

## INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM NOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS E TAMANHO DO CRISTALITO NA CERÂMICA HIDROXIAPATITA.

Caroline Crivilin Carvalho<sup>1</sup> (PIBIC/CNPq/FA/UEM),  
Wilson R. Weinand<sup>2</sup> (Coorientador) Jurandir Hillmann Rohling<sup>2</sup> (Orientador),  
e-mail: carolcrivilin@gmail.com.

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

<sup>2</sup>Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

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

**Palavras-chave:** hidroxiapatita, DRX, Scherrer.

### Resumo:

A hidroxiapatita (HAp) é de suma importância para a área de biomateriais. Sendo assim, faz-se o estudo de seu comportamento em função do tempo de moagem para obtenção de materiais nanoestruturados, que são destinados a utilização em suportes porosos (*scaffolds*). Para essas análises utilizou-se a técnica de difração de raios-X e a equação de Scherrer. Observou-se uma amorfização do material, bem como diminuição do tamanho do cristalito em função do aumento do tempo de moagem.

### Introdução

A cerâmica hidroxiapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  é um dos materiais mais estudados e clinicamente testados para o uso em reconstituições ósseas, devido a sua biocompatibilidade e bioatividade. Esse material é capaz de promover a regeneração do tecido ósseo humano devido a sua similaridade química com o mesmo, o que possibilita a construção de uma ligação química direta entre o tecido anfitrião e o implante cerâmico. Cerâmicas porosas de HAp (*scaffolds*) podem ser utilizadas na reconstituição, reparo e preenchimento de cavidades provenientes de processos inflamatórios, osteoporose, acidentes, quando se necessita de uma rápida recuperação do tecido ósseo. Esses implantes apresentam grande área superficial, o que possibilita uma maior área de contato entre o implante e o tecido anfitrião, além de permitir e facilitar a osseointegração devido a porosidade interconectada que possibilita a migração de células para o interior do material implantado (WEINAND, 2009).

A difração de raios-X é uma grande ferramenta para o estudo e caracterização desses materiais. Para avaliar o efeito do tempo de moagem no material, foi estimado o tamanho do cristalito. Primeiramente, uma correção do efeito instrumental ( $\beta_{hkl}$ ) se faz necessária. Essa correção é estimada a partir da equação 1, utilizando o padrão hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>):

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})_{exp}^2 - (\beta)_{inst}^2]^{1/2} \quad (1)$$

sendo  $\beta_{exp}$  a largura a meia altura experimental e  $\beta_{inst}$  a largura a meia altura referente ao  $LaB_6$ . Os valores de largura a meia altura,  $\beta_{hkl}$  ou FWHM (do inglês “*full width at half maximum*”), foram obtidos pelo processo de refinamento via método Rietveld.

Em posse desse valor, o tamanho do cristalito ( $D_{hkl}$ ) pode ser obtido utilizando a equação de Scherrer, lembrando que esta fornece somente o limite inferior para o tamanho do mesmo (BONADIO, 2014).

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

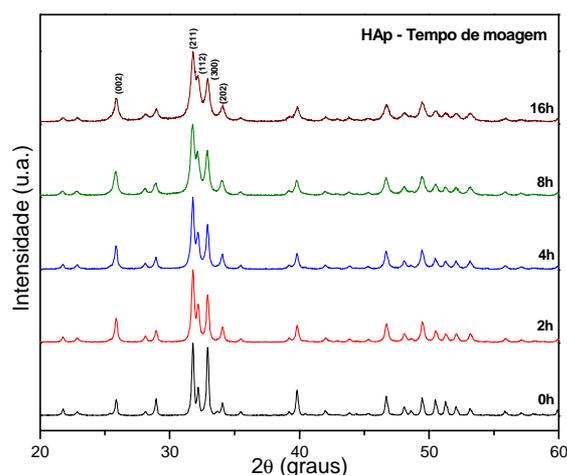
na qual  $D_{hkl}$  é o tamanho do cristalito ponderado em volume (nm),  $k$  é o fator de forma ( $k=0,9$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de difração de Bragg (rad) e  $\beta_{hkl}$  é o alargamento do pico de difração na direção (hkl) medido a metade de sua intensidade máxima, ou seja, largura a meia altura (rad).

### Materiais e métodos

A HAp foi obtida via calcinação de ossos de peixe a 900 °C por 8h. O material foi macerado em almofariz de ágata e em seguida moído em moinho de alta energia a 300 r.p.m. por período de 2h, 4h, 8h e 16h. 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 informações sobre o grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas foram obtidas dos bancos de dados JCPDS e ICSD. O refinamento foi feito com o auxílio do programa *fullproff* utilizando do método Rietveld.

### Resultados e Discussão

Os difratogramas obtidos para cada tempo de moagem estão contidos na figura 1.



**Figura 1** – Difratograma de raios-X das amostras identificadas.

Observou-se um aumento na intensidade do pico em 25,84° correspondente ao plano (002) em função do aumento do tempo de moagem. Por outro lado, observou-se uma forte atenuação do vale localizado em 32,02°, causando uma diminuição do pico em 32,20°

correspondente ao plano (112), entre os planos (211) e (300), indicativo de amorfização e diminuição da cristalinidade do material.

A fim de realizar a análise das possíveis variações nos parâmetros estruturais das amostras em função do tempo de moagem, realizou-se o refinamento pelo método Rietveld. A ficha 26-204 correspondente à estrutura da hidroxiapatita, utilizada como parâmetro inicial para a execução do refinamento, foi obtida no banco de dados de estruturas cristalinas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os resultados dos refinamentos para as amostras de 0h e 16h estão apresentados abaixo:

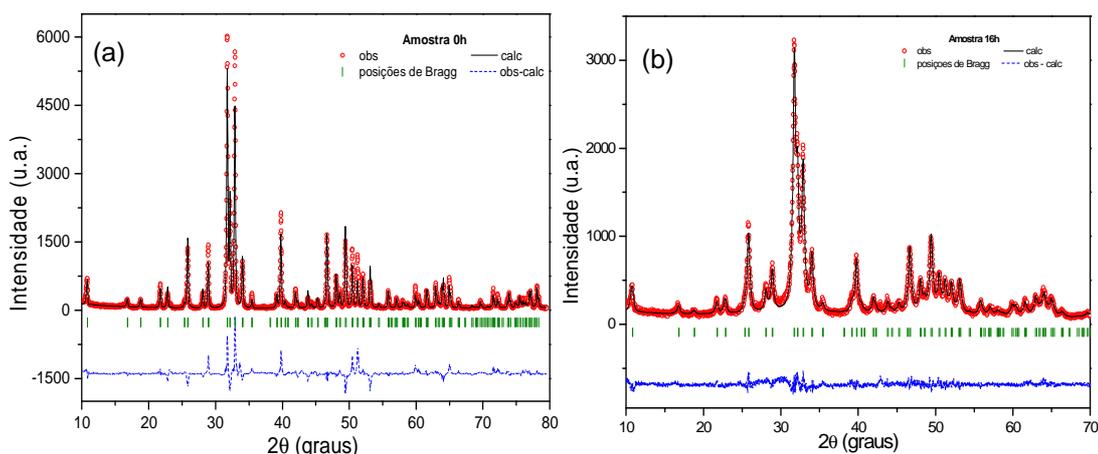


Figura 2 – Perfis experimentais e calculados após o refinamento das amostras 0h (a) e 16h (b).

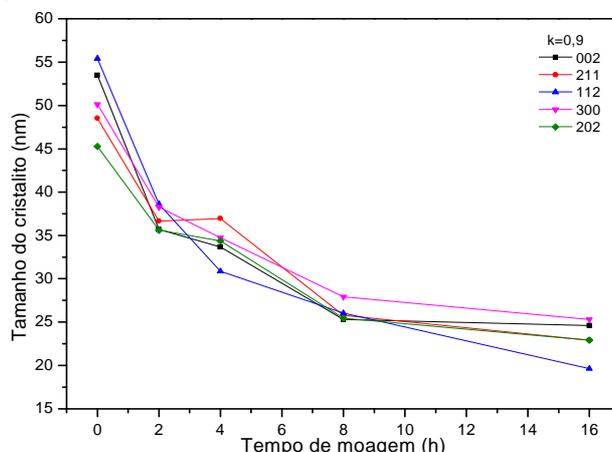
Os parâmetros de rede e parâmetros estatísticos correspondentes ao refinamento das amostras e dados da ficha padrão 09 0432 encontram-se dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados obtidos com o refinamento.

Fase: [HAp (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ]				
Amostra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
0h	9,4299(0,0006)	9,4299(0,0006)	6,8912(0,0005)	530,694(0,058)
	Rp = 22,3% Rwp=25,7% Rex=8,53% $\chi^2=9,07$			
2h	9,4227(0,0004)	9,4227(0,0004)	6,8875(0,0004)	529,596(0,044)
	Rp = 8,04% Rwp=10,60% Rex=7,47% $\chi^2=2,01$			
4h	9,4264(0,0005)	9,4264(0,0005)	6,8905(0,0004)	530,241(0,047)
	Rp = 8,63% Rwp=11,00% Rex=7,67% $\chi^2=2,05$			
8h	9,4258(0,0009)	9,4258(0,0009)	6,8905(0,0007)	530,171(0,087)
	Rp = 9,56% Rwp=12,00% Rex=8,39% $\chi^2=2,06$			
16h	9,4301(0,0012)	9,4301(0,0012)	6,8924(0,0009)	530,804(0,119)
	Rp = 11,20% Rwp=13,70% Rex=9,40% $\chi^2=2,11$			
JCPDS: 090432	9,418*	9,418*	6,884*	528,800*

Os tamanhos de cristalito ( $D_{hkl}$ ) das amostras foram calculados a partir das equações (1) e (2). Para a realização desse estudo foram escolhidos os picos correspondentes aos planos (002), (211), (112), (300) e

(202). Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 3 para o fator de forma  $k = 0,9$ :



**Figura 3** – Variação do tamanho do cristalito em função do tempo de moagem para os planos (002), (211), (112), (300) e (202).

Para os planos selecionados, observa-se de forma geral um decréscimo no tamanho do cristalito para todos os planos em função do aumento do tempo de moagem. O decréscimo mais acentuado ocorre entre os tempos de moagem de 0h e 4h quando comparados aos demais tempos, sendo este ainda mais evidente para o plano (112). Verificou-se para este plano, uma diminuição no tamanho do cristalito de 55,4 nm (0h) para 19,2 nm (16h) e para o plano (211), pico mais intenso, constatou-se uma diminuição de 48,5 nm para 22,9 nm, redução da ordem de 47,2%.

## Conclusões

Observou-se, de forma geral, uma amorfização das amostras e diminuição do tamanho do cristalito em função do tempo de moagem.

## Agradecimentos

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

## Referências

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

BONADIO T. G. M., **Biocompósitos de pentóxido de nióbio, hidroxiapatita e  $\beta$  - fosfato tricálcico: produção, caracterização e estudos in vivo como suportes ósseos denso e poroso**. 2014. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, PFI/UEM, Maringá-PR, 2014.

K.VENKATESWARLU; BOSE, A. Chandra; RAMESHBABU, N. **X-Ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis**. *Physica B* 405, p. 4256-4261.2010.