

## SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA\*

Francilene da Luz Belo<sup>1</sup>  
Camilly Peres Gonçalves<sup>2</sup>  
Verônica Scarpini Cândido<sup>3</sup>  
Alisson Clay Rios da Silva<sup>4</sup>  
Jheison Lopes dos Santos<sup>5</sup>  
Sérgio Neves Monteiro<sup>6</sup>  
Esleane Vilela Vasconcelos<sup>7</sup>

### Resumo

O objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar microestruturalmente hidroxiapatita pelo método via úmida por meio de reações ácido-base na molaridade 1,5 molar. O método para a obtenção do pó de HA foi a técnica de precipitação pelo método via úmida por reação ácido-base entre precursores de cálcio e fósforo. Caracterizou-se por MEV e EDS; DRX e FTIR. O método permitiu a obtenção de pó estruturado de fosfato de cálcio de onde foi obtido a hidroxiapatita. Foi possível observar uma HA de forma irregular com partículas finas e aglomeradas com presença de fases associadas de HA e óxido de cálcio. Também se observou a presença de bandas que caracterizam a fase HA, mostrando grupamentos de  $\text{PO}_4^{3-}$  e OH em maior intensidade e  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em menor intensidade.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita; Síntese; Caracterização; Molar.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYPATITA

#### Abstract

The objective of this study was to produce and characterize microstructureally hydroxyapatite by wet method through acid-base reactions at 1.5 molar molarity. The method for obtaining the HA powder was the precipitation technique, by the wet method by acid-base reaction between calcium and phosphorus precursors. It was characterized by MEV and EDS; DRX and FTIR. The method allowed obtaining a structured calcium phosphate powder from which the hydroxyapatite was obtained. It was possible to observe an AH of irregular shape, with fine particles and agglomerated, with presence of associated phases of HA and calcium oxide. It was also observed the presence of bands that characterize the HA phase, showing clusters of  $\text{PO}_4^{3-}$  and OH in higher intensity and  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in lower intensity.

**Keywords:** Hydroxyapatite; Synthesis; Description; Molar

<sup>1</sup> Enfermeira/Mestre, Doutoranda, Docente, Faculdade de Enfermagem, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará e Brasil.

<sup>2</sup> Graduanda, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, Pará, Brasil.

<sup>3</sup> Bióloga, doutora, docente, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

<sup>4</sup> Químico Industrial, doutor, docente, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil

<sup>5</sup> Físico, Doutor, Docente, Departamento de Física, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro metalúrgico, doutor, docente, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>7</sup> Enfermeira/Mestre, Doutoranda, Docente, Faculdade de Enfermagem, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os biomateriais, as biocerâmicas tem sido utilizadas com sucesso no corpo humano por muitos anos. Estas são frequentemente usadas com sucesso em cirurgias ortopédicas e odontológicas, apresentando um elevado potencial para importantes aplicações dentro da indústria de dispositivos médicos. Tratando-se de biocerâmica, os fosfatos de cálcio tem merecido um grande destaque, principalmente por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica [1].

Dentre os fosfatos de cálcio (CaP), a hidroxiapatita (HA), com fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , é sem dúvidas, a mais estudada e a mais utilizada para finalidades clínicas, principalmente por se tratar do principal componente da fase mineral de ossos e dentes. Por isso, materiais de fosfato de cálcio, como HA, tem sido usados por muito tempo como substitutos ósseos em várias especialidade na área da saúde, principalmente em odontologia, cirurgia maxilofacial e ortopedia, pois possuem a capacidade de se ligar diretamente ao osso após sua implantação [2]. Esta capacidade está relacionada à sua composição que assemelha-se ao mineral ósseo favorecendo a osteogênese e osteocondução, isso contribui para sua utilização em várias aplicações médicas principalmente como materiais de enxerto ósseo. Porém, o tempo para a ocorrência de aposição óssea na superfície de implantes de HA de fase pura é mais prolongado em relação àquelas feitas de vidros bioativos e cerâmicas de vidro e isso interfere diretamente no tempo de evolução do doente, necessitando de um período maior para a completa reabilitação [3].

Diversos métodos podem ser utilizados para síntese de HA, a produção pelo método de via úmida exige o controle de inúmeras variáveis que afetam a formação da mesma [1; 3]. Dentre os parâmetros do processo que merecem especial atenção, pode-se citar o pH, temperatura de obtenção, concentração molar dos reagentes, taxa de adição de reagentes, tempo de agitação, tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação. Neste estudo utilizou-se o método por via úmida com reação ácido-base para a síntese da hidroxiapatita [4; 5].

Neste contexto, buscando melhores propriedades, o objetivo deste estudo foi produzir e caracterizar microestruturalmente hidroxiapatita pelo método via úmida, por meio de reações ácido-base na molaridade de 1,5 molar.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA

O método utilizado para a obtenção do pó de HA foi a técnica de precipitação, que envolveu o método via úmida por reação ácido-base entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução. Assim, a síntese foi obtida a partir de uma reação entre uma suspensão do pó de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) juntamente com a adição de 160 ml de uma solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) à 1,5 molar. A temperatura ambiente foi mantida constante, bem como o pH do experimento acima de 10, com a adição de 90 ml de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 1,5 molar.

Após 2 horas de agitação da solução, o mesmo passou por processo de envelhecimento de 24 horas. Em seguida, o produto obtido foi lavado com água destilada e filtrado a vácuo, onde o pó obtido foi secado em estufa a  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ . A

calcinação do pó foi a uma temperatura de 900°C por 2 horas, finalizando com o processo de peneiramento em peneira com abertura de 200 Tyler e assim, caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

## 2.2-CARATERIZAÇÃO DO PÓ OBTIDO

### 2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises por MEV foram realizadas no laboratório de metalografia do IFPA (Instituto Federal de Educação, Ciência, e Tecnologia do Pará), campus Belém. Para tal procedimento foi utilizado um microscópio TESCAN VEGA 3 com EDS acoplado com ampliação de 10.0kx, posteriormente a peça foi submetida ao processo de metalização com uma camada de ouro de aproximadamente 5nm.

### 2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X (DRX) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$ ), foco fino longo, filtro  $K\beta$  de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo 0,0263° em  $2\theta$ , varredura de 3,0072° a 94,9979° em  $2\theta$ , tempo/ passo de 30,6s, fenda divergente: 1/4° e anti-espalhamento: 1/2°, máscara: 10 mm.

### 2.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras requeridas foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FT-IR, na região espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , a 100 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A aquisição dos dados foram realizadas através do software OMNIC. E como pré-tratamento, as amostras foram secas a 40 °C por 24 horas.

## 2.3 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 2.3.1 MEV e EDS

#### 2.3.1.1 MEV

Na análise da microscopia eletrônica de varredura em 10.0 kx, a morfologia do pó obtido, após a calcinação a 900°C, mostrou partículas de HA de formato irregular, finas e aglomeradas, indo ao encontro do que é apresentado por Costa et al 2009 e LOPES 2015.

Outros estudos também analisaram a morfologia da HA por micrografia, onde, após a calcinação, foi observado partículas de hidroxiapatita com geometrias diferentes, granulometria fina e agregada, mostrando a existência de vazios entre os aglomerados [1; 6; 7].

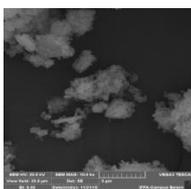


Figura 1. Microscopia Eletrônica de Varredura da HÁ a 10.0Kx.

### 2.3.1.2 EDS

A análise de EDS apresenta uma amostra composta basicamente por Cálcio, Fósforo e Oxigênio, o que está de acordo com o resultado encontrado na análise de DRX, como se observa na figura 2.

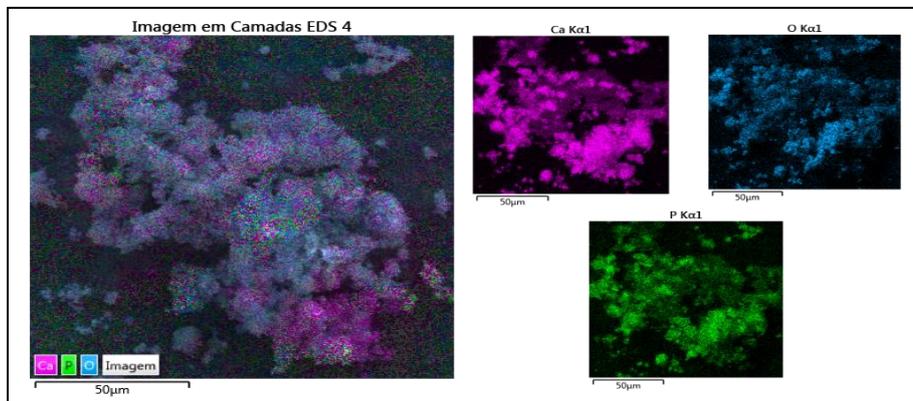


Figura 2. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

### 2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Na análise das fases mineralógicas por difração de raios X, após a etapa de calcinação a 900°C por duas horas identificou-se a fase cristalina hidroxiapatita no pó, bem como o óxido de cálcio (Cal), que pode ter sido gerado em decorrência do processo de calcinação, pois durante a síntese da HA foi utilizado o hidróxido de cálcio sintético.

Este resultado difere dos resultados de Rigo, Gehrke, Carbonari (2007), que apresentou apenas uma microestrutura com picos associados a fase da HA, não havendo a formação de outros compostos baseados no sistema Ca-P.

A figura 3 apresenta o espectro de DRX para o pó de hidroxiapatita, observa-se que a maioria dos picos estão associados à fase da HA e poucos estão relacionados ao óxido de cálcio (Cal), baseados no sistema Ca-P.

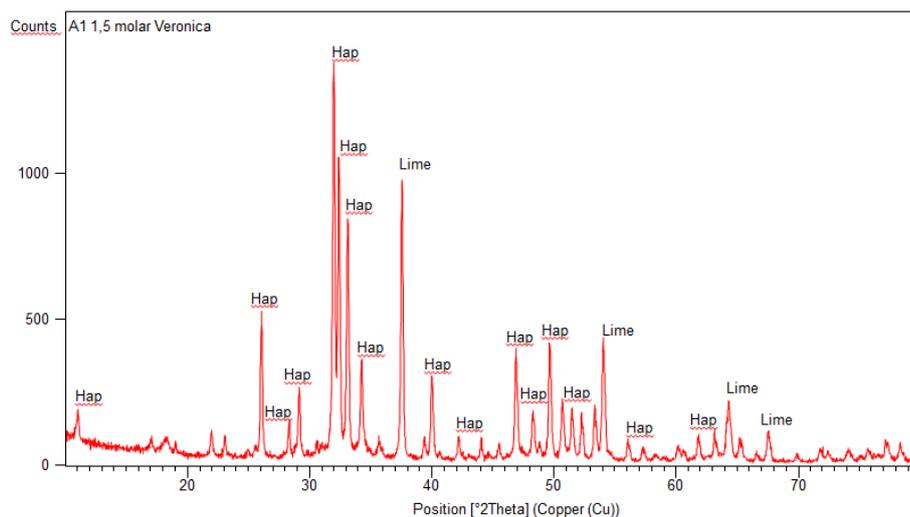


Figura 3. Análise mineralógica do pó após calcinação a 900°C identificando a fase cristalina hidroxiapatita e Cal.

### 2.3.3 A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No espectro de absorção no infravermelho, Fig 4, estão presentes as bandas que caracterizam a fase HA para o material estudado; em  $3639\text{cm}^{-1}$  tem-se o pico referente ao grupamento OH, em  $3565\text{cm}^{-1}$  tem-se o pico referente ao grupamento  $\text{H}_2\text{O}$ , em  $1455\text{cm}^{-1}$  e  $960\text{cm}^{-1}$  observou-se os picos referentes ao grupamento  $\text{CO}_3^{2-}$  e em  $1039\text{cm}^{-1}$  e  $565\text{cm}^{-1}$  tem-se os picos referentes ao grupamento  $\text{PO}_4^{3-}$ , outros picos não foram considerados relevantes para esta pesquisa. Desta forma, nota-se uma menor intensidade das bandas características de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1584\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1455$  e  $960\text{cm}^{-1}$ ).

Este resultado corrobora com os estudos de Dalmonico (2011) que constatou também no espectrograma os grupamentos  $\text{PO}_4$  evidenciados pela presença das bandas  $1028\text{cm}^{-1}$  e  $962\text{cm}^{-1}$ .

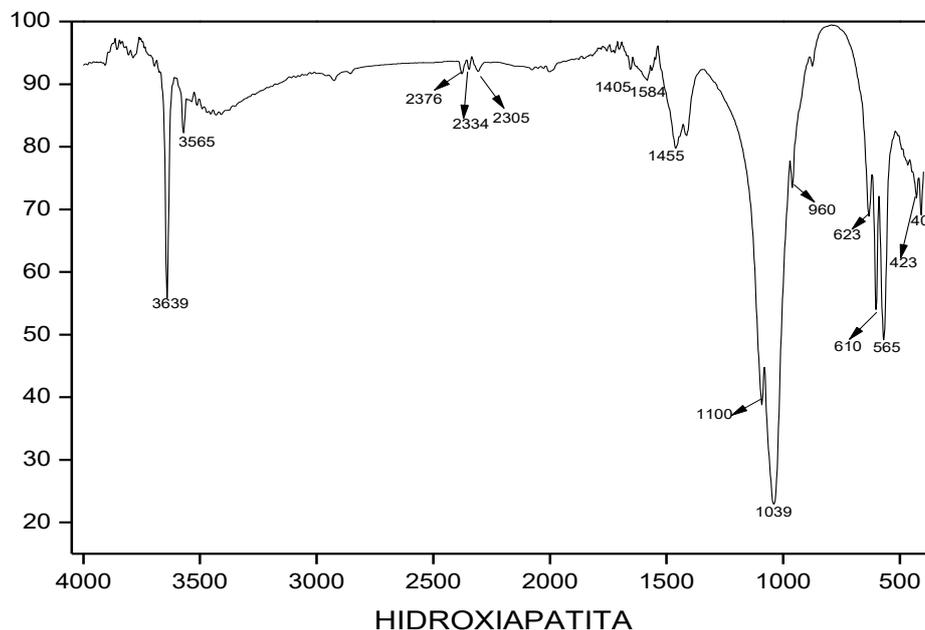


Figura 4. Espectroscopia no infravermelho do pó de hidroxiapatita

Nesse sentido, nota-se que a caracterização microestrutural do pó de hidroxiapatita mostrou que a síntese por via úmida induziu a formação de fases cristalinas típicas de hidroxiapatita.

### 3 CONCLUSÃO

O método de síntese por via úmida, com reação ácido-base, na molaridade de 1,5 molar, permitiu a obtenção de pó estruturado de fosfato de cálcio de onde foi obtido a hidroxiapatita (HA).

Durante o processo de caracterização, foi possível observar uma HA de forma irregular, com partículas finas e aglomeradas, com presença de fases associadas de HA e óxido de cálcio referentes ao sistema Ca-P.

Também foi possível observar a presença de bandas que caracterizam a fase HA, mostrando grupamentos de  $\text{PO}_4^{3-}$  e OH em maior intensidade e  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em menor intensidade.

## REFERÊNCIAS

1. CUNHA, M. A. Síntese e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução em chama. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia de Materiais. Porto Alegre, 2010.
2. RIVERA-MUÑOZ, E.M. Hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization. INTECH Open Access Publisher, 2011.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL, Relatório anual da avicultura, 2015.
4. APARICIO, C.; GINEBRA, M.P. Biomineralization and Biomaterials: Fundamentals and Applications. s.l: Woodhead Publishing, 2015
5. COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4, n.3, p. 29-38, 2009.
6. RIGO, E. C. S., GEHRKE, S. A., CARBONARI, M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação. Rev. Dental Press Periodontia Implantol., Maringá, v. 1, n. 3, p. 39-50, jul./ago./set. 2007.
7. LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C. de; ESTEVES, A. de A. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] obtidas a partir do processo sol-gel. FOCO - Ano 6 - Nº 8 – 55 a 72- Janeiro/Junho 2015
8. DALMONICO, G. M. L. Síntese e caracterização de fosfato de cálcio e hidroxiapatita: elaboração de composições bifásicas HÁ/TCP- $\beta$  para aplicações biomédicas. Universidade do Estado de Santa Catarina-UEDESC. Joinville. 2011
9. IBUKI, F.K. Síntese e caracterização de nanopartículas de hidroxiapatita funcionalizadas e análise da interação destas com o tecido dentinário. São Paulo : s.n., 2014.
10. MURUGAN, R.; RAO, K.P.; PANDURANGA; KUMAR, T.S.S. Heat-deproteinated xenogeneic bone from slaughterhouse waste: physico-chemical properties. Bulletin of Materials Science, v. 26, n. 5, p. 523-528, 2003.
11. ŠUPOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G.S.; SUCHARDA, Z. Bioapatite made from chicken femur bone. Ceramics–Silikáty, v. 55, n. 3, p. 256-260, 2011.
12. ŠUPOVÁ, M. Isolation and preparation of nanoscale bioapatites from natural sources: a review. Journal of nanoscience and nanotechnology, v. 14, n. 1, p. 546-563, 2014.