

## **SÍNTESE DE MISTURA BIFÁSICA DE FOSFATOS DE CÁLCIO VIA RADIAÇÃO POR MICROONDAS (CON10-1877)**

**Eden Batista Duarte, eder235@hotmail.com<sup>1</sup>**

**Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, emilio@ufc.br<sup>1</sup>**

**Cleber Cândido da Silva, ccsilva@fisica.ufc.br<sup>2</sup>**

**José Silvio Veras Albuquerque, albuquerque@metalmat.com.br<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, Dep. de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Campus do Pici, Bloco 720, 60755-640, Fortaleza, CE, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Campus do Pici, Bloco 930 – Celéstica, 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil.

**Resumo:** *Boa parte dos fosfatos de cálcio é classificada como biomaterial reabsorvível, o que significa dizer que sob condições fisiológicas adequadas se dissolvem. Hidroxiapatita (HA) e  $\beta$ -tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) recebem especial atenção por apresentarem potencial aplicação como enxertos ósseos, sendo quimicamente muito estáveis e, portanto, pouco prováveis de induzir uma resposta biológica adversa. Neste estudo, foram obtidas biocerâmicas de apatitas por meio de uma reação em estado sólido via radiação por microondas, utilizando os reagentes: hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  e difosfato de cálcio ( $CaHPO_4$ ). Os pós obtidos foram submetidos a tratamento térmico de 850°C e caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX). As fases predominantes foram identificadas como sendo hidroxiapatita e  $\beta$ -fosfato tricálcio.*

**Palavras-chave:** *Hidroxiapatita,  $\beta$ -tricálcio fosfato, microondas, enxertos.*

### **1. INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento de biomateriais constitui uma área de investigação onde a colaboração entre a biologia, a bioquímica, a química, a medicina, a farmácia e as engenharias se revela fundamental à necessidade de se obter um material artificial para a reconstrução óssea em cirurgias de correção odontológica e ortopédica, visto que nem sempre é possível realizar um implante utilizando tecidos humanos ou de animais (Albuquerque, 2004).

Em se tratando de produtos para aplicação biomédica, a necessidade de elevada pureza e controle determina, em geral, o uso de processo de síntese específico ou de seleção e beneficiamento da matéria-prima para os materiais biocerâmicos. As aplicações das biocerâmicas na área biomédica englobam desde parte de instrumentos de diagnóstico, como termômetros, fibras ópticas para endoscopia, lentes, enxertos ósseos, entre outros, até substituição de partes do corpo, como implantes dentários e ortopédicos, sendo também utilizadas como veículos de fármacos (Duarte, 2009). De acordo com a função desejada seleciona-se o tipo de biocerâmica adequada e a forma na qual se deve encontrar este material.

As apatitas HA e  $\beta$ -TCP têm sido utilizadas em diversas condições clínicas nas quais é necessário o emprego de enxertos aloplásticos que apresentem biocompatibilidade com o tecido ósseo (Rosa et al., 2000). Para estes materiais o desempenho biológico é função das suas propriedades químicas, mecânicas e até da forma física em que se apresentam. Por este motivo, torna-se relevante o emprego de técnicas de caracterização que permitam verificar a reprodutibilidade dos resultados clínicos e sua biocompatibilidade.

A análise por difração de raios-X permite a diferenciação entre as formas cristalinas das diferentes espécies de apatitas. Em geral, estas espécies aparecem como uma mistura de diferentes fases nos revestimentos dos implantes, no intuito de favorecer sua ação sinérgica e o ganho de propriedades do material. Produtos caracterizados como sendo hidroxiapatita pura apresentam biocompatibilidade diferente de produtos formados pela mistura de hidroxiapatita e tricálcio fosfato (Nery et al., 1992) os quais podem ser utilizados em diferentes proporções (Devine et al., 1995).

Hidroxiapatita e  $\beta$ -tricálcio fosfato podem ser produzidos por uma série complexa e demorada de reações de síntese. As técnicas utilizadas são as mais distintas podendo levar à obtenção de materiais com diferentes morfologias, estequiometrias e níveis de cristalinidade (Weinand et al., 2006). Embora cada método apresente vantagens e desvantagens, alguns inconvenientes podem ser enumerados, tais como consumo elevado de energia, equipamentos e técnicas complexas. Daí, a necessidade de se encontrar outros meios de obtenção. Uma técnica que tem surgido como

uma grande promessa na síntese de materiais é a que lança mão do uso de microondas (Duarte, 2009). Tal técnica se mostra interessante porque não apenas favorece a redução no tempo de processo como também confere melhores propriedades mecânicas e físicas à biocerâmica final sinterizada (Vijayan and Varma, 2002). De um modo geral, as seguintes vantagens podem ser enumeradas (Cao et al., 2005): rápido aquecimento volumétrico, altas taxas de reação, distribuição de tamanho uniforme e alta pureza. A técnica por microondas constitui ainda um método rápido, simples e eficiente para o preparo de nanopartículas de hidroxiapatita com características uniformes (Rameshbabu et al., 2005).

Neste trabalho, foi utilizado um meio alternativo para a síntese de pós de apatitas através do uso de microondas, visando à obtenção de mistura bifásica de hidroxiapatita e  $\beta$ -tricálcio fosfato.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A natureza dos pós desempenha um papel fundamental na obtenção de apatitas via microondas (Vijayan et Varma., 2002). Neste trabalho, HA e  $\beta$ -TCP foram obtidos através da reação de  $\text{Ca(OH)}_2$  (Vetec 97% com 3% of  $\text{CaCO}_3$ ) e  $\text{CaHPO}_4$  (Vetec 98%), ambos em estado sólido. Estes reagentes foram pesados de acordo com a estequiometria da Reação (1) e postos para reagir no forno de microondas.



Os pós foram sintetizados de acordo com as condições apresentadas na Tab. (1).

**Tabela 1. Parâmetros de síntese.**

Amostra	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
850a	850	100	15
850b	850	100	30
850c	850	100	45

A análise de raios-X foi realizada num difratômetro da marca Rigaku modelo DMAXB configurado numa geometria do tipo Bragg-Brentano, com radiação  $\text{K}\alpha$ , na faixa de 10 a 70° e passo de 0,5°/min. As fases foram identificadas por comparação com o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e a análise quantitativa das fases foi obtida pelo método de Rietveld mediante o programa DBWSTools (Bleicher et al., 2000).

Para fluorescência empregou-se um Raios-X/Rigaku (ZSX Mini II) e para a síntese, um forno microondas com 2,45GHz de frequência e 150W.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização dos Produtos da Reação

Espectroscopia de fluorescência foi a primeira caracterização realizada para as amostras sintetizadas. A escolha desta técnica baseia-se principalmente, na facilidade da preparação das amostras, na boa precisão instrumental e no fato de que as calibrações podem ser usadas por longos períodos. A Tabela (2) apresenta o FRX das amostras, através do qual se verifica a predominância de óxidos de cálcio e fósforo como indicativos da presença de grupos fosfato e cálcio.

**Tabela 2. Resultados expressos em óxidos na análise química realizada em equipamento de fluorescência de raios-X das amostras trabalhadas.**

Amostra 850a		Amostra 850b		Amostra 850c	
Componente	Concentração	Componente	Concentração	Componente	Concentração
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2715	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2090	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,3141
$\text{SiO}_2$		$\text{SiO}_2$	0,3019	$\text{SiO}_2$	0,2253
$\text{P}_2\text{O}_5$	27,1480	$\text{P}_2\text{O}_5$	25,8340	$\text{P}_2\text{O}_5$	26,6530
$\text{SO}_3$	0,2188	$\text{SO}_3$	0,2548	$\text{SO}_3$	0,2468
$\text{CaO}$	72,1290	$\text{CaO}$	73,0995	$\text{CaO}$	72,3480
$\text{SrO}$	0,2327	$\text{SrO}$	0,3008	$\text{SrO}$	0,2128
	100		100		100

Esta técnica foi utilizada de maneira complementar a difração de raios-X, detectando as impurezas presentes nas amostras, no entanto, na realização deste ensaio, verificou-se que as amostras apresentavam impurezas em quantidades

irrelevantes para o caso de uma possível influência nos demais resultados. De modo análogo a Gomide (2006), foram encontrados Si, S e Sr como impurezas.

A difração de raios-X consiste de uma ferramenta de engenharia que pode ser usada para identificar a pureza e composição de materiais de fosfato de cálcio cristalino. Desde que a resposta biológica dos fosfatos de cálcio varia dependendo da fase do material implantado, se faz necessário o uso de raios-X, na caracterização, para garantir o controle de qualidade da cerâmica sintetizada e otimizar a resposta biológica do produto final (Devine et al., 1995).

Inicialmente, foram obtidos difratogramas dos pós de partida (precursores) a fim de confirmar a presença das fases características destes materiais e observar a coexistência de fases secundárias.

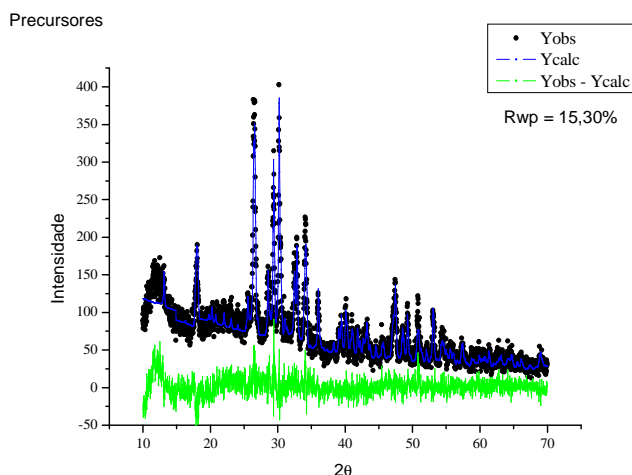


Figura 1. Padrão de difração dos pós precusores.

Os resultados de DRX para os pós precusores em estudo estão apresentados na Fig. (1). Picos característicos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaHPO}_4$  foram identificados. Também foi possível observar a presença de picos característicos do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que podem ser atribuídos a impurezas do material (Silva, 2004; Gouveia, 2008).

Os espectros apresentados na Fig. (2) revelam a presença de duas fases cristalinas nas amostras sintetizadas: HA e  $\beta$ -TCP.

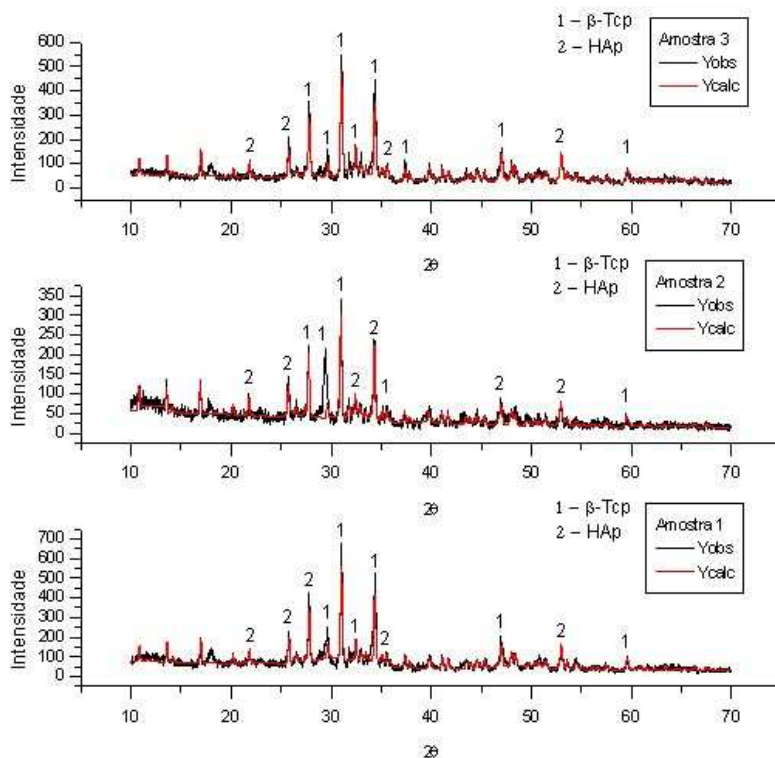


Figura 2. Padrões de difração dos pós sintetizados.

Com base no método de Rietveld obteve-se a composição percentual mássica das fases para cada amostra estudada conforme pode ser observado na Tab. (3).

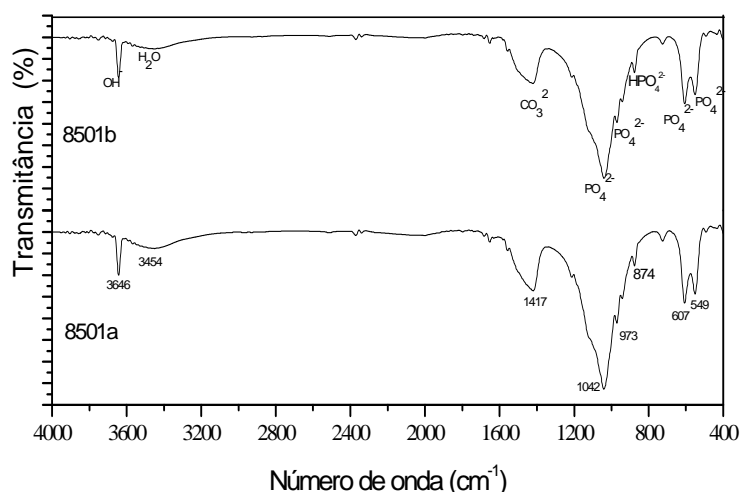
**Tabela 3. Composição percentual mássica das amostras (método de Rietveld).**

Amostra	Parâmetros			Rwp (%)	% Massa	
	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)		$\beta$ -TCP	HAp
<b>850a</b>	850	100	15	21,80	65,36	34,64
<b>850b</b>	850	100	30	23,99	91,39	8,61
<b>850c</b>	850	100	45	21,19	70,65	29,35

Os espectros de infravermelho dos produtos obtidos mediante diferentes condições de síntese são mostrados na Fig. (3) e suas atribuições sumarizadas na Tab. (4).

A Figura (3) apresenta o espectro de transmitância FT-IR das amostras 850a e 850c de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  mediante aquecimento por microondas por 15 e 45 min, respectivamente. O espectro indica a presença de  $\text{OH}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  nas amostras resultantes. Na amostra 850c, bandas em  $553$  e  $604\text{ cm}^{-1}$  são devidos a ( $\nu_4$ ) O-P-O na HA. Picos em  $973\text{ cm}^{-1}$  refletem vibrações de estiramento simétrico (*symmetric stretching vibration*) dos grupos ( $\nu_1$ ) P-O-P e podem ser usados como indicativo da cristalinidade de HA (Duarte, 2009). A banda atribuída a vibrações de estiramento dos íons  $\text{OH}^-$  aparece em  $3640\text{ cm}^{-1}$ . Bandas mais largas próximas de  $3400\text{ cm}^{-1}$  são provavelmente decorrentes de água adsorvida no pó.

Acredita-se que o grupo carbonato, também presente nas amostras, seja originado a partir do reagente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que apresenta 3% de  $\text{CaCO}_3$  como impureza (Silva, 2004).



**Figura 3. Espectroscopia no infravermelho das amostras 850a e 850c**

**Tabela 4. Modos vibracionais dos espectros na região do infravermelho**

Amostra 850a	Amostra 850c	Designação
3646	3640	O-H
3454	3448	$\text{H}_2\text{O}$ adsorvida
1417	1417	$\text{CO}_3^{2-}$ ( $\nu_3$ )
1042	1039	P-O ( $\nu_3$ )
973	973	P-O-P ( $\nu_1$ )
874	875	$\text{HPO}_4^{2-}$
549, 607	553, 604	O-P-O ( $\nu_4$ )

As bandas de absorção em torno de  $970$  [ $\nu_1$  P-O-P],  $1040$  [ $\nu_3$  P-O] e  $550$  [ $\nu_4$  O-P-O]  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações próprias do fosfato.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados das análises do material após a reação no estado sólido sob irradiação por microondas comprovam a obtenção da mistura bifásica na temperatura de síntese empregada (850°C). Para o estudo realizado, verificou-se que fosfatos de cálcio podem ser obtidos através de tratamento térmico em microondas à baixa temperatura usando-se como precursores hidróxido e difosfato de cálcio. O mecanismo de formação dos produtos reacionais ainda não foi completamente elucidado. Também vale ressaltar o curto tempo (15min) empregado no processo, comprovando as vantagens no emprego da radiação por microondas para reações de síntese de materiais cerâmicos.

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969), mostrou-se essencial para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento. A hidroxiapatita é obtida em menor quantidade se comparada à  $\beta$ -TCP indicando que parte da HA formada pode ter sido decomposta para a formação da fase  $\beta$ . Provavelmente, a temperatura ideal para formação de HA em quantidade comparável à  $\beta$ -TCP, a partir do aparato experimental empregado, é inferior a 850°C.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Albuquerque, J. S. V. "Produção de Cerâmicas Bioativas Porosas de Apatitas Nanométricas para Aplicações Biomédicas", 2004, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais), Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- Bleicher, L., Sasaki, J. M. and Santos, 2000, C. O. P., J. Appl. Cryst. 33, 1189.
- Cao, J. M.; Feng, J.; Deng, S. G., 2005, "Microwave-assisted solid-state synthesis of hydroxiapatite nanorods at room temperature", Journal of Materials Science, p. 6311-6313.
- Devine, T. et al., 1995, "Mechanical and Biological Characterization of Calcium Phosphates for Use as Biomaterials", Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering Part A: Materials, Vol. 2, p. 1465-1497.
- Duarte, E. B. "Processamento de Hidroxiapatita por Microondas: Síntese de Pós e Sinterização de Peças", 2009, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais), Dep. de Engenharia Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- Gomide, V. S.; ZAVAGLIA, C. A. C., 2006, "Desenvolvimento e Caracterização Mecânica e Estrutural do Compósito Hidroxiapatita - Alumina para fins Biomédicos" in 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- Gouveia, D. S., 2008, "Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultrassom". Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo. 131 p. Orientador: José Carlos Bressiani.
- Nery, E. B.; Le Geros, R. Z.; Lynch, K. L.; Lee, K., 1992, "Tissue response to biphasic calcium phosphate ceramic with different ratios of HA/b-TCP in periodontal osseous defects", J Periodontol, v. 63, n. 9, p. 729-735.
- Rameshbabu, N.; RAO, K. P.; Kumar, T. S. S., 2005, "Accelerated Microwave Processing of Nanocrystalline Hydroxyapatite", Journal Of Materials Science, 40, p. 6319-6323.
- Rietveld, H.M., 1967, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography, 22, pp. 65-71.
- Rosa, A. L.; Shareef, M. Y.; NOORT, R. Van., 2000, "Efeito das Condições de Preparação e Sinterização sobre a Porosidade da Hidroxiapatita", Pesqui Odontol Bras, v. 14, n. 3, p.273-277.
- Silva, C. C.; Valente, M. A.; Graça, M. P. F.; Sombra, A. S. B., 2004, "Preparation and Optical Characterization of Hydroxyapatite and Ceramic Systems With Titanium and Zirconium Formed by Dry High Energy Mechanical Alloying", Solid State Sciences, v. 6, n. 12, p. 1365-1374.
- Vijayan, S; Varma, H., 2002, "Microwave Sintering of Nanosized Hydroxiapatite Powder Compacts", Materials Letters 56, n. 56, p.827-831.
- Weinand, W. R. et al., 2006, "Influência da Temperatura de Sinterização nas Propriedades Físico-Mecânicas e na Microestrutura da Hidroxiapatita Natural obtida de Ossos de Peixes", In: 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro DE Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Pr.

6. DIREITOS AUTORAIS

**SYNTHESIS OF BIPHASIC CALCIUM PHOSPHATE BY MICROWAVE IRRADIATION (CON10-1877)**

Eden Batista Duarte, eder235@hotmail.com<sup>1</sup>

Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira, emilio@ufc.br<sup>1</sup>

Cleber Cândido da Silva, ccsilva@fisica.ufc.br<sup>2</sup>

José Silvio Veras Albuquerque, albuquerque@metalmat.com.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Ceará, Department of Engineering and Materials Science, Campus do Pici, Block 720, 60755-640, Fortaleza, CE, Brazil.

<sup>2</sup> Federal University of Ceará, Department of Physics, Campus do Pici, Block 930 – Celéstica, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil.

**Abstract:** *Some of the calcium phosphates are classified as resorbable biomaterial that dissolve under certain physiological conditions. Hydroxyapatite (HÁ) and  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) receive special attention for their large potential application as bone graft materials. They are chemically stable and have almost no adverse biological effects. In this study, apatite bioceramics were obtained from solid-state reaction by microwave irradiation, using calcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ) and calcium hydroxide [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]. The powders obtained were heat treated at 850°C and characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF). The predominant phases identified were hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate.*

**Keywords:** *Hydroxyapatite,  $\beta$ -tricalcium phosphate, microwave, bone graft.*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.