do pó de fosfato de cálcio hidratado, caso já constatado por outros autores <sup>(8,9)</sup>.

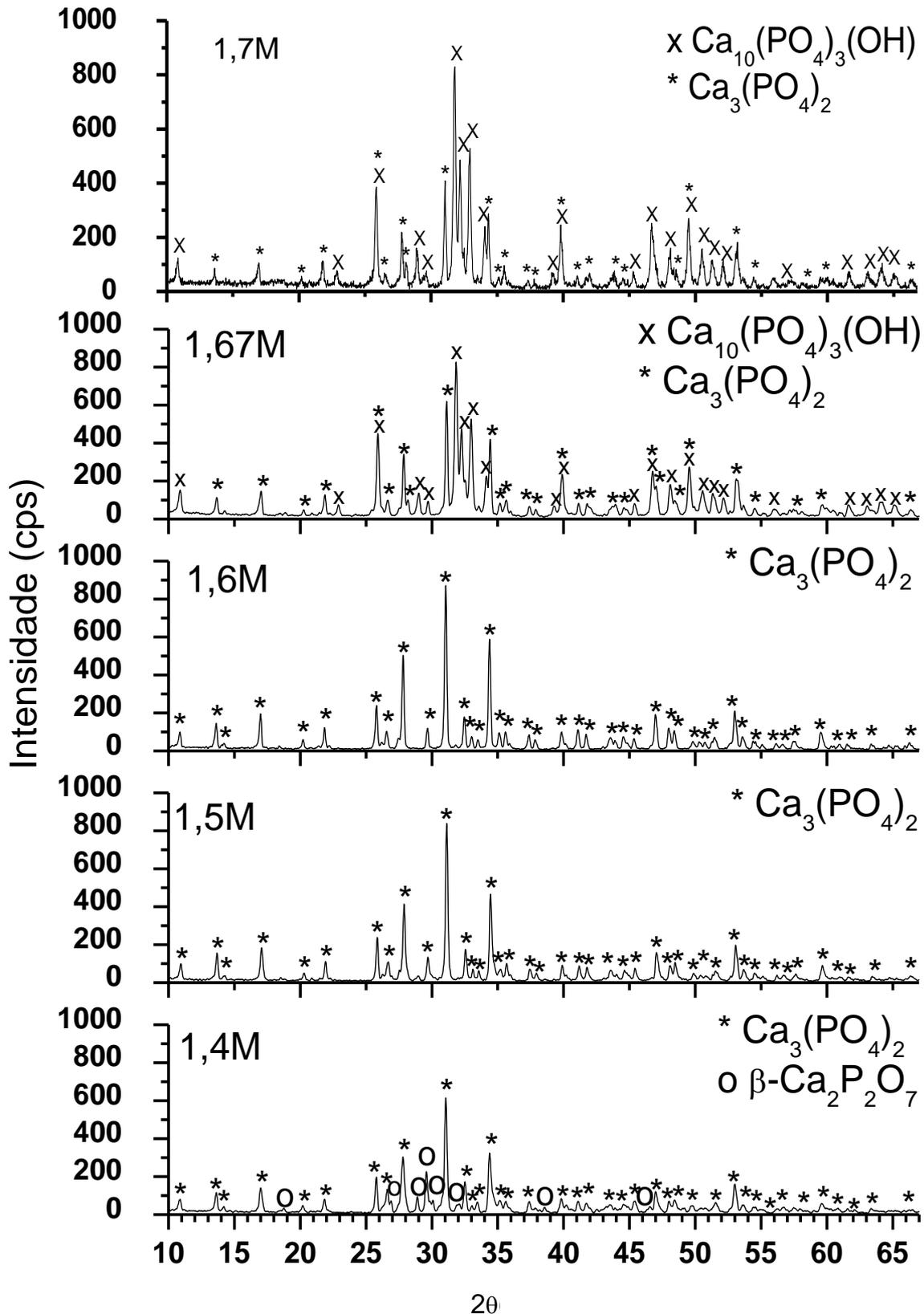


Figura 1- Difratoigramas de raios X obtidos sobre os pós de fosfatos de cálcio calcinados a temperatura de 900°C/2h.

A técnica de infravermelho ajudou na complementação dos estudos de caracterização, já obtidos da difratometria de raios X. Os resultados obtidos mostraram nos espectrogramas as principais bandas vibracionais do grupamento  $\text{PO}_4^{3-}$ , para as diferentes composições de pós de fosfato de cálcio, (Fig. 2). As bandas vibracionais representativas dos grupamentos  $\text{PO}_4^{3-}$  em aproximadamente  $1.041\text{cm}^{-1}$  e possivelmente o grupamentos Si-O, que segundo <sup>(10)</sup> podem se sobrepor, principalmente para as composições 1,4; 1,5 e 1,6molar, onde observa-se um alargamento das bandas vibracionais. Constataram-se ainda no espectrograma as bandas vibracionais próximas a  $601\text{cm}^{-1}$   $555\text{cm}^{-1}$  representativas de grupamentos  $\text{PO}_4^{3-}$ . A banda vibracional em  $725\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupamento vibracional  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , observado para a composição 1,4molar. Para as composições 1,67 e 1,7molar, em  $630\text{cm}^{-1}$ , revela as bandas típicas de absorção do grupamento  $\text{OH}^-$ .

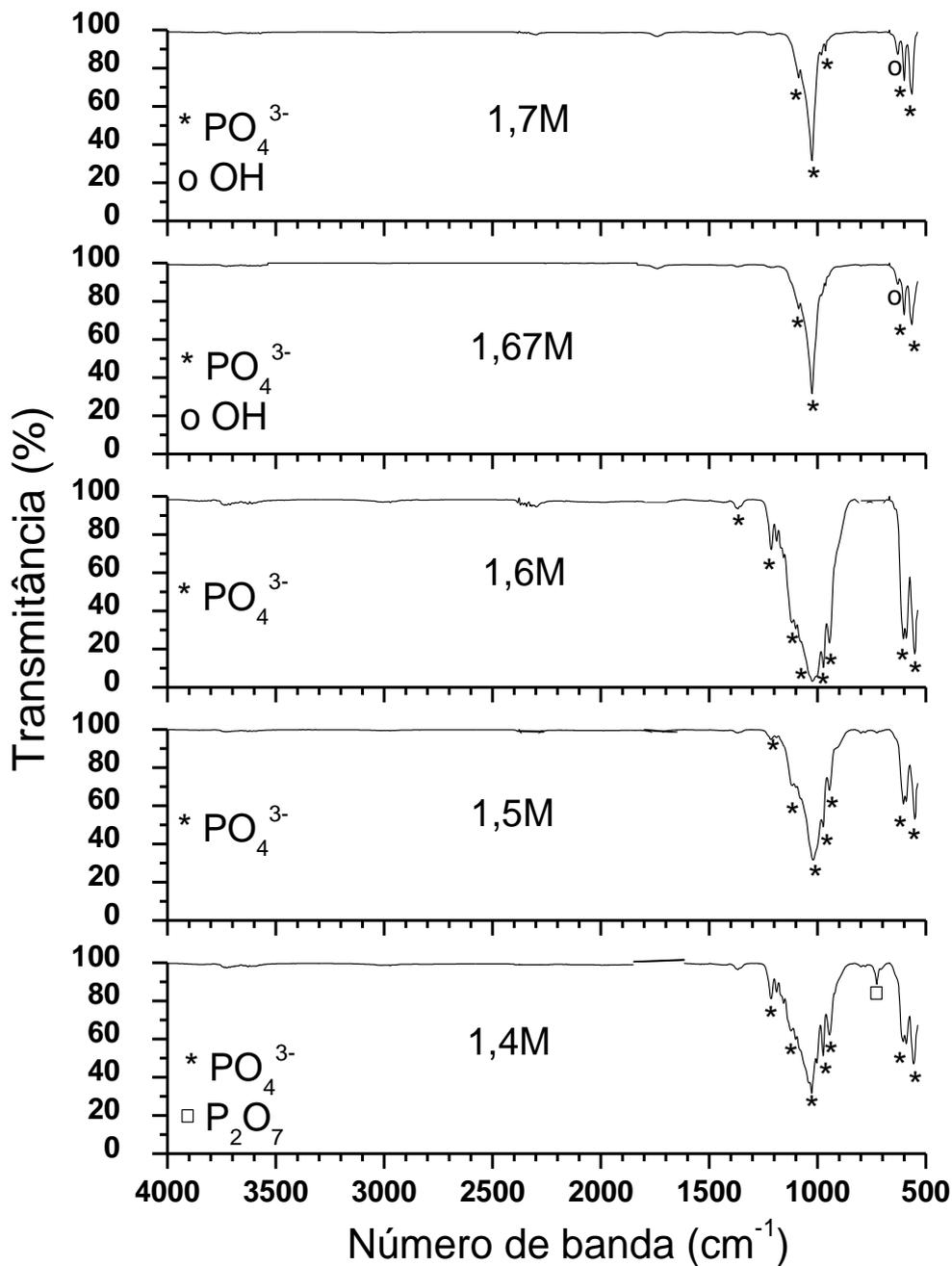


Figura 2 - Espectrogramas de FTIR obtidos sobre os pós de fosfatos de cálcio

A análise química por fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na amostra. A Tabela I apresenta os resultados obtidos da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, referente às diferentes composições de fosfatos de cálcio. Observando os resultados apresentados na tabela I, constata-se

uma pequena variação da concentração de Ca entre as composições observando maior concentração para pó de fosfato de cálcio na razão Ca/P = 1,7molar, o que corresponde com a maior formação da fase de hidroxiapatita encontrada sem seu difratograma de raios X. Com relação à concentração de P nas composições, observou-se que com o aumento da razão Ca/P molar a concentração de P diminuiu sutilmente. Outra observação foi a presença de pequenas concentrações de silício, alumínio, ferro e potássio, que pode ser explicada pelo uso de uma matéria prima natural proveniente de conchas calcárias fossilizadas.

Tabela I - Composição química por fluorescência de Raios X das composições Calcinadas 900°C/2h

Ca/P	Percentual de massa nas amostras (%)						
	Ca	P	Si	Al	Fe	Cu	K
1,4M	54,21	41,56	3,88	-	0,09	-	0,24
1,5M	51,88	40,19	5,01	2,26	0,43	0,01	0,51
1,6M	52,73	39,12	4,99	2,54	0,15	0,008	0,431
1,67M	51,92	37,83	4,86	4,73	-	-	0,38
1,7M	56,92	38,46	4,40	-	0,22	0,012	-

## CONCLUSÃO

Sabe-se que as matérias primas naturais são utilizadas na produção de biomateriais de fosfatos de cálcio. As dificuldades da utilização destas materiais primas na elaboração de biomateriais estão sempre associadas ao controle das características físicas, químicas e microestruturais do produto obtido.

Os resultados da difratometria de raios X mostraram em seus espectrogramas a presença da fase fosfato tricálcio- $\beta$  para todas as composições de fosfatos de cálcio, observando também a presença da fase pirofosfato de cálcio- $\beta$  para a composição na razão Ca/P = 1,4molar. Outra constatação foi à presença de picos da fase hidroxiapatita para as composições Ca/P= 1,67 e 1,7molar. O resultado do estudo através do método teórico de análise quantitativa revelou a presença de 25%  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\beta$  na composição 1,4molar, já para as composições Ca/P= 1,67 e 1,7

molar, revelou a presença da fase hidroxiapatita da ordem de 58%HA e 68%HA respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram nos espectrogramas as principais bandas vibracionais do grupamento  $\text{PO}_4^{3-}$ , para as diferentes composições de pós de fosfato de cálcio.

Quanto a análise química constatou-se uma pequena variação da concentração de Ca entre as composições observando maior concentração para pó de fosfato de cálcio na razão  $\text{Ca/P} = 1,7$  molar, o que corresponde com a maior formação da fase de hidroxiapatita observado na difratometria de raios X. Com relação à concentração de P nas composições, observou-se que com o aumento da razão  $\text{Ca/P}$  molar a concentração de P diminuiu sutilmente. Pequenas concentrações de silício, alumínio, ferro e potássio, que pôde ser explicada pelo uso da matéria prima natural proveniente de conchas calcárias fossilizadas.

## REFERENCIAS

- (1) TANUR, A.E.; GUNARI N.; SULLAN R.A.M.; KAVANAGH C.J.; WALKER G.C. Insights into the composition, morphology, and formation of the calcareous shell of the serpulid *Hydroides dianthus*. *Journal of Estructural Biology*. p.145-160, 2010.
- (2) ALMEIDA, U. Análise e utilização de biomaterial confeccionado a partir das conchas de *Crassostrea gigas* em defeito periodontal em ratos. Dissertação de Mestrado – Universidade Positivo - Curitiba, p.59, 2010.
- (3) ROESE, P.B. Impregnação de peças de osso bovino com poli(metilmacrilato): Um novo material para design de produto. Dissertação de Mestrado Porto Alegre/RS, 2009.
- (4) MENDES, F.A.A. Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas, 181p. 2006.
- (5) SILVA, F.D. Síntese e Caracterização de Fosfatos de Cálcio a Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas para Aplicações Biomédicas. Congresso Brasileiro de Cerâmica Curitiba/SC, 2012.
- (6) BEHNAMGHADER, A; BAGHERI, N; RAISSI, B; MOZTARZADEH, F. Phase development and sintering behavior of biphasic HA-TCP calcium phosphate materials prepared from hydroxyapatite and bioactive glass. *Journal Material Science: Material Medical*. v. 19, p.197–201, 2008.

- (7) RAYNAUD, S.; CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLLANT, D., THOMAS, P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, Characterization and thermal stability of powders. *Biomaterials*, vol. 23, p.1005-1072, 2002.
- (8) OLIVEIRA, D.M.P. Síntese e caracterização de pós de fosfato tricálcio- $\beta$  e de hidroxiapatita: elaboração de bifásicos HA/TCP-b para aplicações como substituto ósseo Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina. Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, SC, Brasil, 2010.
- (9) SOARES, C. Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Biomédicas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do estado de Santa Catarina. Joinville, SC, Brasil, 2006.
- (10) BUI, X.V. Elaboration de biomatériaux verressubstances actives (zolétronatechitosane). Caractérisations physico-chimiques. Expérimentations “invitro.” These de Docteur, Ecole doctorale Sciences de la Matière, Université de Rennes, 2011.

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT CALCINED  
CALCIUM PHOSPHATES COMPOSITIONS OBTAINED FROM FOSSILIZED  
CALCAREOUS SHELLS**

D. Floriano-Silva<sup>(1)</sup> \*; N. H. A. Camargo<sup>(1)</sup>; M. S. Schneider<sup>(1)</sup>; G.M.L. Dalmônico<sup>(1)</sup>,  
G.S. Teixeira<sup>(1)</sup>

(1) Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC  
Centro de Ciências Tecnológicas – CCT

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PGCEM  
Campus Universitário – Bairro Bom Retiro, 89.223-100- Joinville – SC

\*by-daya@hotmail.com

**ABSTRACT**

The bioceramics of calcium phosphate obtained from natural raw materials has been an alternative to produce biomaterials for applications such as bone replacements. This study aimed to physico- chemical characterization of different compositions of calcium phosphates powders obtained from calcination at 900°C/2h. These were

synthesized by wet method, with ratios Ca/P = 1.4 , 1.5 , 1.6, 1.67 and 1.7 molar from a natural fossilized calcareous shells precursor, formed by aragonite and calcite. The powders were calcined providing calcium phosphates. The characterization studies were conducted with technical assistance X-ray diffraction (XRD) , theoretical method for quantitative analysis of the biphasic compositions used XRD, Fourier Transform Infrared (FT-IR) , and finally the X- Ray Fluorescence (FRX). The results demonstrated chemical and physical changes for different calcium phosphate compositions.

**Keywords:** Calcareous Shells, calcined calcium phosphates, chemical characterization , Bioceramics