

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE HIDROXIAPATITA.

Caroline Crivilin Carvalho¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM),
Wilson R. Weinand² (Coorientador), Antonio Medina Neto² (Orientador)
e-mail: carolcrivilin@gmail.com.

¹Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

²Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Ciências exatas e da terra, Física.

Palavras-chave: Compósitos, hidroxiapatita, nióbio.

Resumo:

Na área de biomateriais é de suma importância o desenvolvimento de materiais compósitos, ou seja, combinação de dois ou mais materiais para a obtenção de um único material com propriedades superiores. Neste trabalho, utilizando as técnicas da metalurgia do pó, produziu-se compósitos unindo o material metálico pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e a cerâmica hidroxiapatita (HAp), para melhorar as propriedades físicas e mecânicas da HAp, que apresenta um elevado grau de bioatividade e biocompatibilidade. Devido à importância da HAp na área de biomateriais, fez-se também o estudo da cerâmica bifásica [HAp+ β -TCP (β -fosfato tricálcico)] obtida de ossos de peixe em função do tempo de vida do mesmo. Os materiais foram moídos e compactados, sendo os compósitos obtidos da mistura em proporções (vol. %) previamente estabelecidas, e posteriormente sinterizados. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia vibracional para analisar e caracterizar os materiais obtidos, as quais evidenciaram o surgimento de novas fases nos compósitos, decorrente da temperatura de sinterização, bem como o desaparecimento da fase β -TCP com o aumento da idade do peixe.

Introdução

A HAp sintética é um biomaterial amplamente utilizado como material de implante, devido a sua capacidade de formar uma ligação forte com o tecido ósseo humano. A HAp é uma cerâmica bioativa e biocompatível e de grande interesse na área médica (ortopedia) e odontológica, pelo fato de possuir uma composição química similar à fase mineral dos tecidos ósseos. Por possuir baixa resistência mecânica, particularmente, à tenacidade e à fratura, ela é frequentemente associada a outros materiais, utilizados como reforço, para se obter compósitos com propriedades superiores (WEINAND, 2009). A cerâmica bifásica (HAp+ β -TCP) tem recebido enorme interesse nas pesquisas de biomateriais por ser biocompatível, bioativa e ainda possibilitar, de acordo com a proporção de cada fase, um certo controle do seu tempo de

reabsorção. O objetivo deste trabalho foi a análise e caracterização por meio de técnicas de espectroscopia vibracional (μ -Raman e FTIR) da cerâmica bifásica (HAp+ β -TCP) obtida por calcinação de ossos de peixe em função da idade e de compósitos (x)Nb₂O₅+(100-x)HAp obtidos pela técnicas da metalurgia do pó. (PM).

Materiais e métodos

As amostras da cerâmica bifásica (HAp+ β -TCP) foram obtidas via calcinação de ossos de peixes (900°C por 8h) em função da idade dos mesmos. A hidroxiapatita utilizada nos compósitos foi obtida a partir da calcinação de ossos de peixe (WEINAND, 2009). O Nb₂O₅, fornecido pela CBMM, foi tratado termicamente a 1100°C por 3h para se obter a fase M-Nb₂O₅. Para os compósitos, os materiais precursores foram misturados de acordo com a regra das misturas, nas proporções (vol. %): 70% HAp + 30% Nb₂O₅(H7N3); 50% HAp + 50% Nb₂O₅ (H5N5); 30% HAp + 70% Nb₂O₅ (H3N7). Todas as amostras foram moídas por 3h a 300 r.p.m., sendo os compósitos posteriormente compactados a 200 Kgf/cm² e sinterizados no intervalo de temperatura entre 1060°C e 1100°C. A espectroscopia foi realizada num espectrofotômetro Micro Raman Confocal, Bruker, mod. Senterra e num espectrofotômetro FTIR Bruker, com as amostras em pó.

Resultados e Discussão

Na figura 1 são mostrados os espectros de μ -Raman dos compósitos H7N3, H5N5 e H3N7.

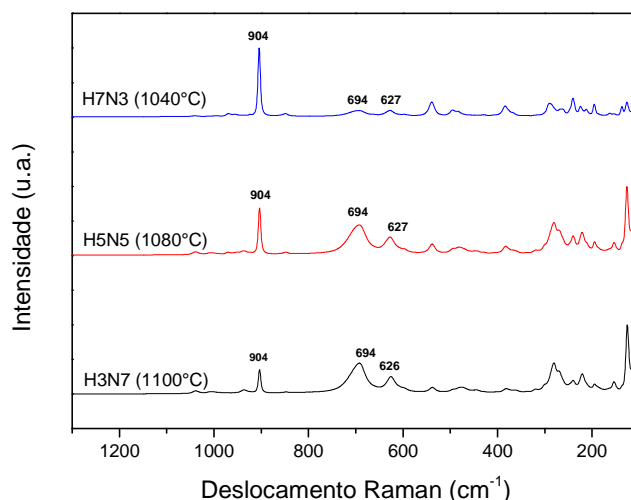


Figura 1. Espectros μ - Raman dos compósitos sinterizados H7N3, H5N5 e H3N7.

Não são observadas as bandas vibracionais características dos precursores HAp e Nb₂O₅ indicando a decomposição destas fases, e o surgimento de bandas associadas as fases fersmita (CaNb₂O₆), óxido de fósforo nióbio (PNb₉O₂₅) e β -TCP [Ca₃(PO₄)₂] (MATHAI, 2014; CUSCÓ, 1998; ANDERSON, 1976). Observa-se nos espectros um aumento da banda

em 904 cm^{-1} atribuída à fase fersmita (MATHAI, 2014), juntamente com a diminuição das bandas vibracionais em 694 cm^{-1} e 627 cm^{-1} , as quais podem ser associadas à fase $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (ANDERSON, 1976). A ocorrência destas novas fases está associada às reações químicas e de estado sólido que ocorrem durante o processo de sinterização dos compósitos.

Na figura 2, estão apresentados os espectros μ -Raman, obtidos por calcinação de ossos de peixes com 30, 105 e 420 dias. Na amostra com 30 dias, observam-se bandas intensas características da fase β -TCP em 951 e 971 cm^{-1} , relativas ao grupo funcional (ν_1) PO_4^{3-} . Para a amostra com 105 dias, nota-se bandas intensas em 962 cm^{-1} e 972 cm^{-1} , ambas associadas ao modo vibracional (ν_1) PO_4^{3-} , características das fases HAp e β -TCP, respectivamente. Observa-se uma diminuição na intensidade das bandas associadas à fase β -TCP, principalmente em 951 cm^{-1} (CUSCÓ, 1998). No espectro da amostra com 420 dias, as bandas vibracionais identificadas são características da fase HAp cristalina, não sendo observadas bandas da fase β -TCP. As bandas ativas, centradas em aproximadamente 440 , 600 e 1050 cm^{-1} correspondem respectivamente aos modos vibracionais ν_2 , ν_4 e ν_3 do íon PO_4^{3-} . De forma geral, observa-se em função do aumento da idade do peixe, um aumento da fase HAp e uma diminuição da fase β -TCP, até seu desaparecimento completo em 420 dias.

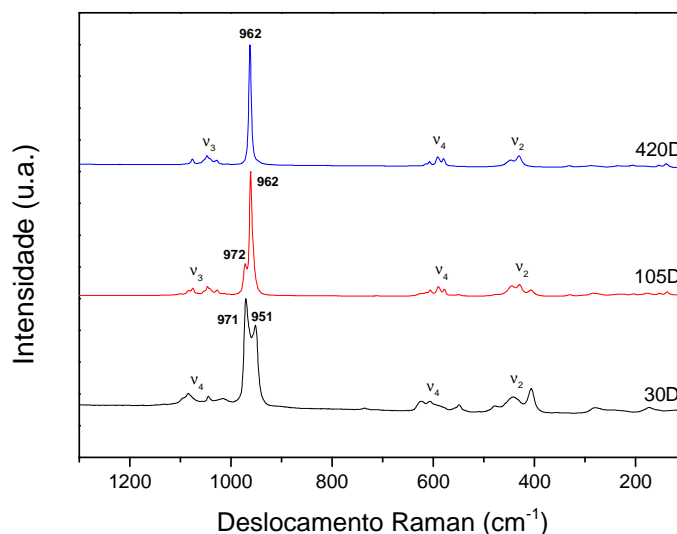


Figura 2- Espectros μ -Raman das amostras da cerâmica bifásica obtida por calcinação de ossos de peixe em função da idade.

Na figura 3, estão mostrados os espectros FTIR das amostras obtidas por calcinação de ossos de peixes com 30, 105 e 420 dias. Na figura estão identificadas as bandas correspondentes aos modos vibracionais ν_s e ν_L do íon OH^- (*). Essas bandas são características da HAp, aparecendo somente nos espectros de 105 e 420 dias, em acordo com os espectros μ -Raman. Também foram identificadas bandas correspondentes aos modos vibracionais ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 do íon PO_4^{3-} (\diamond) e ν_3 referente ao íon carbonato CO_3^{2-} (\blacktriangledown), sendo este, observado em maior quantidade no espectro de 30

dias, apresentando uma diminuição gradativa com o aumento da idade do peixe.

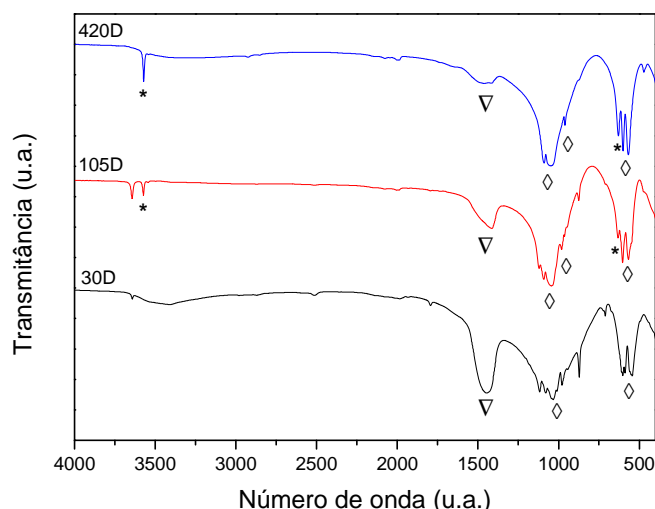


Figura 3 – Espectros FTIR das amostras da cerâmica bifásica obtida por calcinação de ossos de peixe em função da idade.

Conclusões

As técnicas de espectroscopia vibracional permitiram avaliar e identificar as fases presentes nos compósitos $(x)\text{Nb}_2\text{O}_5+(100-x)\text{HAp}$ após o processo de sinterização e também, avaliar a evolução das fases HAP e β -TCP em ossos de peixe calcinados em função da idade.

Agradecimentos

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

Referências

- ANDERSON, J. S.; RAO, C. N. R.. Raman spectra of niobium oxides. **Spectrochimica Acta**, v. 32, p.1067-1076, 1976.
- CUSCÓ, R. et al. Differentiation between Hydroxyapatite and B-tricalcium Phosphate by Means of u-Raman Spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p.1301-1305, 1998.
- MATHAI, K.C. et al. Structural, Optical, and Compactness Characteristics of Nanocrystalline CaNb_2O_6 Synthesized through an Autoigniting Combustion Method. **Advances In Condensed Matter Physics**, v. 2014, p.1-6, 2014.
- 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.