



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROXIAPATITA PARA USO EM BIOMATERIAIS

Sônia M^a A. Castelo Banco F^{co} de Assis Pereira Matos* Magna M^a 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

*Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Caixa Postal 12.200 Campus do Pici

60.455-760 Fortaleza – Ceará

E-mail: 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(H_3PO_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(H_3PO_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⁻¹ a 400cm⁻¹.

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 PO_4^{3-} , que é tetraédrico, e OH^- . No espectro observamos absorções em 3.425 cm^{-1} que corresponde a frequência de estiramento OH^- (ν_{OH}) e também em 709 cm^{-1} que corresponde a deformação de OH^- (δ_{OH}).

Para o grupamento PO_4^{3-} , observamos absorções em 1635 cm^{-1} e 1428 cm^{-1} que foram atribuídas à estiramentos assimétrico ($\nu_{\text{ass}} \text{P}=\text{O}$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{P}=\text{O}$) de ligação $\text{P}=\text{O}$ [3]. As absorções, em 1044 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 602 cm^{-1} e 569 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°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°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 PO_4^{3-} e 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°C a $769,9^\circ\text{C}$.
5. O intervalo de temperatura de 1192°C – 1224°C é recomendado para o processo de sinterização.

ANEXO

1. INFRAVERMELHO – IR

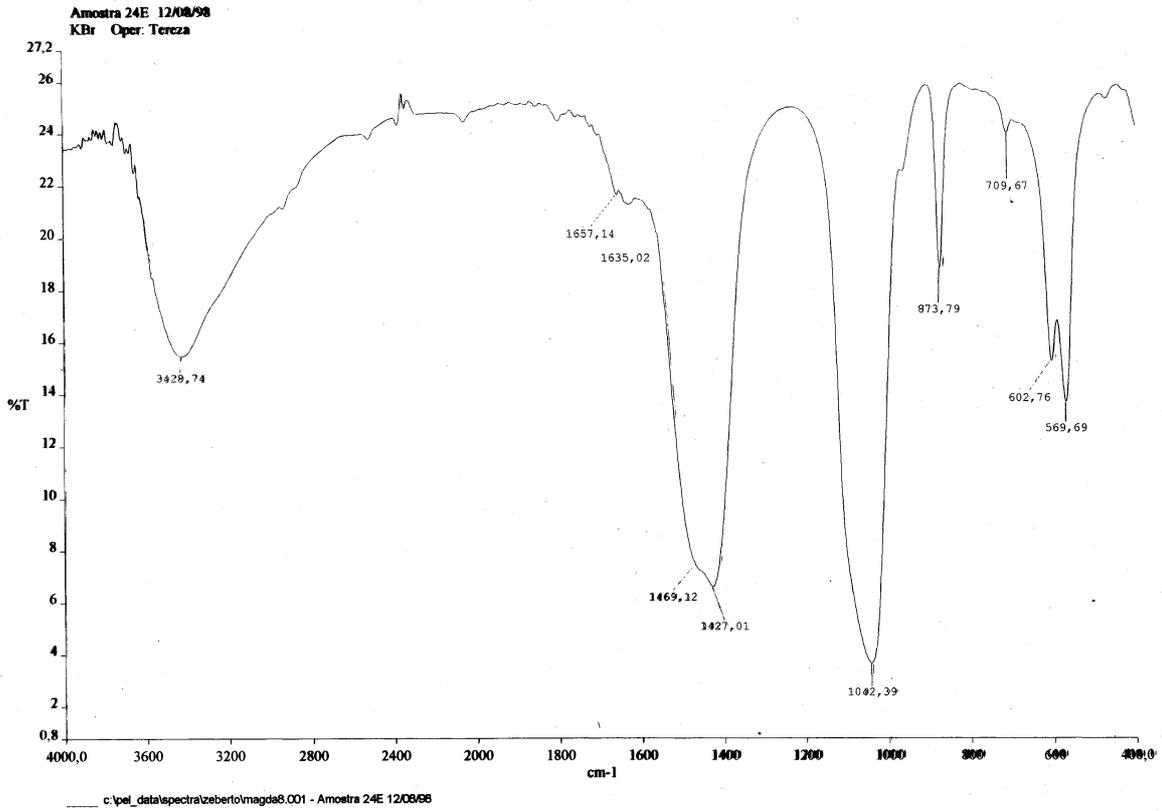


Figura 1

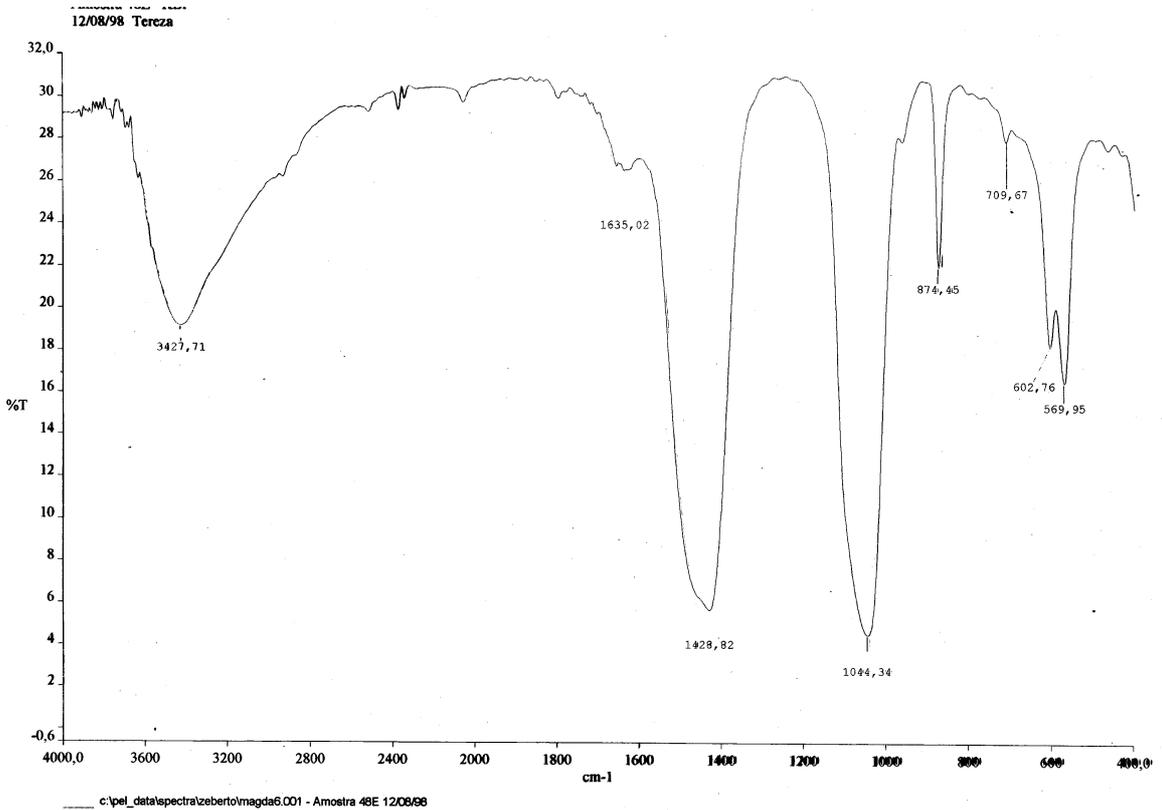


Figura 2

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	

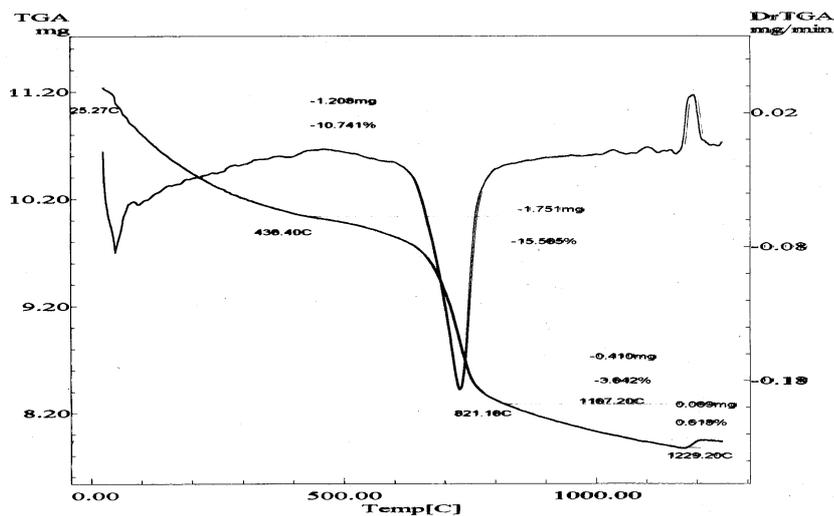


Figura 3

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	

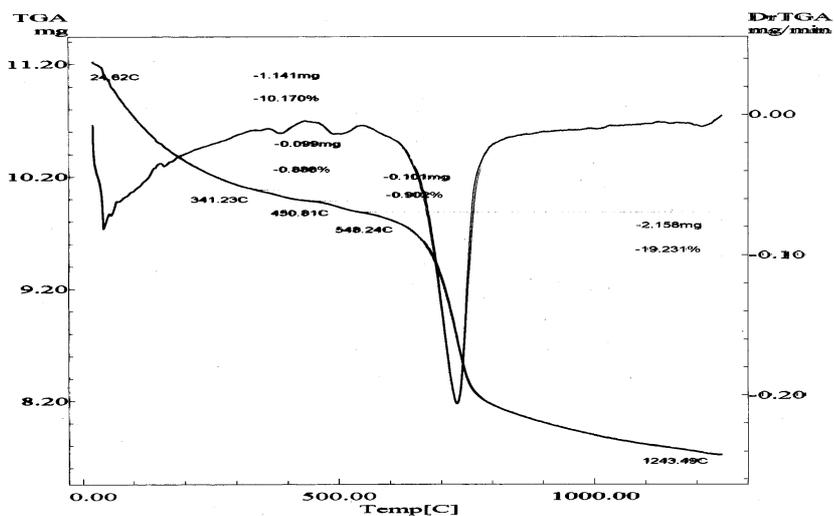


Figura 4

3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

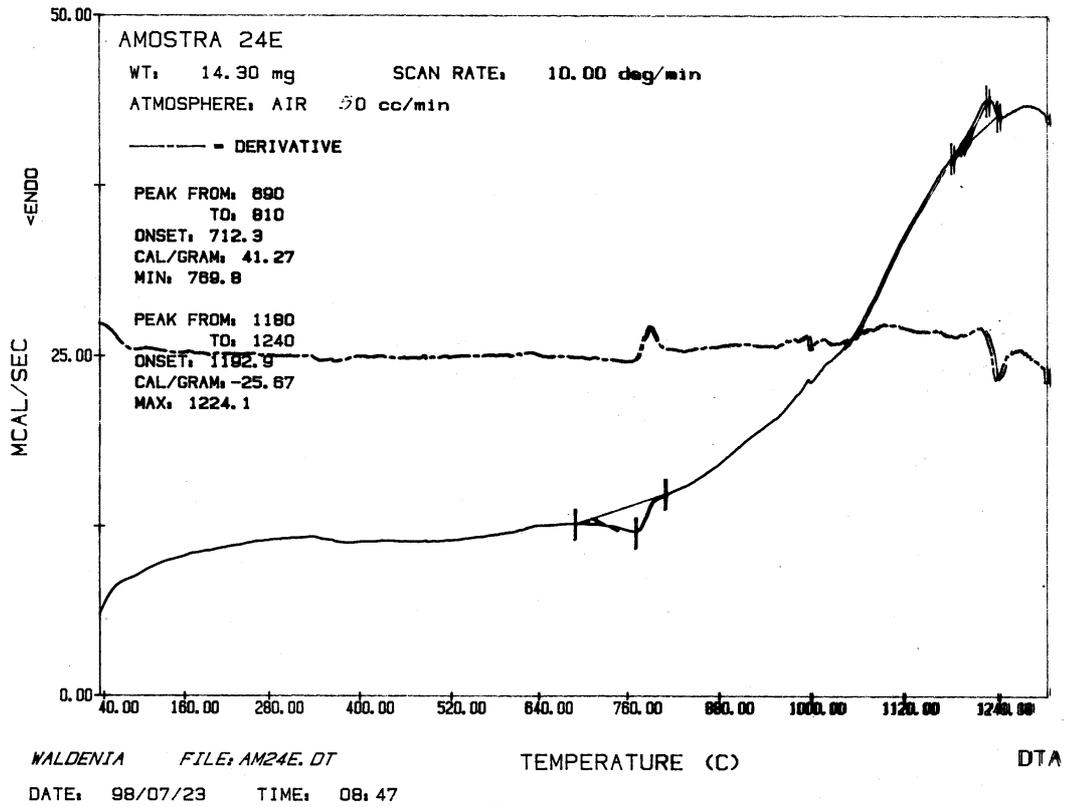


Figura 5

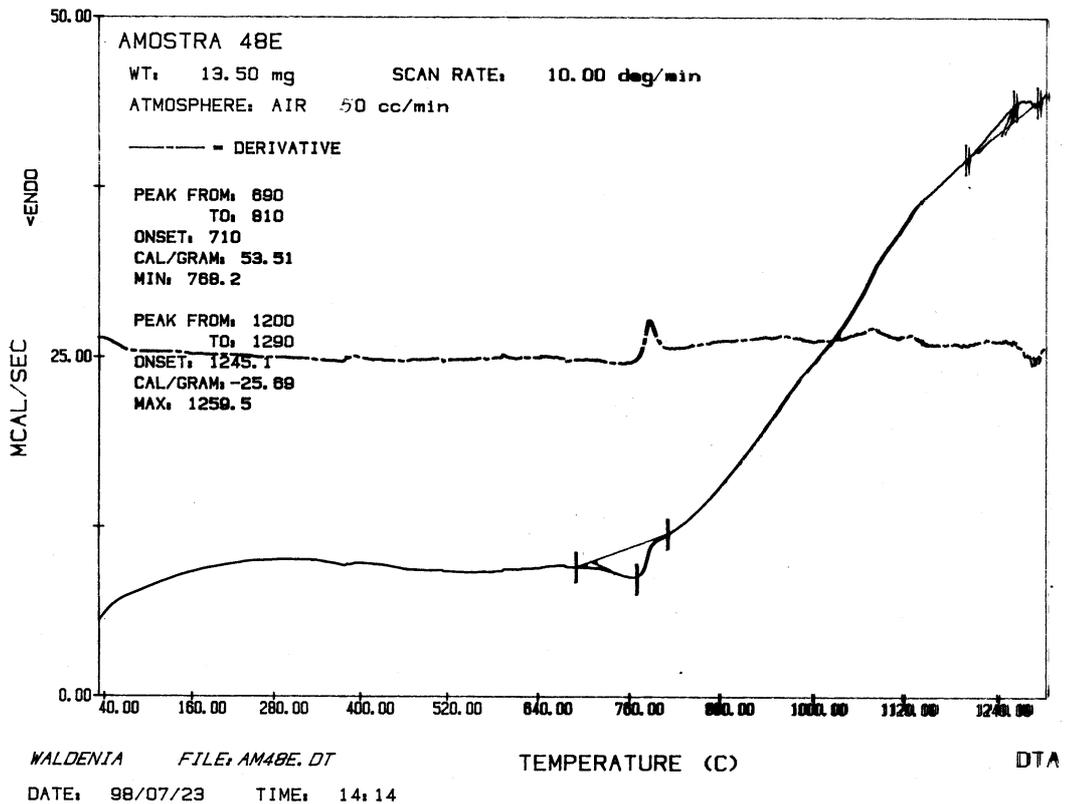


Figura 6

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^a edição, Chapman and Hall, London 1975, p.347.
- [4] Durval, C. “Inorganic Thermogravimetric Analysis”, 2^a 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” , 3th Ed., Revised and Expanded, Ed. Dekker.
- [8] Brown, Michael E., “Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications”, 1st 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 (H_3PO_4 - 0,3M) end calcium hydroxyde ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 0,5M).

KEY WORDS: Hydroxyapatite - Biomaterials.