



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROXIAPATITA PARA USO EM BIOMATERIAIS**

**Sônia M<sup>a</sup> A. Castelo Banco F<sup>co</sup> de Assis Pereira Matos\* Magna M<sup>a</sup> Monteiro**

Universidade Federal do Ceará - Centro de Tecnologia –

Departamento de Engenharia Mecânica

Bloco 714 - Campus do Pici - 60455/760 - Fortaleza - Ce - Brasil - Telefax: (085)

288 9636 - Tel: 288 9635/ 9609 – E-Mail: [sonia@dem.ufc.br](mailto:sonia@dem.ufc.br)

\*Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Caixa Postal 12.200 Campus do Pici

60.455-760 Fortaleza – Ceará

E-mail: [matos@ufc.br](mailto:matos@ufc.br)

### **RESUMO**

O hidroxiapatita é um componente inorgânico natural de tecidos vivos duros; devido a sua excelente biocompatibilidade é considerado como um importante material biocerâmico em implantes de ossos e dentes. Possui a seguinte fórmula:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  e estrutura cristalina hexagonal compacta. O principal objetivo desse projeto foi sintetizar e caracterizar o hidroxiapatita. A parte inicial refere-se à síntese da apatita em laboratório, onde reagimos ácido fosfórico 0,3M com hidróxido de cálcio 0,5M na estequiometria que mantinha a razão molar Ca/P sempre fixa, conforme a reação:  $6\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Depois da síntese o precipitado foi envelhecido, lavado e seco em condições adequadas. A hidroxiapatita foi analisada através de técnicas com espectroscopia na região do infravermelho, termoanálises e químico no microscópio eletrônico de varredura.

**PALAVRAS - CHAVE:** Hidroxiapatita - Biomateriais.

## 1. INTRODUÇÃO

O termo “Apatita” descreve uma família de compostos que possuem estruturas similares, mas não necessariamente apresentam composições idênticas. Sendo assim, apatita é uma descrição e não uma composição. A razão para que se use hidroxiapatita em implantes ósseos e dentários é evidente: o osso é formado, aproximadamente, por 70% de hidroxiapatita em peso e 50% em volume. Hidroxiapatita(HAp), especificamente, cálcio hidroxiapatita é um composto de composição,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , e estrutura definida; a célula unitária é do tipo hexagonal compacta. A estrutura da apatita permite substituição de muitos outros íons, as quais resultam em mudanças nas propriedades tais como: parâmetros de rede e morfologia. O estudo do efeito desses substituintes na apatita é fundamental no desenvolvimento de novos biomateriais.

A apatita biológica, cálcio hidroxiapatita, difere da apatita pura em estequiometria, composição, cristalinidade e propriedades mecânicas. Essa substituição afeta a porosidade do material, que é um parâmetro importantíssimo na biocompatibilidade do implante; daí, a necessidade de desenvolver-se um hidroxiapatita densa.

As cerâmicas a base de fosfato de cálcio, no caso hidroxiapatita, vem sendo utilizadas na medicina e odontologia a aproximadamente vinte anos, devido a sua excelente biocompatibilidade com os tecidos vivos duros.

No Brasil é extremamente restrito o uso da hidroxiapatita, na clínica médica e odontológica, em razão de seu custo proibitivo para a realidade econômica do país. Por isso, fez-se necessário um projeto de pesquisa interdisciplinar visando sobretudo ao desenvolvimento tecnológico nacional para a produção de hidroxiapatita. Nesse contexto, a área de Materiais do curso de Engenharia Mecânica da UFC tem atuado no sentido de otimizar o processo de obtenção, o controle de qualidade da apatita obtida; e ainda, obter através da técnica de moldagem cerâmica por injeção, peças de geometria complexa, em larga escala de produção, como é exigido no caso dos implantes.

## 2. OBJETIVO

Sintetizar a hidroxiapatita densa, dentro da faixa exigida, para utilização em implantes de ossos e dentes, por meio de titulações: adição de solução aquosa ácido( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) em solução também aquosa base.

Caracterizá-la, através de Tratamentos Térmicos, utilizando técnicas como: Análise Térmica Diferencial – DTA e Análise Termogravimétrica – TGA, DTG, com o intuito de obter dados conclusivos das condições de sinterização.

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1 Obtenção de Hidroxiapatita

O pó do hidroxiapatita foi preparado pelo Método da Precipitação, baseado no Método de Rathje[1], utilizado na preparação comercial, que consiste na adição, por gotejamento, do ácido fosfórico( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,3M e  $d = 1,686$ ) diluído em água destilada numa suspensão de hidróxido de cálcio( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 0,5M), na estequiometria que mantinha a razão molar Ca/ P sempre fixa, que de acordo com a literatura[1] é de 2.151 em massa, conforme a reação 1.



Esta reação foi acompanhada através do aparelho medidor de pH. O volume de cada reagente era de 40 ml e o pH foi monitorado durante a precipitação, segundo a metodologia[5]: em uma amostra, intitulada por TITUL01, adicionou-se 1ml da solução ácida, após esta adição, foi agitada durante 5 minutos e em seguida foi feita a leitura do pH, e assim foi sendo adicionando 5 e 10 ml do ácido em amostras diferentes, até que se completasse os 40 ml, estávamos preocupados em sabermos a quantidade máxima do volume de ácido que deveria ser adicionado à base sem que a mesma tivesse o seu pH inferior a 12.

Outras amostras foram preparadas e desta vez com a constante preocupação em manter o pH numa faixa constante, 12,2 – 12,3[6]. Tais amostras foram envelhecidas, permanecendo em agitação por 24 e 48 horas em temperatura ambiente.

Depois de envelhecido, o precipitado foi filtrado, lavado e seco a 60°C durante quatro horas. A secagem do pó cerâmico foi realizada a baixas temperaturas devido a presença de forças capilares; caso a temperatura fosse elevada, a presença dessas forças promoveriam a contração e o endurecimento dos precipitados, formando partículas de alta resistência que são prejudiciais ao processo.

### 3.2 Análise das amostras de hidroxiapatita

#### 3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (Figs. 1 e 2) foram obtidos no aparelho espectrofotômetro PERKIM – ELMER SPECTRUM 100. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, e submetidas à análise na região de 4000cm<sup>-1</sup> a 400cm<sup>-1</sup>.

#### 3.2.2 Análise Termogravimétricas – TGA

As curvas termogravimétricas (Figs. 3 e 4) das amostras de apatita 24E e 48E (tais denominações indicam 24 e 48 horas em que as amostra permaneceram em agitação) foram obtidas através de termobalanças SHIMADZU TGA – 50H, com razão de aquecimento de 10°C/min e a massa das amostras entre 11,22 e 11,25 mg em atmosfera de ar.

#### 3.2.3 Análise Térmica Diferencial

As curvas de DTA (Figs. 5 e 6) das amostras 24E e 48E de apatita foram obtidas através do aparelho PERKIM – ELMER TGA7, com razão de aquecimento de 10°C/min, massa das amostras de 13,5 mg a 14,30 mg em atmosfera de ar.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Obtenção de Hidroxiapatita

A obtenção de hidroxiapatita a partir da reação 1, mostrou – se dependente do tempo agitação, após toda a adição do ácido, e, também do monitoramento do pH específico na faixa 12,2 – 12,3, como foi observado em análises química realizadas nas amostras.

### 4.2 Espectro Infravermelho

A interpretação do espectro de infravermelho permite uma análise qualitativa para grupos funcionais de átomos[2].

Na hidroxiapatita temos os grupos funcionais  $\text{PO}_4^{3-}$ , que é tetraédrico, e  $\text{OH}^-$ . No espectro observamos absorções em  $3.425\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a frequência de estiramento  $\text{OH}^-$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) e também em  $709\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a deformação de  $\text{OH}^-$  ( $\delta_{\text{OH}}$ ).

Para o grupamento  $\text{PO}_4^{3-}$ , observamos absorções em  $1635\text{ cm}^{-1}$  e  $1428\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas à estiramentos assimétrico ( $\nu_{\text{ass}} \text{P}=\text{O}$ ) e simétrico ( $\nu_s \text{P}=\text{O}$ ) de ligação  $\text{P}=\text{O}$ [3]. As absorções, em  $1044\text{ cm}^{-1}$ ,  $874\text{ cm}^{-1}$ ,  $602\text{ cm}^{-1}$  e  $569\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a modos normais vibracionais da ligação  $\text{P}-\text{O}$ .

### 4.3 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas das amostras 24E e 48E apresentam aspectos semelhantes quando comparados entre si com exceção para temperatura inferiores a  $1200^\circ\text{C}$ . Observamos na curva 24E que na temperatura de  $1229,2^\circ\text{C}$  ocorre um ganho de massa de 0,62% que pode ser atribuído a uma oxidação no cálcio residual da amostra, fato não observado na amostra 48E. Isto é indicativo de que a amostra 48E acha – se com uma estequiometria compatível com a reação 1.

Nas curvas termogravimétricas das amostras 24E e 48E abaixo de  $900^\circ\text{C}$  observamos uma perda de massa que, segundo Durval[4], corresponde a um processo de deaquação onde os grupos hidroxilas se quebram na forma de água que abandonam a amostra.

As curvas de DTA mostram um processo exotérmico com “onset” a  $712,3^\circ\text{C}$  que corresponde ao processo de deaquação. Também observamos um processo endotérmico com “onset” a  $1192,9^\circ\text{C}$  com máximo em  $1224,1^\circ\text{C}$  que corresponde a faixa de temperatura de sinterização da hidroxiapatita por nós preparada.

## 5. CONCLUSÕES

Durante e depois das titulações não foi observado mudanças na coloração do precipitado, perda ou ganho de energia. O precipitado continuou a ter duas fases, por isso não podemos afirmar inicialmente que ocorreu formação de hidroxiapatita, as características físicas permaneceram inalteradas.

1. O método de obtenção de hidroxiapatita empregado é crítico com relação ao pH da mistura reacional, não podendo ser inferior a doze. O método pode ser melhor otimizado visando um rendimento ideal.
2. O espectro infravermelho apresenta absorções características dos grupamentos funcionais  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  existentes na hidroxiapatita.
3. As análises térmicas das amostras 24E e 48E mostram que o tempo de agitação da reação de 48 h é crítico para o rendimento de hidroxiapatita.
4. A hidroxiapatita sofre o processo de deaquação no intervalo de temperatura de  $712^\circ\text{C}$  a  $769,9^\circ\text{C}$ .
5. O intervalo de temperatura de  $1192^\circ\text{C}$  –  $1224^\circ\text{C}$  é recomendado para o processo de sinterização.

# ANEXO

## 1. INFRAVERMELHO – IR

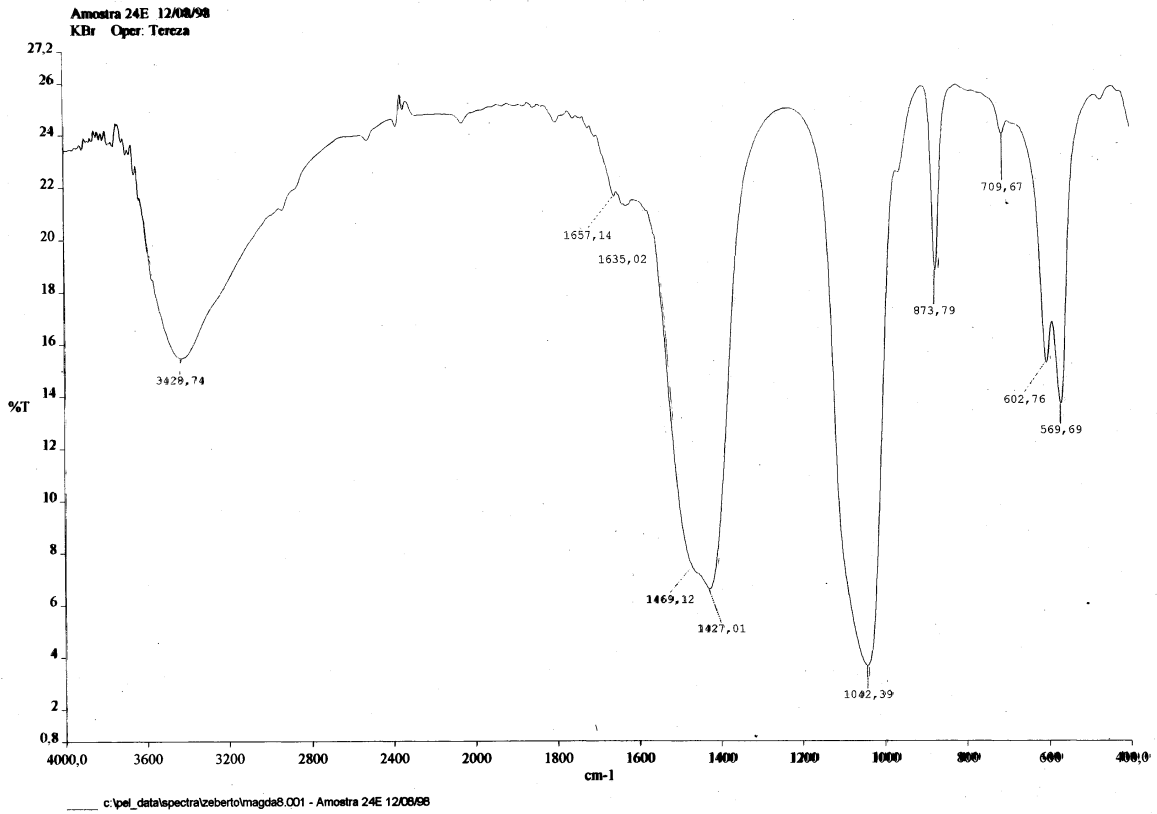


Figura 1

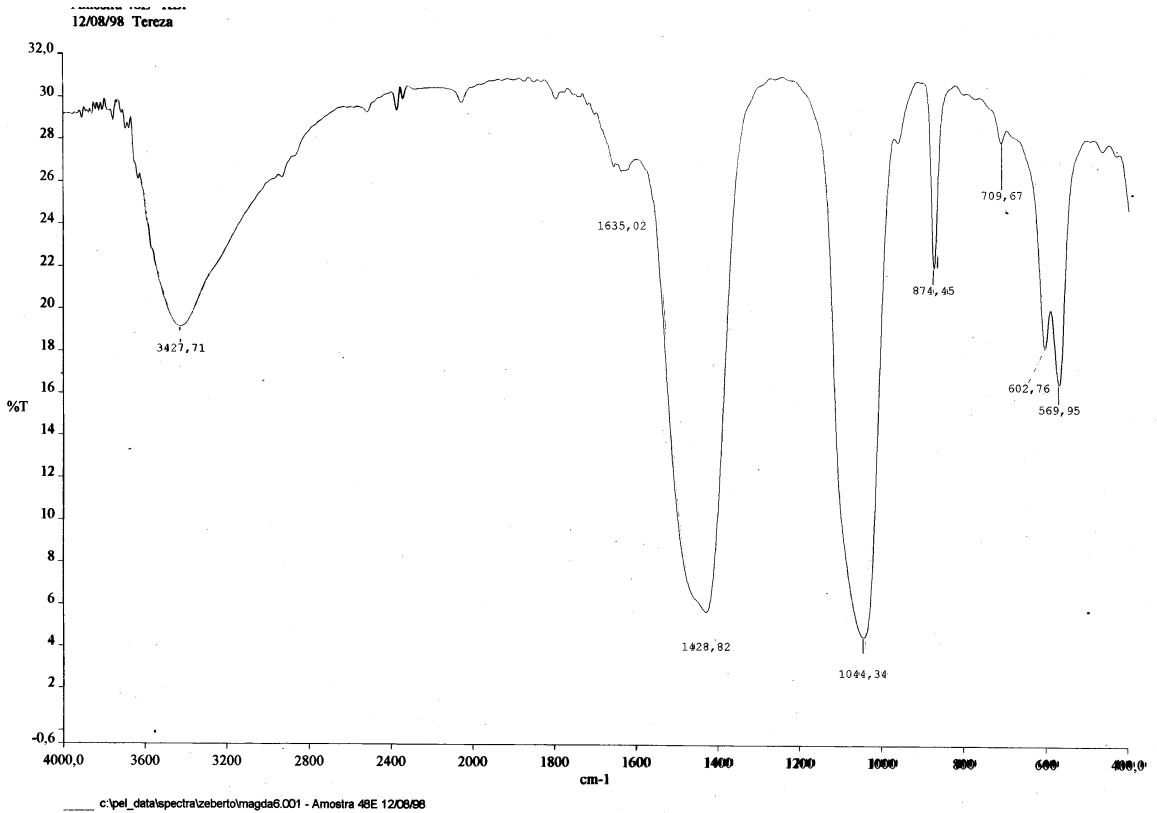


Figura 2

## 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

### LABORATÓRIO DE ANÁLISE TÉRMICA E MATERIAIS

File Name: AM24E.D60  
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H  
 Acquisition Date: 98/07/23  
 Acquisition Time: 08:55:01  
 Sample Name: Amostra 24E  
 Weight: 11.25[mg]  
 Cell: Platinum  
 Atmosphere: Air  
 Rate Flow: 50.00[ml/min]  
 Operator: Ademir Oliveira

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	1250.0	0.0

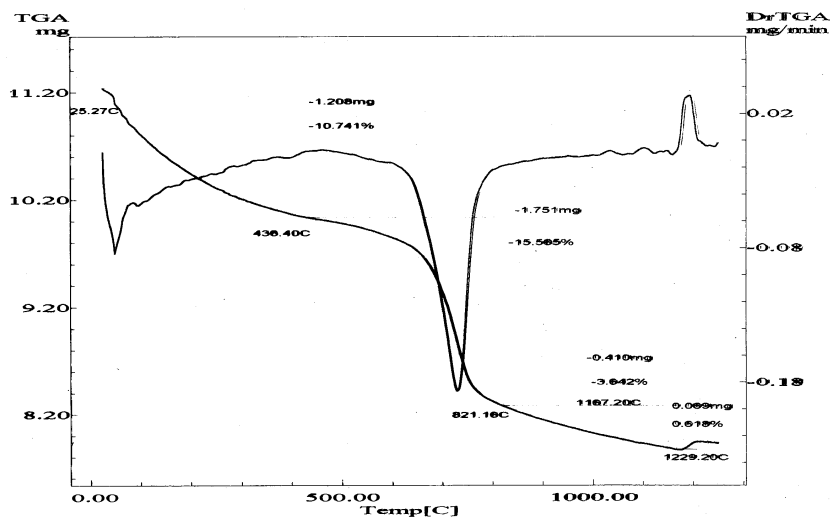


Figura 3

### LABORATÓRIO DE ANÁLISE TÉRMICA E MATERIAIS

File Name: AM48E.D60  
 Detector Type: Shimadzu TGA-50H  
 Acquisition Date: 98/07/23  
 Acquisition Time: 13:40:39  
 Sample Name: Amostra48E  
 Weight: 11.22[mg]  
 Cell: Platinum  
 Atmosphere: Air  
 Rate Flow: 50.00[ml/min]  
 Operator: Ademir Oliveira

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	1250.0	0.0

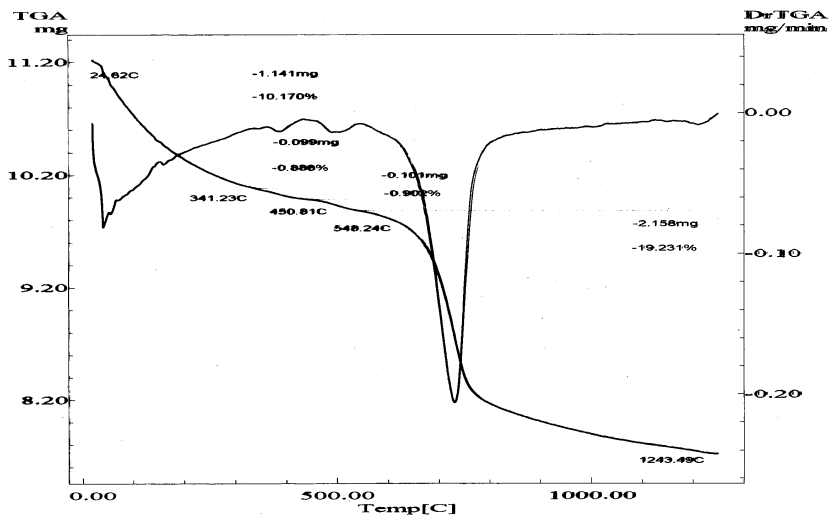


Figura 4

### 3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

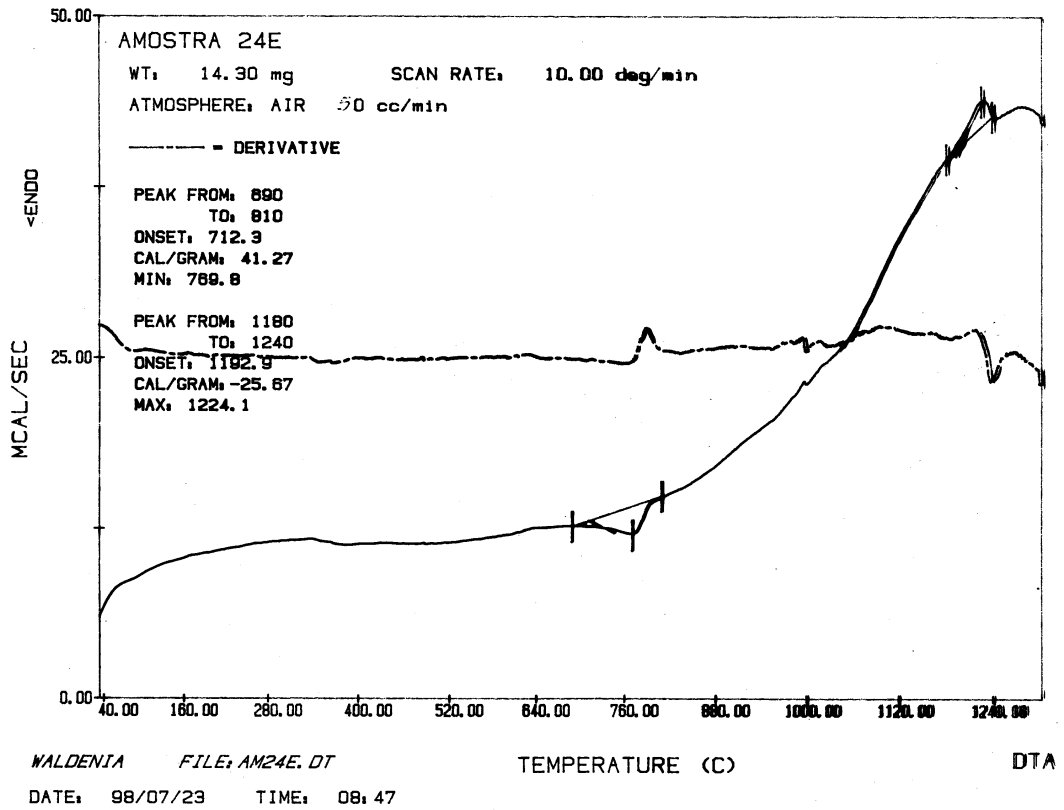


Figura 5

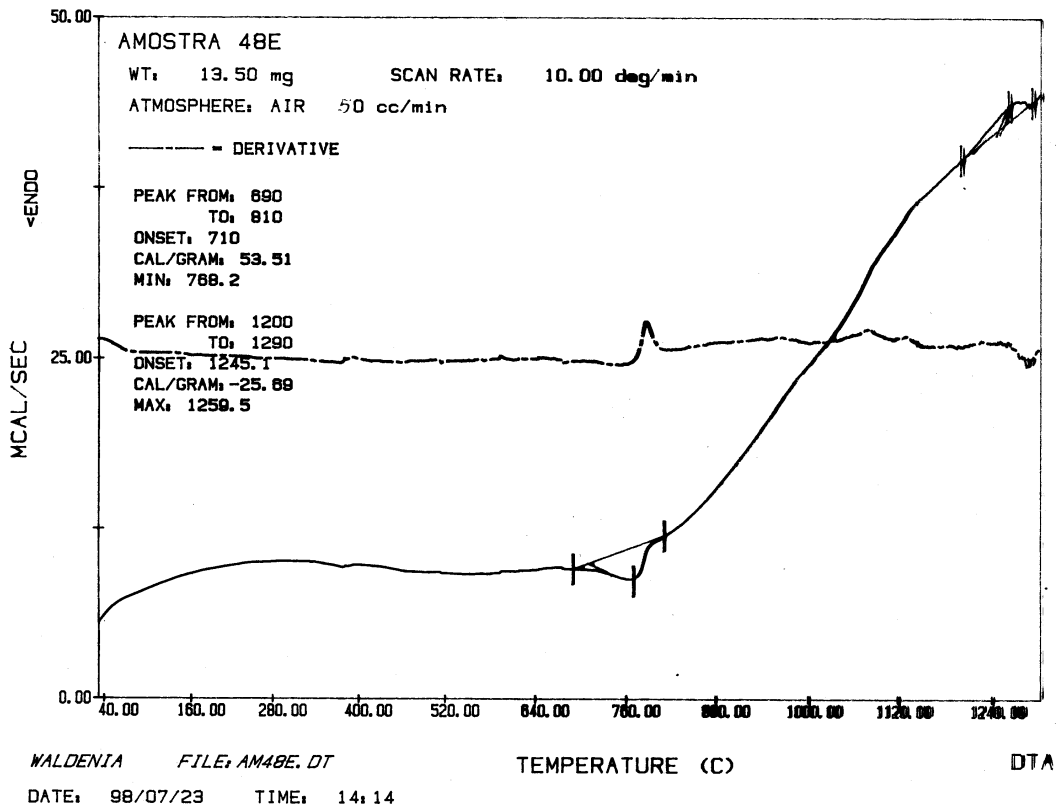


Figura 6

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Larry L. Hench e June Wilson, AN INTRODUCTION TO BIOCERAMICS, World Scientific, New Jersey, 1993;
- [2] Ross, S. D. “Inorganic Infrared and Raman Spectra”, McGraw Hill, London 1972, p.217;
- [3] Bellamy, L. J. “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, volume I, 3<sup>a</sup> edição, Chapman and Hall, London 1975, p.347.
- [4] Durval, C. “Inorganic Thermogravimetric Analysis”, 2<sup>a</sup> edição, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1963, p. 276.
- [5] Ewing, Galen Wood, “Métodos Instrumentais de Análises Química”, Ed. Edgard Blücher Ltda., Vol.I, SP, 1972.
- [6] ASM – International, Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses”, The Materials Information Society.
- [7] Robinson, James W., “Undergraduate Instrumental Analysis” , 3<sup>th</sup> Ed., Revised and Expanded, Ed. Dekker.
- [8] Brown, Michael E., “Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications”, 1<sup>st</sup> Ed., Chapman and Hall, New York, 1988.

### ABSTRACT

Hydroxyapatite(HAp) is a natural inorganic component of the bone tissue. Due to its excellent compatibility, it is regarded as an important bioceramic material for bone replacements. Pure HAp has the theoretical formula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and exhibits an hexagonal crystalline structure. The main purpose of this research was the synthesis and characterization of calcium hydroxiapatite obtained by reacting phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 0,3M) end calcium hydroxyde ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 0,5M).

KEY WORDS: Hydroxyapatite - Biomaterials.