

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE FOSFATOS DE CÁLCIO HIDRATADOS OBTIDOS A PARTIR DE CONCHAS CALCÁRIAS FOSSILIZADAS

*G.S. Teixeira⁽¹⁾; D. F. Silva⁽¹⁾; N. H. A. Camargo⁽¹⁾; M. S. Schneider⁽¹⁾; P. Franczak⁽¹⁾

(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

*gustavoteixeira_@hotmail.com

RESUMO

As matérias primas naturais à base de carbonato de cálcio são uma fonte alternativa na síntese de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio. As biocerâmicas nanoestruturadas de fosfatos de cálcio são destaque nas pesquisas, por apresentarem boa semelhança física, química e estrutural com o tecido ósseo. Este estudo teve como objetivo a síntese e caracterização de pós de fosfatos de cálcio hidratados nas razões Ca/P = 1,4; 1,5; 1,6; 1,67 e 1,7 molar, produzidos a partir de um precursor natural de conchas calcárias fossilizadas, formadas por aragonita e calcita. Os pós foram obtidos pelo método via úmida, envolvendo fase sólido/líquido através da reação exotérmica de descarbonatação do CaCO_3 pela presença de ácido fosfórico, necessário para formação de precipitados de fosfatos de cálcio hidratados da razão Ca/P desejada. Os estudos de caracterização foram realizados através da Difração de Raios-X (DRX), Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e por fim, a análise química a partir da Fluorescência de Raio-X (FRX). Os resultados obtidos demonstraram variações químicas e físicas para as diferentes composições de pós de fosfatos de cálcio hidratados.

Palavras Chave: Conchas Calcárias, Fosfatos de cálcio hidratado, Caracterização química, Pó Cerâmico.

INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e a busca por uma melhor qualidade de vida da humanidade têm despertado interesses científicos, tecnológicos, industriais e comerciais ⁽¹⁾. A nanotecnologia tem contribuído com o desenvolvimento de novos métodos e técnicas, capazes de serem aplicadas em diferentes áreas, sendo as de maior impacto sobre a qualidade de vida da humanidade a nanobiotecnologia, os nanofármacos, a nanoeletrônica, a gravação e leitura magnéticas, nanotubos de carbono, nanofios de ouro, nanofios e nanofitas de semicondutores ^(2,3,4,5), materiais nanocompósitos e biomateriais nanoestruturados

(6,7,8). Por fim, a nanomedicina com novos equipamentos e dispositivos, capazes de realizarem diagnósticos e processos cirúrgicos com maior precisão e segurança, promovendo melhor qualidade de vida ao paciente⁽⁹⁾.

Os nanomateriais de fosfatos de cálcio, principalmente a hidroxiapatita (HA), o fosfato tricálcio- β (TCP- β) e as composições bifásicas HA/TCP- β , são investigados por diferentes grupos de pesquisa como biomateriais de substituição óssea. Isto se deve, pelo fato de estes biomateriais apresentarem semelhança cristalográfica com o tecido ósseo do esqueleto humano^(6,10). Outro ponto favorável ao uso dos biomateriais de fosfato de cálcio, está associado à bioatividade, a biocompatibilidade e a osteoindutividade⁽¹¹⁾. Os biomateriais de fosfatos de cálcio granulados microporosos tem apresentado resultados promissores em estudos in vivo, mostrando boa atividade celular na reconstrução e reparação dos defeitos ósseos⁽¹²⁾.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a matéria prima natural de carbonato de cálcio, obtida de conchas calcárias fossilizadas; e sintetizar e caracterizar os pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio hidratados, nas seguintes razões Ca/P: 1,4; 1,5; 1,6; 1,67 e 1,7 molar. Os pós de fosfatos de cálcio hidratados foram sintetizados através do método via úmido, com o uso do precursor natural, pó de conchas calcárias fossilizadas. Os estudos de caracterização foram realizados através da difração de raios-X (DRX), para a identificação das fases, infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise química com o uso da fluorescência de raios X (FRX).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratados, utilizou-se o método de síntese via úmido, utilizando o pó de carbonato de cálcio obtido de conchas calcárias fossilizadas, e ácido fosfórico na concentração necessária para obtenção de cada composição Ca/P molar. O pó de carbonato de cálcio foi preparado através da moagem das conchas fossilizadas por 3 horas em um moinho de bolas.

A síntese dos pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio ocorreu através da reação de dissolução/precipitação sólido/líquido de carbonato de cálcio (CaCO_3) em solução aquosa e ácido fosfórico, para a formação das concentrações Ca/P desejadas. Durante este processo, a solução coloidal foi mantida sobre agitação

mecânica e se realizou o monitoramento do pH. Após a incorporação do ácido fosfórico a solução coloidal foi colocada em uma jarra de moinho atritor e submetida ao processo de moagem, onde permaneceu por 2h sob uma rotação do eixo de moagem de 540rpm. Posteriormente, a solução passou pelo processo de secagem em um evaporador rotativo. O pó cerâmico proveniente da secagem foi moído em almofariz/pistilo e peneirado em malha 100 mesh.

Os estudos de caracterização foram realizados para as diferentes composições de pós de fosfatos de cálcio hidratados. A difratometria de raios X ajudou na caracterização cristalográfica, através da identificação das fases. Para realização deste estudo utilizou-se o difratômetro de raios X modelo Shimadzu X-Ray Diffractometer Lab X XRD-6000, anti-cátodo com tubo de cobre com comprimento de onda $\lambda = 1,54060\text{Å}$. Os parâmetros adotados foram o ângulo de difração 2θ com um deslocamento do goniômetro de $2^\circ/\text{min.}$, tensão de 40kv, intensidade de corrente de 30mA, dentro de um intervalo angular de varredura de 10° a 67° .

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier consiste na identificação dos modos vibracionais das ligações químicas presentes nas amostras. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Prestige 21 da marca Shimadzu. O ensaio foi conduzido no intervalo de 4000 a 500cm^{-1} .

A fluorescência de raios-X permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na amostra, pois identifica o elemento presente e sua quantidade percentual. Para este ensaio, o aparelho utilizado foi o espectrômetro modelo Ray ny EDX-720, marca Shimadzu e tubo de ródio (5-50kW).

A figura 1 apresenta o fluxograma representativo do método utilizado para síntese e caracterização para as diferentes composições deste estudo.

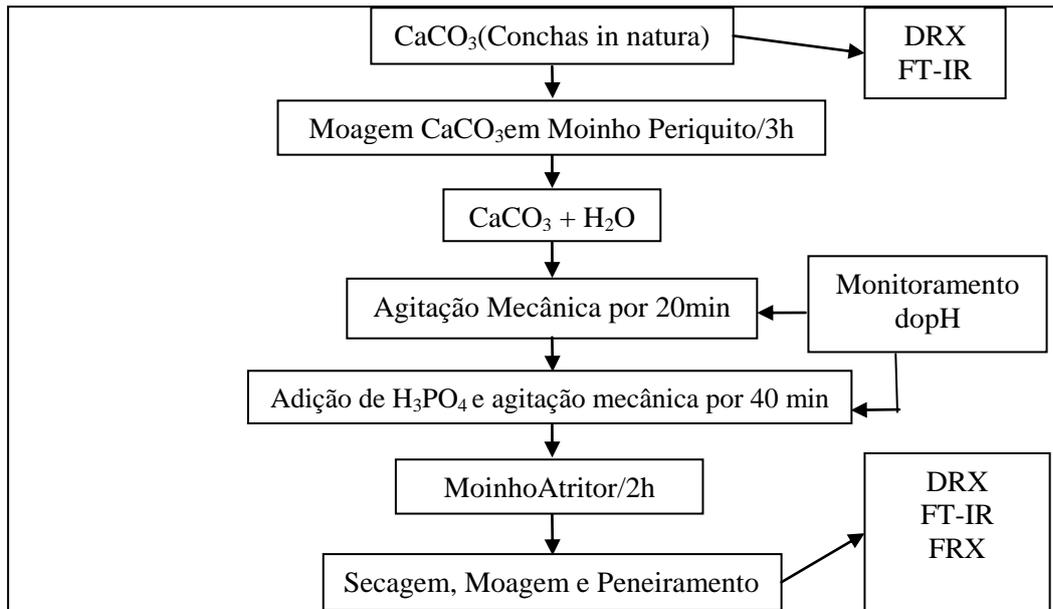


Figura 1: Fluxograma representativo do processo de síntese e caracterização dos pós de fosfato de cálcio

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2 ilustra o difratograma de raios X obtido da análise do pó de carbonato de cálcio das conchas fossilizadas recuperado do processo de moagem. Observa-se no difratograma picos representativos das fases aragonita, no sistema cristalino ortorrômbico na composição CaCO_3 , apresentando seu plano principal de difração [111] e uma menor quantidade de picos da fase calcita no sistema cristalino romboédrico com plano principal de difração [104]. (Fichas JCPDS correspondentes as estruturas cristalinas da aragonita e calcita nº 41-1475 e 47-1743). Observou-se neste trabalho uma concentração de 70% de aragonita e menor concentração da fase calcita 30%, calculados através da equação A, que apresenta a relação entre as fases aragonita e calcita, desenvolvida por (13).

$$AR = I_{AR}/(I_{AR} + I_{CAL}) \quad (A)$$

Onde:

- ✓ AR = porcentagem da fase aragonita na composição bifásica;
- ✓ I_{AR} = intensidade do pico principal do DRX da composição aragonita;
- ✓ I_{CAL} = intensidade do pico principal do DRX da composição calcita.

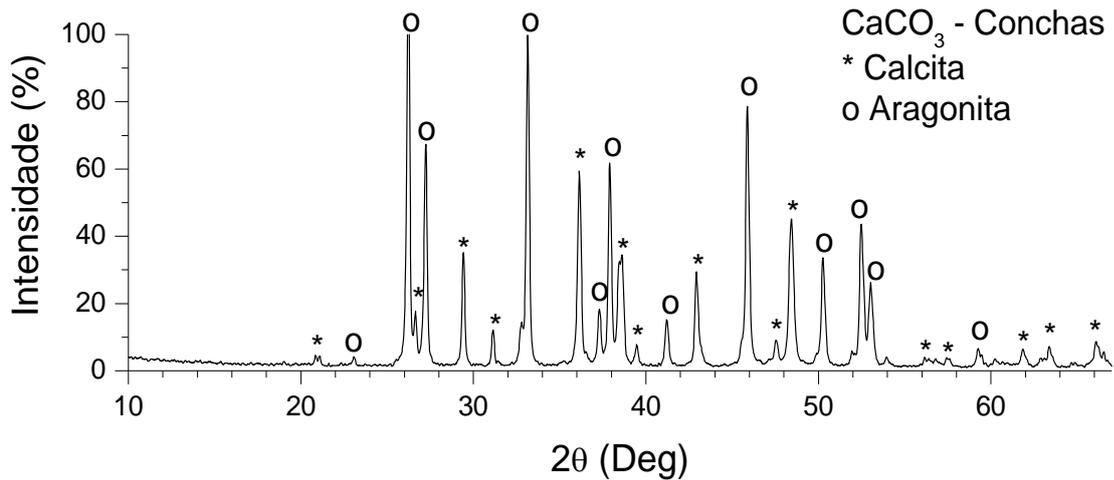


Figura 2 : Difratoograma de raios X obtido sobre o pó de carbonato de cálcio das conchas calcárias fossilizadas

Na figura 3 encontram-se os difratogramas de raios X obtidos sobre as cinco composições de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratados nas razões Ca/P molar. Comparando os difratogramas de raios X, nota-se a presença de fase fosfato de cálcio hidratado para as diferentes composições Ca/P molar. Para a razão 1,4M observou-se a presença da fase brushita na composição $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Outra observação nos difratogramas foi o aumento da intensidade dos picos representativos da fase fosfato de cálcio hidratado com o aumento da razão Ca/P molar, constatando picos de maior intensidade para a razão Ca/P = 1,7molar.

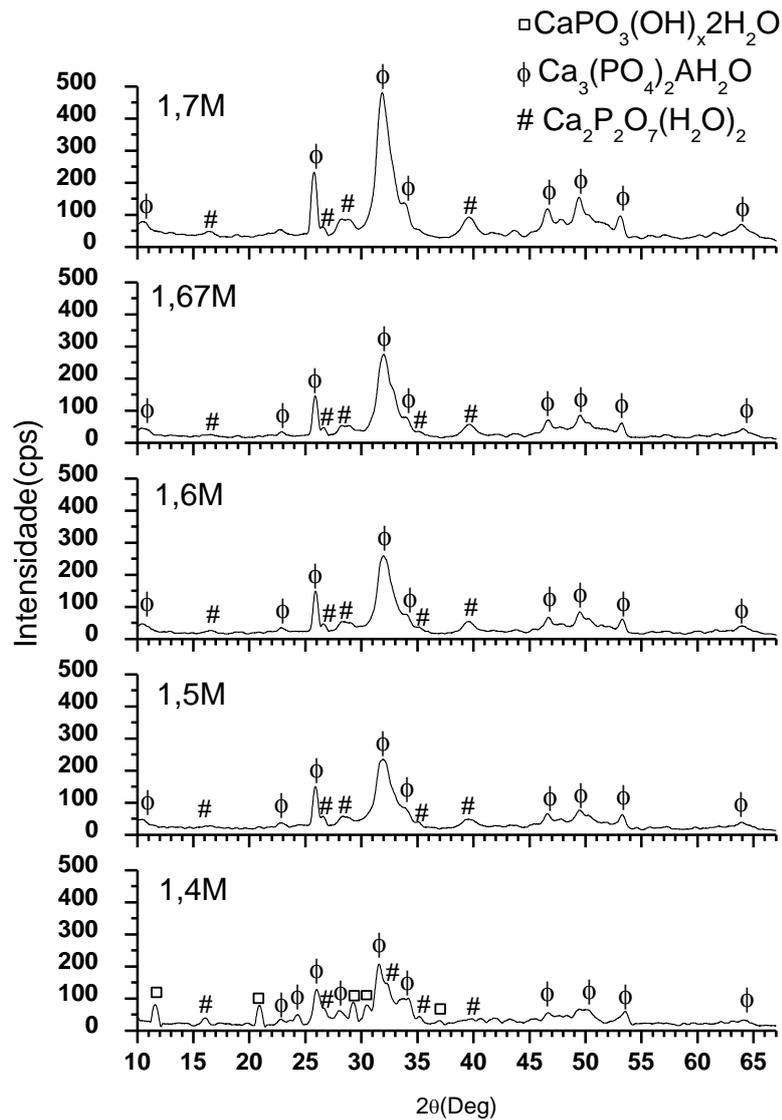


Figura 3: Difractogramas de raios X obtidos sobre as diferentes composições de os pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio hidratados.

As análises obtidas por FTIR mostraram as bandas vibracionais dos grupamentos CO_2 , Si-O e OH^- presentes no pó de carbonato de cálcio. Já para os pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio hidratados observou-se as bandas vibracionais representativas dos grupamentos PO_4 e OH^- . O espectrograma obtido sobre o pó de carbonato de cálcio das conchas calcárias fossilizadas (Figura 4) evidenciou a presença das bandas vibracionais em 3.425cm^{-1} e 1.627cm^{-1} , indicando os grupamentos vibracionais da molécula de H_2O e dos grupamentos OH^- , caso típico para carbonatos semi-hidratados, demonstrando a presença de água absorvida na superfície das partículas de carbonato de cálcio. Constatou-se também as bandas vibracionais em 2.376cm^{-1} representando o grupamento CO_2 . Este

grupamento pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio, caso já observado por outros autores^(14,15). As bandas vibracionais em 1.473cm^{-1} e 865cm^{-1} , indicam a presença do grupamento CO_3^{2-} . Outra observação feita sobre o espectrograma foi a presença da banda vibracional com baixa intensidade em 1.087cm^{-1} , indicando a banda vibracional do grupamento Si-O⁽¹⁶⁾. O grupamento representado pela banda vibracional em 709cm^{-1} sugere uma banda de ligação com o cálcio.

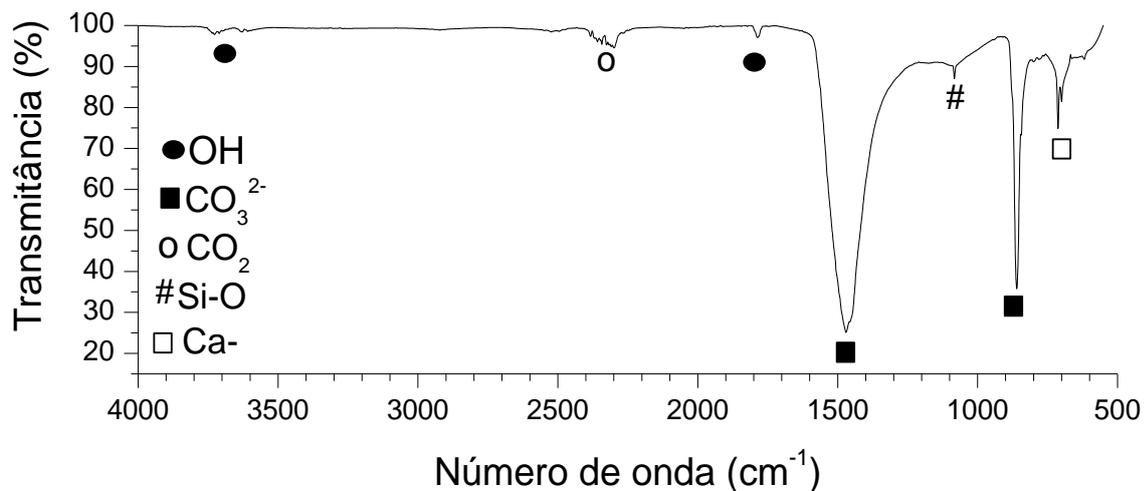


Figura 4: Espectrograma de FT-IR obtido sobre do pó de CaCO_3 das conchas obtido da moagem

Os resultados obtidos sobre os pós de fosfato de cálcio obtidos nas composições molares estudadas revelaram em seus espectrogramas de FT-IR, bandas vibracionais semelhantes, conforme pode ser observado no espectrograma referente à composição $\text{Ca/P}=1,67$ molar, representado pela figura 5. Os resultados evidenciaram a presença de bandas vibracionais entre $3.571\text{--}3.341\text{cm}^{-1}$; indicando à presença da molécula de H_2O absorvida na superfície das partículas e o grupamento OH^- , representado pelas bandas vibracionais em 3.443cm^{-1} , típico para os fosfatos de cálcio expostos ao ambiente, caso já observado por outros autores^(17,18). A banda vibracional em 2.377cm^{-1} representa o grupamento CO_2 , este grupamento pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio, caso já observado por outros autores⁽¹⁵⁾. Em 1.619cm^{-1} indica a presença da molécula de H_2O adsorvida no fosfato de cálcio hidratado. As bandas vibracionais em 1.458 e 874cm^{-1} correspondem ao grupamento CO_3^{2-} . Constataram-se ainda no espectrograma as bandas vibracionais em 1.041cm^{-1} e 610cm^{-1} que estão associadas os grupamentos

$(\text{PO}_4)^{3-}$ e possivelmente o grupamento Si-O, que pode se sobre por⁽⁵⁾. Ainda as bandas em 578cm^{-1} e 475cm^{-1} , que são atribuídas ao grupamento de ligação HPO_4^{2-} .

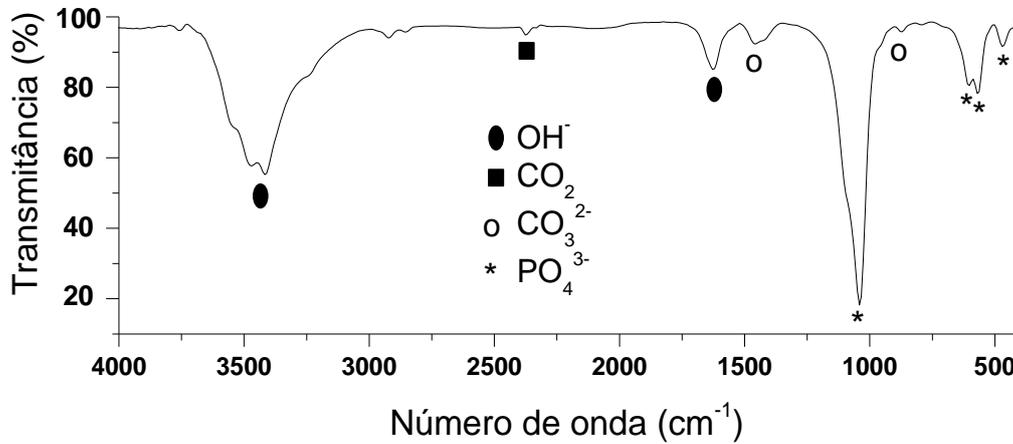


Figura 5: Espectrograma de FT-IR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado na composição Ca/P=1,67 molar

O resultado da análise química obtido por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX-ED), sobre o pó de carbonato de cálcio, revelou, como pode ser visto na tabela 1, a presença dos elementos seguintes: Cálcio (Ca) e em menor quantidade o alumínio (Al) e silício (Si). Ainda foi observado uma quantidade pequena de potássio(K), ferro (Fe) e cobre (Cu).

Tabela 1: Análise química em percentual de massa obtida sobre o pó de carbonato de cálcio das conchas calcárias.

Ca %	Al %	Si %	K %	Fe %	Cu %
93,163	3,385	2,767	0,468	0,091	0,031

Encontram-se na tabela 2 os resultados da análise química obtido sobre os pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratados. Os principais elementos encontrados nas respectivas composições de pós de fosfatos de cálcio hidratados foram: cálcio (Ca), fósforo (P), e Silício (Si) em menor quantidade. Para as concentrações 1,5M; 1,6M e 1,67M foi observado também a presença de alumínio (Al). Outros elementos em menor quantidade também foram observados, como ferro

(Fe), cobre (Cu) e potássio (K) para algumas concentrações, como pode ser observado na tabela.

Tabela 2: Análise química em percentual de massa obtida sobre os pós nanoestruturados de fosfatos hidratados

	Ca %	P %	Si %	Al %	Fe %	Cu %	K %
1,4M	53,34	42,37	4,17	-	0,11	0,01	-
1,5M	49,59	40,44	4,98	4,50	-	0,01	0,39
1,6M	53,80	38,85	4,84	2,34	0,04	0,01	-
1,67M	52,88	37,87	4,35	4,87	0,03	-	-
1,7M	58,25	37,07	4,30	-	0,11	-	0,25

CONCLUSÃO

A utilização de matérias primas naturais fossilizadas podem ser uma alternativa na elaboração de biomateriais para uso na reconstrução de tecidos ósseos.

Observou-se que o pó obtido das conchas calcárias fossilizadas, é formado pela fase aragonita, no sistema cristalino ortorrômbico na composição CaCO_3 , e uma menor quantidade da fase calcita no sistema cristalino romboédrico.

O método de síntese via úmida permitiu a obtenção de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratados.

A difratometria de raios revelou a presença da fase fosfato de cálcio hidratado para todas as composições de pós. A espectroscopia mostrou em seus espectrogramas as bandas vibracionais representativas dos grupamentos CO_2 , Si-O e OH^- , para o pó de carbonato de cálcio e H_2O , PO_4 , CO_2 , Si-O e OH^- para os pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio hidratados.

REFERENCIAS

- (1) SILVA, R.F. *Estudo de Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO₂n para Aplicações Biomédicas*. Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, 2007.
- (2). TAMBORERO, S. S., VICENT, Y. M. J.; Conjugados poliméricos y su utilización como nanomedicinas anticancerígenas” – Biojournal.net, número 4, p.1-13, 2006.
- (3) YU, L.; OLEJNIK, I.; KOZHUSHNER, M. A. AND POSVYANSKII, V. S.; Rectification Mechanism in Diblock Oligomer Molecular Diodes – Physical Review Letters Vol.: 96, 096803, Março 2006.
- (4) ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G. E ROSOLEN, J. M.; Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio – Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, p. 59-61, Junho 2001

- (5) NOVAES, F.D.; DA SILVA, A. J. R.; DA SILVA, E. Z. AND A. FAZZIO, A. *Oxygen Clamps in Gold Nanowires* – Physical Review Letters Vol.: 96, 016104, Janeiro 2006.
- (6) CORRÊA, Priscyla. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos HA/Al₂O₃-a Sol-Gel Para Aplicações na Reconstrução óssea. Dissertação de Mestrado, UDESC - Joinville, p. 134, 2013.
- (7) NELSON, H. A. CAMARGO, SARAH A. de LIMA, ENORI GEMELLI; Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/TiO₂n Nanocomposites for Bone Tissue Regeneration, American Journal of Biomedical Engineering, p. 41-47, 2012
- (8) NIIHARA, K., New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposites - The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, Journal of The Ceramic of Japan, v.10, p.974-982, 1991
- (9) FREITAS JR, R. A.; What is nanomedicine – Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 1 (2005) p. 2– 9, Novembro 2004.
- (10) DALMÔNICO, G.M.L. “Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio e Hidroxiapatita: Elaboração de Composições Bifásicas HA/TCP-□ para Aplicações Biomédicas.” Dissertação de Mestrado. CCT/UDESC, (2011), p.103.
- (11) SILVA, F.D. “Síntese e Caracterização De Um Biocimento A Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas: Inovação Na Reconstituição E Regeneração De Tecidos Ósseos” Congresso Brasileiro de Cerâmica Porto de Galinhas/PE, 2011.
- (12) (2) E.S. THIAN, J. HUANG, Z. AHMAD, M.J. EDIRISINGHE, S.N. JAYASINGHE, D.C. IRELAND, R.A. BROOKS, N. RUSHTON, S.M. BEST, W. BONFIELD. “Influence of nanohydroxyapatite patterns deposited by electrohydrodynamic spraying on osteoblast response Journal of Biomedical Materials Research” Part A Volume 85A, Issue 1, pages 188–194, April 2008. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.a.31564/full>
Acesso em: 15 de fevereiro de 2014.
- (13) BEHNAMGHADER, A; BAGHERI, N; RAISSI, B; MOZTARZADEH, F. Phase development and sintering behaviour of biphasic HA-TCP calcium phosphate materials prepared from hydroxyapatite and bioactive glass. J Mater Sci: Mater Med. v. 19, p.197–201. 2008.
- (14) 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.
- (15) KUNDU B, SOUNDRAPANDIAN C, SEN PS. Development of porous HAp and β-TCP scaffolds by starch consolidation with foaming method and drug-chitosan bilayered scaffold based drug delivery system. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2(11), p. 2955-2969, 2010.
- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) RIBEIRO, C. “Processamento e caracterização de cerâmicas à base de hidroxiapatita e fosfato tricálcio”. Dissertação de mestrado em tecnologia nuclear – materiais. IPEN- São Paulo, 2003.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIFFERENT PREPARATIONS OF CALCIUM PHOSPHATE HYDRATED OBTAINED FROM SHELLS FOSSILIZED LIMESTONE

*G.S. Teixeira⁽¹⁾; D. F. Silva⁽¹⁾; N. H. A. Camargo⁽¹⁾; M. S. Schneider⁽¹⁾; P. Franczak⁽¹⁾
(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
*gustavoteixeira_@hotmail.com

ABSTRACT

The raw material bases of the natural calcium carbonate are an alternative source for the synthesis of nanostructured powders of calcium phosphates. The nanostructured calcium phosphate bioceramics are highlighted in research, because it have good physical, chemical and structural similarity to bone. This study aimed at the synthesis and characterization of powders hydrated calcium phosphates in the ratios Ca/P:1.4 , 1.5 , 1.6, 1.67 and 1.7 molar, produced from a natural precursor fossilized calcareous shells, formed by aragonite and calcite . Powders were obtained by the wet method involving solid/liquid phase exothermic reaction by decarbonation of CaCO_3 by the presence of phosphoric acid required for the formation of calcium phosphate precipitates of hydrated Ca/P ratio desired. The characterization studies were performed by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and finally, chemical analysis from the X-Ray Fluorescence (XRF). The results demonstrated chemical and physical changes for different powder compositions of hydrated calcium phosphate.

Key words: Calcareous Shells, hydrated calcium phosphates, chemical characterization, Ceramic Powder