

## ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA E DE COMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS- X E REFINAMENTO ESTRUTURAL PELO MÉTODO DE RIETVELD

Natália Martins da Cunha (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Wilson Ricardo Weinand  
(Orientador), e-mail: nataliamdc6@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá/ Centro de Tecnologia, Centro de  
Ciências Exatas/ Maringá, PR.

**Ciências Exatas e da Terra, Física.**

**Palavras-chave:** Compósitos, hidroxiapatita, nióbio

### Resumo

O estudo de compósitos é relevante para o desenvolvimento de biomateriais, pois permitem que propriedades de dois ou mais materiais sejam combinadas para se obter um material com propriedades superiores. Os compósitos foram obtidos via técnicas da metalurgia do pó, sendo os precursores misturados em proporções (vol %), submetidos a moagem de alta energia, compactados e sinterizados em diferentes temperaturas. Amostras de cerâmica bifásica com as fases hidroxiapatita (HAp) e  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) foram obtidas via calcinação e moagem de alta energia de ossos de peixe em função idade. As técnicas utilizadas para a análise e caracterização tanto dos compósitos quanto das cerâmicas bifásicas foram a difração de raios-X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld.

### Introdução

A cerâmica hidroxiapatita (HAp), pela sua biocompatibilidade e bioatividade, promove a regeneração óssea, pois apresenta composição química similar à fase mineral dos tecidos ósseos (WEINAND,2009). Para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas, principalmente, a tenacidade a fratura, compósitos com propriedades superiores são desenvolvidos. Como exemplos de materiais, que podem ser utilizados como reforços destacam-se os metais e suas ligas, pelas excelentes propriedades mecânicas, os óxidos metálicos como o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), que possui grande resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade sendo, um material promissor como reforço no desenvolvimento de biocompósitos (BONADIO,2011,NASCIMENTO,2011). O objetivo deste trabalho foi analisar e caracterizar compósitos de  $[(x)Nb_2O_5+(100-x)HAp]$  e a cerâmica bifásica  $[(x)HAp+(100-x)\beta-TCP]$  pela técnica de DRX e refinamento estrutural pelo método Rietveld.

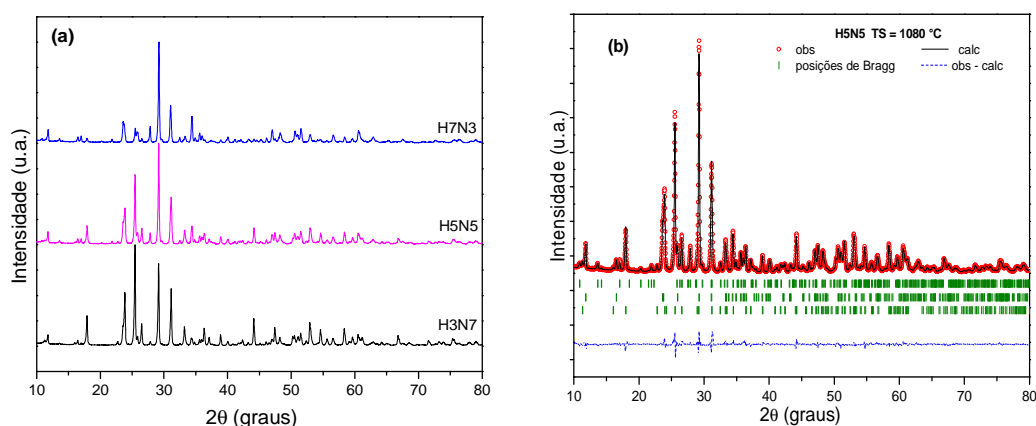
### Materiais e métodos

A HAp foi obtida via calcinação de ossos de peixe.O  $Nb_2O_5$  foi fornecido pela CBMM e foi tratado termicamente a  $1100^\circ C$  por 3h para se

obter a fase  $M-Nb_2O_5$ . Os precursores, na forma de pó, foram misturados e em almofariz de ágata, de acordo com a regra das misturas, moídas a 300 rpm por 3 h, compactadas a  $200 \text{ Kg/cm}^2$  e sinterizadas nas temperaturas de 1040, 1080 e 1100 °C. As amostras da cerâmica bifásica (HAp+ $\beta$ -TCP) foram obtidas via calcinação de ossos de peixe em função da idade [1]. As análises por DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000. O programa “X-Pert HighScore Plus” foi utilizado para a identificação das fases presentes nas amostras, e as informações sobre o grupo espacial, parâmetros de rede e das posições atômicas foram obtidas dos bancos de dados JCPDS e ICSD. O refinamento foi feito com o auxílio do programa “FullProf” utilizando do método Rietveld.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1(a) são apresentados os difractogramas de raios-X das amostras H7N3, H5N5 e H3N7.



**Figura 1.** (a) Difractogramas das amostras H3N7, H5N5 e H7N3; (b) Perfil experimental e calculado após o refinamento da amostra H5N5.

Observa-se a decomposição completa dos precursores HAp e  $Nb_2O_5$  e o surgimento de novas fases, ou seja,  $\beta$ -TCP ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), fersmita ( $CaNb_2O_6$ ) e óxido de fósforo nióbio ( $PNb_9O_{25}$ ) correspondentes às fichas padrão JCPDS 9-0169, 39-1392 e 81-1304, respectivamente. Na Figura 1(b) é apresentado o perfil experimental e calculado, sua diferença e as posições de Bragg obtidos do refinamento da amostra H5N5. Para o início do refinamento adotou-se, como parâmetros iniciais os contidos nas fichas ICSD 15-208, 72-683 e 41-0782 correspondentes às estruturas da fersmita, do óxido de fósforo nióbio e da  $\beta$ -fosfato tricálcico, respectivamente.

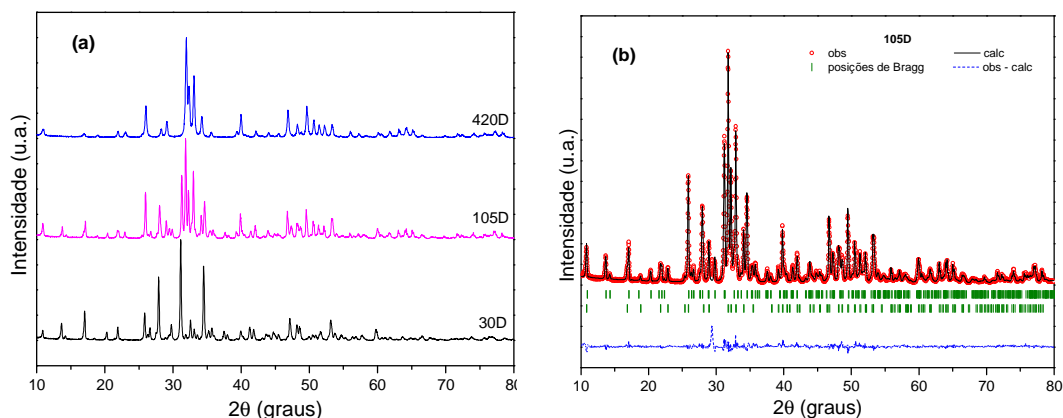
Na tabela 1, são apresentados os resultados do refinamento da amostra H5N5.

**Tabela 1.** Resultado do refinamento da amostra H5N5

Fase 1: $\beta$ -TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )				
a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
10,4049±0,0007	10,4049±0,0007	37,2994±0,0038	3497,126±0,498)	3,093
10,429*	10,429*	37,38*	3520,91*	3,07*
Fração percentual: 33,77%				
Fase 2: Fersmita ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ )				
a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
5,7507±(0,0003)	14,9626±(0,0009)	5,2188±(0,0003)	449,049±(0,047)	4,761
5,7479**	14,9866**	5,2263**	450,2**	4,79**
Fração percentual: 32,94%				
Fase 3: Óxido de fósforo nióbio ( $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ )				
a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
15,603 (0,0007)	15,603 (0,0007)	3,8258 (0,0002)	931,393 (0,073)	4,518
15,639***	15,639***	3,8317***	937,15***	4,49***
Fração percentual: 33,29%				
Rp = 8,21% Rwp=10,50% Rex=5,00% $\chi^2=4,38$				

Fichas JCPDS: \*09-0169, \*\*39-1392 e \*\*\*81-1304.

Na Figura 2(a) são mostrados os espectros de difração de raios-X referentes às amostras de 30 dias (30D), 105 dias (105D) e 420 dias (420D). Observa-se o desaparecimento da fase  $\beta$ -TCP caracterizada pelos picos em (2 $\theta$ ) 27,76, 31,02 e 34,37, de acordo com a ficha JCPDS 009-0169, e o aparecimento, evidente, da fase HAp, caracterizada pelos picos em (2 $\theta$ ) 25,88, 31,77, 32,19 e 32,90, conforme a ficha JCPDS 009-0432, com o aumento da idade dos peixes.



**Figura 2** – (a) Difractogramas das amostras 30D, 105D e 420D; (b) Perfil experimental e calculado após o refinamento da amostra 105D.

Na Figura 2(b) é apresentado o perfil experimental, o calculado, o erro (exp-cal.) e as posições de Bragg, referentes ao refinamento da amostra 105D. Para o refinamento desta amostra foi adotado como parâmetros iniciais os das fichas padrão ICSD 41-0782 e 26-204, para as estruturas da fase  $\beta$ -TCP e HAp, respectivamente. Na tabela 2, são apresentados os resultados do refinamento da amostra 105D. Os resultados dos refinamentos

da amostras H5N5 e 105D, mostram uma boa concordância dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade com os das fichas padrão e permitiram a quantificação das fases presentes nas amostras.

**Tabela 2.** Resultado do refinamento da amostra 105D.

Amostra 105D				
Fase 1: $\beta$ -TCP ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )				
a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\rho(\text{g/cm}^3)$
10,3761(0,0006)	10,3761(0,0006)	37,161(0,0024)	3464,917(0,353)	3,090
10,429*	10,429*	37,38*	3520,91*	3,07*
Fração percentual: 40,32%				
Fase 2: HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )				
a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\rho(\text{g/cm}^3)$
9,4223(0,0004)	9,4223(0,0004)	6,8837(0,0003)	529,254(0,038)	3,153
9,418*	9,418*	6,884*	528,800*	3,160*
Fração percentual: 59,68%				
Rp = 9,75% Rwp=14,20% Rex=7,29% $\chi^2=3,81$				

Fichas JCPDS: \*09-0169, \*\*09-0432.

## Conclusões

O refinamento pelo método de Rietveld permitiu avaliar e quantificar a fração de volume, parâmetros de rede, densidade e as posições atômicas das fases presentes nas amostras. Nos compósitos observou-se a decomposição das fases precursoras e na cerâmica bifásica observa-se um aumento da fase HAp e diminuição da fase  $\beta$ -TCP em função da idade dos peixes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq e Fundação Araucária.

## Referências

- BONADIO T. G. M., **Estudos dos compósitos TiO<sub>2</sub>-Hidroxiapatita e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hidroxiapatita: comportamento físico-mecânico, estrutural e de bioatividade**, Tese de doutorado PFI/UEM, Maringá-PR, 2011.
- NASCIMENTO W.J., Bonadio T. G., Weinand, W. R., Lima, W. M., Baesso, M. L., **Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite**, *J. Ap. Physics*, 101, (2011), 084701.
- 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.