



## **ESTUDO POR DRX E FTIR DAS FASES E GRUPOS FUNCIONAIS EM OSSOS DE PEIXE CALCINADOS EM FUNÇÃO DA IDADE DOS PEIXES**

Raissa de Paula Baraviera<sup>1</sup> (PIBIC/CNPq/UEM), Mauro Luciano Baesso<sup>2</sup> (Orientador), Wilson Ricardo Weinand<sup>2</sup> (co-orientador), e-mail: mlbaesso@uem.br.

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. <sup>2</sup>Universidade Estadual de Maringá, Centro de ciências exatas, Departamento de Física.

**Área: Ciências exatas e da terra, Física.**

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita, ossos de peixe, fosfatos de cálcio

**Resumo:** Para estudar as mudanças relacionadas às fases e grupos funcionais em ossos de peixe (tilápia) calcinados em função da idade do peixe, utilizaram-se as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A comparação dos espectros no infravermelho em função do aumento da idade mostra que, para peixes com idade maior que 12 meses, só estão presentes as bandas características dos grupos funcionais  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  da hidroxiapatita. Por outro lado, para idades até 5 meses, inclusive, outras bandas vibracionais relacionadas a outros fosfatos de cálcio, como a fase fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP), foram observadas. A intensidade das bandas relacionadas ao grupo funcional  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonatos) decrescem progressivamente com o aumento da idade dos peixes e praticamente desaparecem para idade igual e maior que 12 meses. Análise por DRX mostra que para idade igual e superior a 12 meses, o material apresenta uma única fase, a hidroxiapatita (HAp), em acordo com padrão 09-0432 JCPDS. Para idades menores que 12 meses, outras fases de fosfatos de cálcio também são observadas, com predominância, para a fase  $\beta$ -TCP, padrão 09-0169 JCPDS, indicando a formação de um composto bifásico de [HAp -  $\beta$ -TCP]. Para idade maior que 12 meses apresenta somente a fase HAp.

### **Introdução**

O corpo humano é constituído por basicamente água, colágeno e hidroxiapatita que representa a fase mineral de tecidos duros do corpo. O tecido duro é composto por uma matriz orgânica e depósitos de sais. Estes sais são compostos principalmente de cálcio e fósforo, tendo como elemento



predominante a hidroxiapatita  $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$ . Inicialmente os sais depositados em tecidos duros não são cristais de HAp, mas compostos amorfos de apatitas que mediante a processos de substituição e adição de átomos ou reabsorção e precipitação, são convertidos em HAp. A parte inorgânica dos tecidos ósseos consiste em uma fase amorfa e uma fase cristalina, sendo que a primeira corresponde ao fosfato tricálcico (TCP) enquanto a última, é a HAp (WAGNER, 2011). A fase amorfa predomina nos tecidos ósseos novos sendo parcialmente transformada em fase cristalina com o envelhecimento (ARAÚJO, 2012) Os fosfatos tricálcicos  $[Ca_3(PO_4)_2]$  ( $\alpha$  e  $\beta$ -TCP) são parcialmente reabsorvíveis no período de 5 a 15 meses, enquanto a HAp em cerca de 4 a 5 anos (RAMIREZ, 2010). Além das aplicações em áreas biomédicas, a HAp pode ser usada como absorvente em cromatografia líquida, na linha de controle ambiental, como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados e de outros poluentes como metais pesados provenientes da indústria (WEINAND, 2009). As técnicas mais utilizadas para a identificação das estruturas e fases dos fosfatos de cálcio são as de DRX e FTIR (RAMIREZ, 2010).

## **Materiais e métodos**

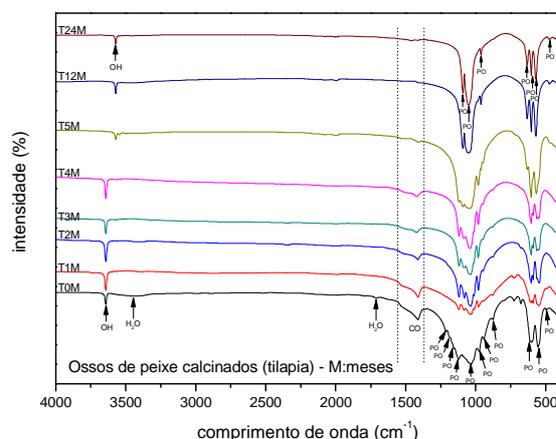
O material precursor, ou seja, peixes da espécie Tilápia foram cedidos pelo Departamento de Zootecnia (Estação Experimental de Floriano - Setor de Piscicultura). Os ossos dos peixes foram limpos, secos e calcinados de acordo com os procedimentos indicados em [4]. A análise FTIR foi realizada num espectrômetro Bruker modelo SENTERRA no intervalo de 400 a 4000  $cm^{-1}$  com resolução de 4  $cm^{-1}$ . As amostras foram preparadas na proporção de 200 mg de KBr por 2 mg de amostra. A análise de XRD realizada para identificar as fases presentes nas amostras foi realizada no intervalo  $2\theta$  de 10 – 80 graus a uma velocidade de varredura de 0.02graus/min em um difratômetro de Raios-X Shimadzu 7000, com radiação Cu K $\alpha$ .

## **Resultados e Discussão**

Na Figura 1 são apresentados os espectros de FTIR dos ossos de peixe calcinados em função da idade dos peixes. Observa-se, para o espectro de T24M (*Tilápia 24 meses*), bandas de absorção dos grupos funcionais  $PO_4^{3-}$  e  $OH^-$ , características da hidroxiapatita. Para a amostra T12M, além das bandas características da HAp, estão presentes bandas de baixa intensidade da fase  $\beta$ -TCP em 984  $cm^{-1}$  e 1121 $cm^{-1}$ . Nos demais espectros, são observadas bandas de  $PO_4^{3-}$  relativas as fases HAp e  $\beta$ -TCP, para todas as idades. Nas menores idades, há um aumento na intensidade e na quantidade das bandas relativas à fase  $\beta$ -TCP. A banda  $OH^-$  é observada em 3643  $cm^{-1}$  para idade menor que 5 meses e em 3572

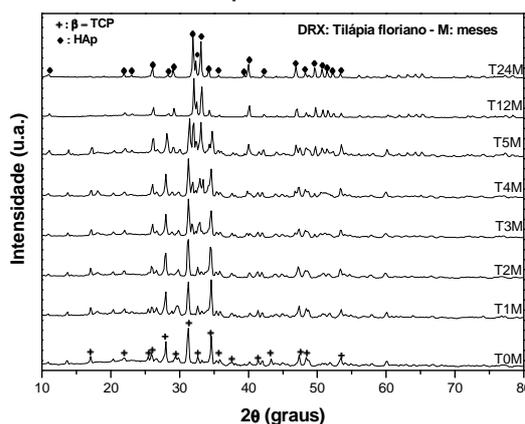


$\text{cm}^{-1}$  para idade igual e superior a 5 meses. A partir de 5 meses, detecta-se a banda  $\text{OH}^-$  em  $632 \text{ cm}^{-1}$ , característica da HAp. A intensidade das bandas relacionadas ao grupo funcional  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonatos) no intervalo  $1400\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$  decrescem progressivamente com o aumento da idade dos peixes e praticamente desaparecem para idade igual e maior que 12 meses. O mesmo comportamento é observado para a banda de  $\text{CO}_3^{2-}$  localizada em  $873 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1** – Variação nos espectros de FTIR em função da idade dos peixes (ossos) após os processos de limpeza, calcinação e moagem.

Na Figura 2 são apresentados os difractogramas dos ossos de peixes calcinados em função da idade dos peixes.



**Figura 2** – Variação nos espectros de DRX em função da idade dos peixes (ossos) após os processos de limpeza, calcinação e moagem.

A identificação das fases mediante o uso do programa "X'Pert HighScore", permitiu identificar a predominância das fases HAp (padrão JCPDS 09-0432) e  $\beta$ -TCP (JCPDS 09-0169). Para a idade T0M (larva) a fase majoritária identificada corresponde ao padrão JCPDS 09-0169,  $\beta$ -TCP (fosfato tricálcico). A análise dos difractogramas relativos às amostras T12M



e T24M mostram reflexões características da HAp em acordo com o padrão JCPDS 09-0432. As amostras T0M, T1M e T2M, não apresentam reflexões relativas à fase HAp, no entanto, para a idade de três meses (T3M) e as superiores, detecta-se o aumento da reflexão em  $2\theta = 31,8$  graus (plano 221) da HAp. Assim, a partir dessa idade existe a formação de um sistema bifásico (HAp- $\beta$ -TCP), e, proporção de cada fase, depende da idade dos peixes.

### Conclusões

As técnicas utilizadas neste trabalho possibilitaram observar as alterações relacionadas às fases e aos grupos funcionais presentes em ossos de peixe calcinados em função da sua idade. Para idades menores que três meses a fase predominante é o fosfato tricálcico  $\beta$ -TCP e, a partir dessa idade, até 12 doze meses, coexistem as fases  $\beta$ -TCP e HAp em proporções que dependem da idade e, após essa idade, a fase predominante é a HAp.

### Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq e FINEP e ao DZO/UEM (Estação Experimental de Floriano - Setor de Piscicultura).

### Referências

ARAÚJO M.S.O., M.V.L. FOOK, T.F.S.Furtafo, M.F.A. Silva, O.B. Melo, **Síntese e caracterização de hidroxiapatita carbonatada obtida pelo método de precipitação**, COLAOB-2012, Campina Grande-RN, 2012.

RAMIREZ C. A. O, **Estudo por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanopartículas de hidroxiapatita e hidroxiapatita carbonatadas em diferentes estágios de cristalização**, Tese de doutorado do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

WAGNER D. O., ASPENBERG P., Where did bone come from? An overview of its evolution, **Acta Orthop.**, 82 (4), 393-398, 2011.

WEINAND W. R., **Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis**, Tese de doutorado PFI/UEM, Maringá-PR, 2009.