

DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA MORFOLOGIA E PUREZA DA HAP OBTIDA VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Thaíla Gomes Moreira^{1*}, Kaline Melo de Souto Viana², Amanda Melissa Damião Leite²

¹Dep. de Engenharia Biomédica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), Brasil

²Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), Brasil

E-mail*: thaila.gm@bct.ect.ufrn.br

Resumo. Hidroxiapatita - HAp, principal versão sintética das fases de fosfatos de cálcio, que correspondem a 70% da composição dos ossos humanos, é um biomaterial que desperta grande interesse na área odontológica, devido a sua similaridade em composição e estrutura. Sabendo da influência direta do método de síntese na estrutura do material obtido, este trabalho de pesquisa se propôs a obter HAp nanométrica, para que fosse o mais similar possível à biológica, por reação de combustão, avaliando a influência da escolha combustíveis, juntamente com a razão de diluição dos reagentes, na estrutura da HAp obtida. Para caracterização, foram utilizadas as técnicas: DRX, MEV e FTIR. Os resultados mostraram que foi obtida a fase HAp micrométrica formando aglomerados heterogêneos de fácil desaglomeração, de modo mais eficiente e com maior grau de pureza quando utilizadas a glicina como combustível, razão de diluição 1:3 e calcinação em forno de mufla a 600 e 900°C.

Palavras-chave: Palavras chave: pH, Temperatura, Calcinação, HAp, Combustão.

1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente 70% do osso humano é composto por fosfatos de cálcio, consistindo esta parte inorgânica em uma fase amorfa e uma fase cristalina, formada pela apatita biológica (TORKITIKUL e CHAIPANICH, 2012). Hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ - HAp é, juntamente com o β -fosfato tricálcio $[Ca_3(PO_4)_2]$, um dos mais utilizados representantes sintéticos bioativos destes fosfatos, uma vez que, apresentam alta biocompatibilidade, excelente osteoindução e osteocondução, além da composição e estrutura similares as do material biológico esquelético.

Na literatura médica, devido as suas propriedades de biocompatibilidade, a HAp é utilizada rotineiramente em intervenções odontológicas, cirurgias plásticas reconstrutivas e em cirurgias ortopédicas. O aumento de rebordo alveolar, como coadjuvante na colocação de implantes metálicos, na reconstrução buco-maxilo-facial, no reparo e substituição de paredes orbitárias, no preenchimento de cavidades anoftálmicas, como envoltório para equipamento percutâneos, na regeneração guiada de tecidos ósseos e no recobrimento de implantes metálicos e próteses de quadril, são alguns dos exemplos da utilização deste material (DÓREA NETO, 2007; COSTA et al, 2009).

Em laboratório, a hidroxiapatita pode ser sintetizada através de métodos úmidos e reações de estado sólido, utilizando os mais diversos compostos. Pode-se citar dentre os métodos de síntese: gravitacional (NATHANAEL et al, 2011), hidrotermal (SIMOMUKAY, 2013), micro-ondas (KALITA e VERMA, 2010), precipitação (ARAÚJO et al, 2012), reação de combustão (GHOSH et al, 2009) e sol-gel (RODRIGUES, 2008). Uma característica extremamente importante no que diz respeito a sua aplicação é o tamanho de partículas que se pode obter, devendo ser levado em consideração durante a escolha do método de síntese a ser utilizado.

Este trabalho se propôs a obter hidroxiapatita formada por grãos nanométricos, através da síntese por reação de combustão, analisando se, a estrutura da HAp obtida, sofreria influência de diferentes temperaturas de calcinação, dentro de uma faixa pré-determinada, ao variar a taxa de diluição dos reagentes, combinada ao uso de dois combustíveis distintos, glicina [C₂H₅NO₂] e ureia [CO(NH₂)₂], e mantendo o pH de solução sempre na mesma faixa, de modo que a sua estrutura e composição fossem as mais similares possível à apatita biológica.

A síntese por reação de combustão, método escolhido devido a sua fácil execução, baixo custo e por permitir produção de pós de HAp em larga escala, é descrito como um método baseado no princípio de uma reação exotérmica capaz de se auto-sustentar durante certo intervalo de tempo, tendo como resultado final pós finos e homogêneos (ALVES, BERGMANN e BERUTTI, 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de hidroxiapatita foram sintetizados e analisados como descrito nas subseções a seguir apresentadas, para fins de estudo.

2.1 Procedimento Experimental

As sínteses, neste trabalho, foram realizadas de acordo com o proposto por Gosh et al (2010) quanto a metodologia e proporção de reagentes. Foram utilizados como precursores de cálcio e fósforo, respectivamente, nitrato de cálcio tetrahidratado [Ca(NO₃)₂ 4H₂O] (Vetec – Química Fina, Brasil) e fosfato de amônio di-básico [(NH₄)₂HPO₄] (Vetec – Química Fina, Brasil), acrescidos de água destilada em proporções de 1:2 e 1:3. As misturas foram então colocadas sob agitação magnética, e adicionadas de ácido nítrico (Vetec – Química Fina, Brasil, 69%), em pequenas quantidades até a completa diluição do precipitado. O combustível glicina [C₂H₅NO₂] (Vetec – Química Fina, Brasil) a uma solução, enquanto ureia [CO(NH₂)₂] (Vetec – Química Fina, Brasil) foi adicionada a segunda, estando ambas as soluções ainda sob agitação magnética, como mostrado na Figura 1. Os pHs foram monitorados utilizando-se um pHmetro HANNA de modelo HI 221, e corrigidos com hidróxido de cálcio P.A. (Biodinâmica, Brasil), até atingir pH 1,0. As soluções foram transferidas para cadinhos metálicos e colocadas em resistência elétrica para que houvesse combustão. Os produtos obtidos, a partir das soluções, foram macerados, pesados e divididos em quatro amostras de pesos semelhantes, após atingirem temperatura ambiente. Três das amostras, de cada solução, foram colocadas para calcinar durante 12 horas em forno de mufla, com temperatura inicial de 25°C até atingirem 600°C, 900°C e 1200°C, respectivamente, a uma taxa de 10°C/min.

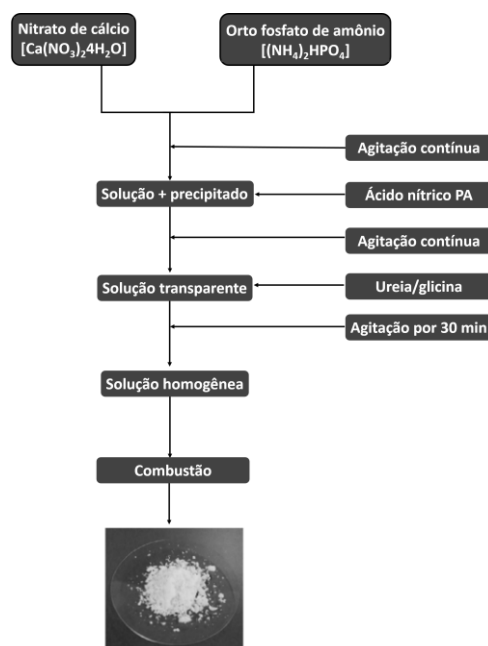


Figura 1 – Representação esquemática do processo de combustão de solução para síntese de HAp (MOREIRA, VIANA e LEITE, 2018).

2.2 Caracterizações

As técnicas Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro BRUKER de modelo D2 PHASER para registrar os dados em 2θ no intervalo de 3° a 70° , e Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro BRUKER de modelo FT-IR VERTEX 70, na faixa de 400 a 4000cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} , foram empregadas para a caracterização microestrutural dos pós obtidos. A análise dos dados foi realizada utilizando o software Origin Versão 2019b (9.65) e os picos classificados de acordo com a carta da JCPDS para HAp, e dados presentes na literatura. E Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi a técnica realizada para caracterização morfológica, utilizando microscópio eletrônico de mesa Hitachi de modelo TM-3000.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Analisando os picos cristalográficos presentes nos difratogramas e comparando-os com a ficha padrão de HAp da JCPDS e resultados apresentados por Ghosh et al (2009), Ramakrishnan et al (2012), Carrodegua e De Aza (2011), e Sasikumar e Vijayaraghavan (2010), foi possível comprovar a obtenção de HAp, como principal fase de fosfatos de cálcio, em todos os casos. Os materiais sintetizados apresentaram ainda, formação de outras duas fases de fosfatos de cálcio, o β -fosfato tricálcio (β -TCP) que ocorre entre 20° e 30° e o α -fosfato tricálcio (α -TCP) que ocorre entre 40° - 50° , como ilustrado nas Fig. 2 e 3. Quando analisados separadamente, os pós que apresentaram menor formação das outras fases, foram aqueles cujas soluções foram diluídas em razão 1:3 de água destilada, calcinados a 600°C para o combustível glicina e, calcinados a 1200°C para o combustível ureia.

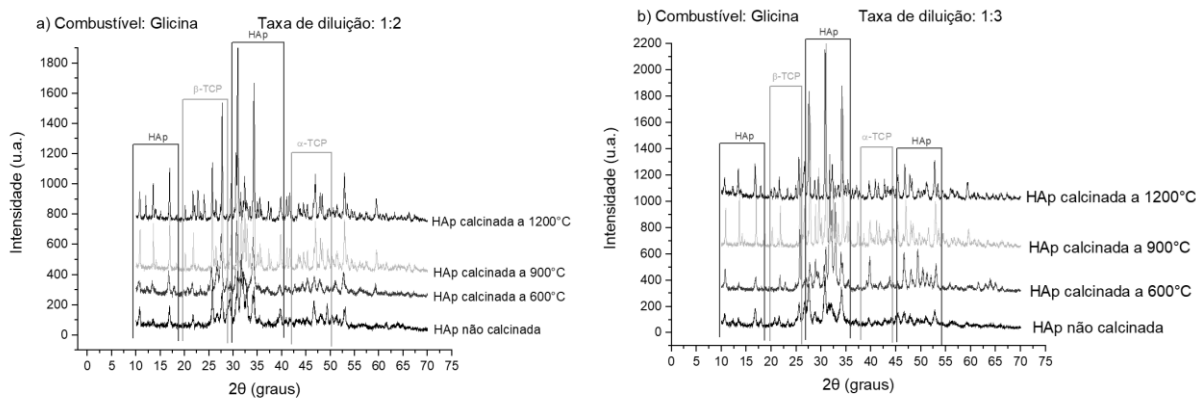


Figura 2 – HAp sintetizada utilizando o combustível glicina, a partir de soluções de razões de diluição (a) 1:2 e (b) 1:3.

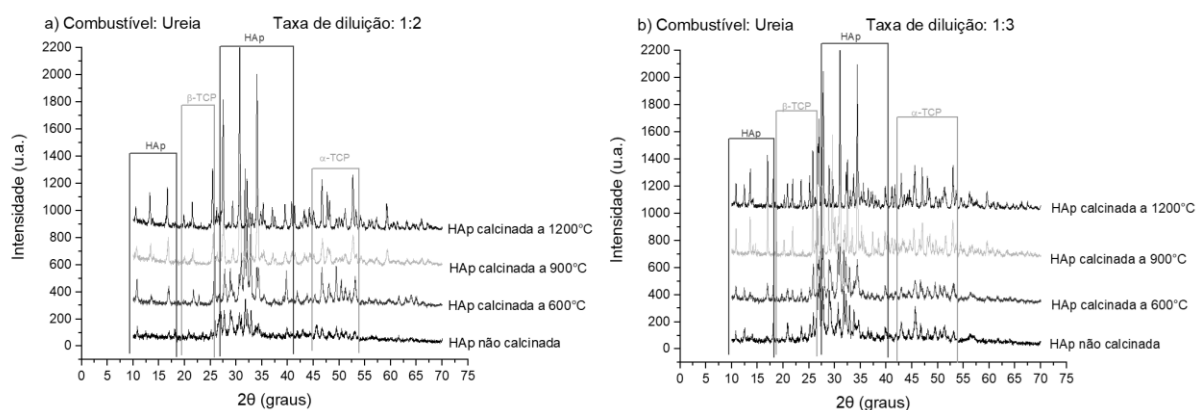


Figura 3 – HAp sintetizada utilizando o combustível ureia, a partir de soluções de razões de diluição (a) 1:2 e (b) 1:3.

3.2 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de infravermelho dos pós obtidos, os quais apresentaram picos correspondentes aos grupamentos que compõe os materiais. Bandas na faixa entre 3600 e 3200cm^{-1} , que representam os grupamentos OH^- , foram observadas de forma significativa apenas nos pós não calcinados em forno de mufla. A existência de grupamentos CO_3^{2-} foi observada na faixa entre 1650 e 1400cm^{-1} , tendo desaparecido após os materiais serem submetidos a calcinação em mufla. Os grupamentos PO_4^- foram atestados devido aos picos existentes nas faixas de 1200 a 850cm^{-1} e 570 a 470cm^{-1} . Na faixa entre 2200 e 1900 , para todos os casos foi observada a formação de pequenos picos, que poderiam indicar a presença de grupamentos nitrato, os quais precisam ser melhor analisados, uma vez que não são desejados para aplicações do material na área biomédica.

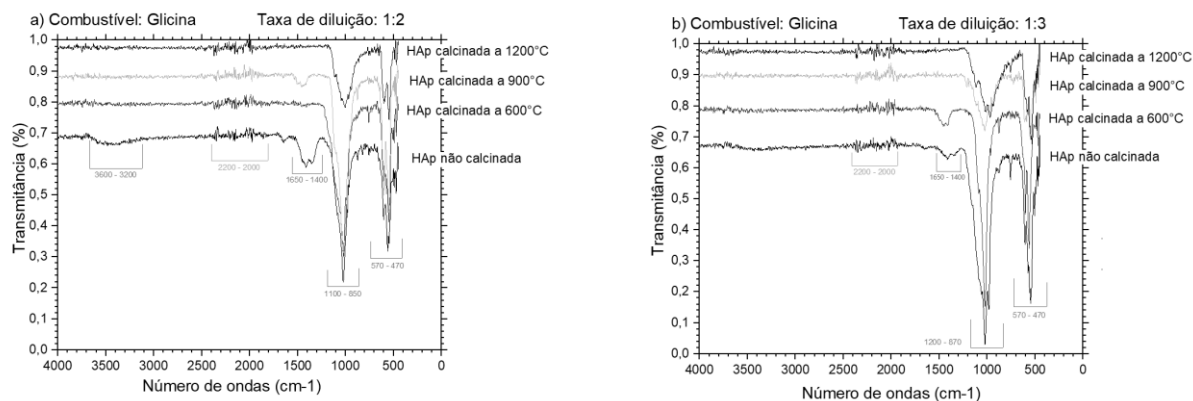


Figura 4 – Espectro de FTIR de HAp sintetizada utilizando o combustível glicina, a partir de soluções de razões de diluição (a) 1:2 e (b) 1:3.

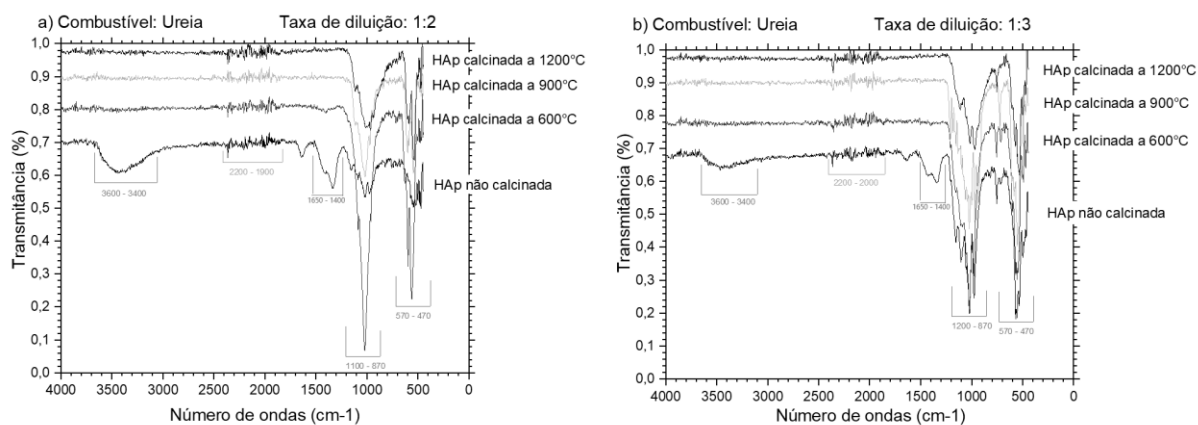


Figura 5 – Espectro de FTIR de HAp sintetizada utilizando o combustível ureia, a partir de soluções de razões de diluição (a) 1:2 e (b) 1:3.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por análise morfológica foi observado que a proporção de diluição, tipo de combustível e temperatura de calcinação tem influência direta na morfologia dos grãos. Tendo as amostras, sintetizadas a partir de reagentes diluídos em razão 1:3 e calcinadas a 900°C, para ambos os combustíveis, apresentado maior porosidade e menor dificuldade no que diz respeito a desaglomeração de seus grãos, como mostrados nas Fig. 6 a 9.

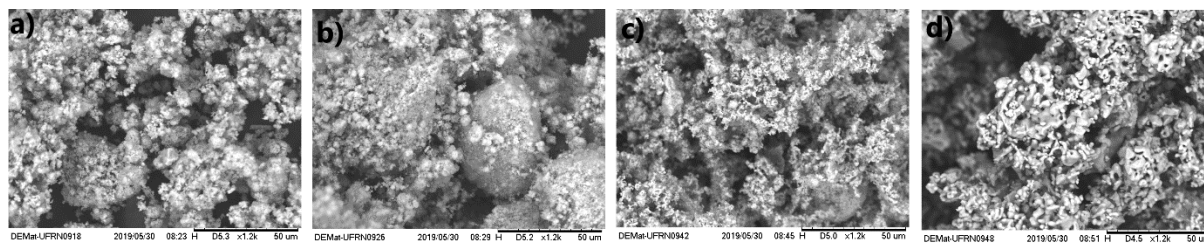


Figura 6 – Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível glicina, a partir de solução com razão de diluição 1:2, com aumento de 1200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

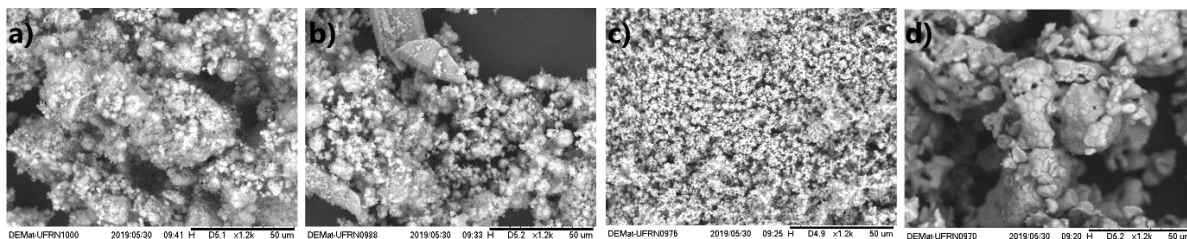


Figura 7 – Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível glicina, a partir de solução com razão de diluição 1:3, com aumento de 1200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

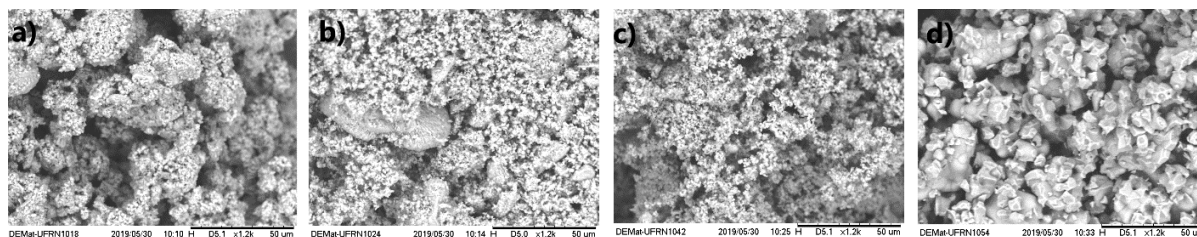


Figura 8 – Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível ureia, a partir de solução com razão de diluição 1:2, com aumento de 1200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

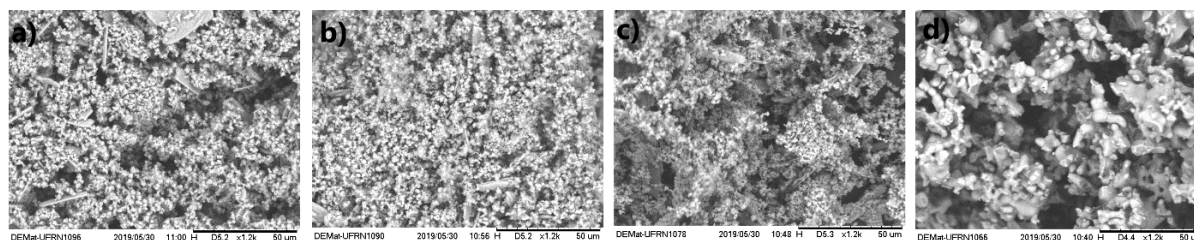


Figura 9 – Micrografias das amostras de HAp sintetizadas com o combustível ureia, a partir de solução com razão de diluição 1:3, com aumento de 1200X. (a) Não calcinada, (b) Calcinada a 600°C, (c) Calcinada a 900°C, (d) Calcinada 1200°C.

4. CONCLUSÕES

Diferentemente do interesse inicial, as amostras sintetizadas neste trabalho não foram compostas apenas pela fase hidroxiapatita (HAp) e sim uma mistura de três fases de fosfatos de cálcio (HAp + β -TCP + α -TCP). Através da caracterização morfológica foi possível classificar os pós das amostras como aglomerados porosos, tendo as amostras de glicina de razão 1:3, calcinadas a 900°C apresentado esta característica em grau mais elevado. Através da análise dos resultados das caracterizações, concluiu-se que o combustível mais propício para a síntese de hidroxiapatita foi a glicina, sob razão de diluição de reagentes 1:3, e calcinados as temperaturas de 600 e 900°C em forno de mufla, uma vez que a fase predominante obtida foi a de HAp. No entanto, verifica-se a necessidade de melhoramento das condições de síntese para obter-se a HAp 100% pura e sem grupamentos nitrato.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e as professoras pela disponibilidade em ensinar e orientar. Aos colegas e técnicos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Alves, Annelise, Bergmann, Carlos P. Berutti, Felipe Amorim, (2013), “Combustion Synthesis”, in: *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*, Springer Science & Business Media, [s. L.], cap 2, 12-13.
- Araújo, M. S. O. Fook, M. V. L. Furtado, G. T. F. S. Silva, M. F. A. Melo, O. B. (2012), “Síntese E Caracterização De Hidroxiapatita Carbonatada Obtida Pelo Método De Precipitação”, *VII Congresso Latino-Americano De Órgãos Artificiais E Biomateriais*, Natal.
- Carrodegua, R. G. e De Aza, S. (2011), “ α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications”, *Acta Biomaterialia*, [s.l.], vol 7, 10, 3536-3546.
- Costa, A. C. F. M. Lima, M. G. Lima, L. H. M. A. Cordeiro, V. V. Viana, K. M. S. Souza, V. Lira, H. L. (2009), “Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações”, *REMAP*, 4 (3), 29-38.
- Dórea Neto, F. A. (2007), “Avaliação do cimento de alfa-fosfato tricálcico em artrodeses tarsocrurais experimentais em cães”, Tese de Doutorado, FCAV/UNESP, Jaboticabal.
- Ghosh, S. K. Roy, S. K. Kundu, B. Datta, S. Basu, D. (2009), “Synthesis of nanosized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions”, *Materials Science and Engineering B*, vol 176, 14–21.
- Kalita, S. J. e Verma, S. (2010), “Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization”, *Materials Science and Engineering C*, 30, 295–303.
- Moreira, T. G. Viana, K. M. S. Leite, A. M. D. (2018), “Influência De Variáveis De Síntese Na Obtenção De Hidroxiapatita”, *X Congresso Latino-Americano De Órgãos Artificiais E Biomateriais*, João Pessoa.
- Nathanael, A. J. Hong, S. I. Mangalaraj, D. Chen, P. C. (2011), “Large scale synthesis of hydroxyapatite nanospheres by high gravity method”, *Chemical Engineering Journal*, vol 173, 846– 854.
- Ramakrishnan, R. Wilson, P. Sivakumar, T. Jemina, I. (2012), “A comparative study of hydroxyapatites synthesized using various fuels through aqueous and alcohol mediated combustion routes”, *Ceramics International*, vol 39. 3519–3532.
- Rodrigues, L. R. (2008), “Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos”, Dissertação de Mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas, cap 3, 28-30.
- Sasikumar, S. e Vijayaraghavan, R. (2010), “Synthesis and Characterization of Bioceramic Calcium Phosphates by Rapid Combustion Synthesis”, *Journal Of Materials Science & Technology*, [s.l.], vol 26, 12, 1114-1118.
- Simomukay, Elton. (2013), “Síntese e Caracterização de Ortofosfatos de Cálcio dopados com Nióbio (V) por meio da Rota Hidrotérmica e Avaliação de Citocompatibilidade”, Dissertação de Mestrado, PPGQA/UEPG, Ponta Grossa, cap 3, 63, 68-70.
- Torkittikul, P. e Chaipanich, A. (2012), “Optimization of calcium chloride content on bioactivity and mechanical properties of White Portland cement”, *Materials Science & Engineering C*, 32 (2), 282-289.

DETERMINATION OF THE SYNTHESIS PARAMETERS' INFLUENCE ON THE MORPHOLOGY AND PURITY OF THE HAP OBTAINED BY COMBUSTION REACTION

Abstract. Hydroxyapatite - HAp, the main synthetic version of the calcium phosphate phases, which corresponds to 70% of the human bones' composition, is a biomaterial that attracts great interest in the odontological area due to its similarity in composition and structure. Knowing the direct synthesis method's influence on the structure of the obtained material, this research work proposed to obtain nanometric HAp, to be as similar as possible to the biological one, by combustion reaction, evaluating the influence of the choice of fuels, together with the dilution ratio of the reagents in the obtained HAp structure. For characterization, the following techniques were used: DRX, SEM and FTIR. The results showed that the micrometric HAp phase was obtained more efficiently and with a higher purity when using glycine as fuel, 1:3 dilution ratio and calcination in a muffle furnace at 600 and 900°C.

Keywords: pH, Temperature, Calcination, HAp, Combustion.