

ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM NA CRISTALINIDADE DA HAp POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL FTIR E μ -RAMAN

Natália Martins da Cunha¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM)

Wilson Ricardo Weinand² (Coorientador) Antônio Medina Neto² (Orientador)
e-mail: nataliamdc6@gmail.com.

¹Universidade Estadual de Maringá-Centro de Tecnologia- Departamento de Engenharia Química. ²Universidade Estadual de Maringá/ Centro de Ciências Exatas - Departamento de Física.

Área: Ciências Exatas e da Terra, Física.

Palavras-chave: hidroxiapatita, espectroscopia, cristalinidade

Resumo:

O presente estudo apresenta os resultados relacionados ao efeito do tempo de moagem na biocerâmica hidroxiapatita (HAp) obtida por calcinação de ossos de peixe. O efeito é relevante, pois permite a seleção de materiais nanoestruturados e adequados para o desenvolvimento de suportes porosos (*scaffolds*) com melhores propriedades físicas, mecânicas e cristalinidade. As técnicas utilizadas para a análise da cristalinidade da HAp, em função do tempo de moagem, foram as espectroscopias μ -Raman e FTIR, mediante o uso de indicadores de cristalinidade IC (índice de cristalinidade). A partir desses indicadores, pode-se observar que o tempo de moagem afeta a cristalinidade do material e indica a amorfização do mesmo.

Introdução

Os biomateriais podem ser definidos como materiais com propósito de interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou repor qualquer tecido, órgão ou função do corpo. A hidroxiapatita (HAp), pela sua biocompatibilidade e por apresentar composição química similar à fase mineral dos tecidos ósseos é capaz de promover a osteointegração (WEINAND, 2009). É usada, por exemplo, para a confecção de suporte poroso (*scaffold*), plataforma temporária, que fornece suporte estrutural para a região de regeneração óssea e degrada-se simultaneamente com a formação do novo tecido ósseo. A cristalinidade pode afetar a qualidade da HAp e está relacionada ao tamanho do cristal e ao grau de ordenamento desses cristais, afetando suas propriedades físicas e mecânicas. Por exemplo, estudos indicam que muitas doenças ósseas e dentárias estão relacionadas à diminuição da cristalinidade da HAp (SA, 2017).

O índice de cristalinidade (IC) é um indicador quantitativo de cristalinidade. A partir de técnicas, como a difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman, muitos métodos são usados para determinar o IC de HAp (MARKOVIC, 2004). O objetivo deste trabalho foi a análise do índice de

crystalinidade (IC) da HAp por meio de técnicas de espectroscopia vibracional (μ -Raman e FTIR) em função do tempo de moagem.

Materiais e métodos

A HAp foi obtida via calcinação de ossos de peixe (900 °C por 8h), moída em almofariz de ágata e em moinho de alta energia a 300 rpm por 2, 4, 8 e 16 h, em atmosfera de ar. A espectroscopia foi realizada em um espectrofotômetro Micro Raman Confocal, Bruker, mod. Senterra e a espectroscopia FTIR-PAS em um espectrofotômetro, Bruker, mod. Vertex 70 V com acessório PAS utilizando amostras na forma de pó. Para a análise da largura a meia altura (FWHM) realizada nos espectros μ -Raman foi utilizada a técnica de deconvolução com auxílio do software *Origin*. O índice de cristalinidade por FTIR (IC_{FTIR}) foi calculado a partir do método de Weiner and Bar-Yosef, o qual consiste na correção da linha base entre 450 e 750 cm^{-1} , no modo de absorbância, medindo-se a partir desta as intensidades dos modos vibracionais ν_4 em torno de 602 e 569 cm^{-1} (I_1 e I_2), e a intensidade do vale (I_3) que separa as duas bandas citadas. O IC_{FTIR} foi calculado pela seguinte equação (SA, 2017):

$$IC_{FTIR} = (I_1 + I_2)/I_3$$

Resultados e Discussão

A análise e caracterização da HAp em função do tempo de moagem foram feitas a partir das técnicas de espectroscopia μ -Raman e FTIR. Os espectros μ -Raman estão apresentados na Figura 1.

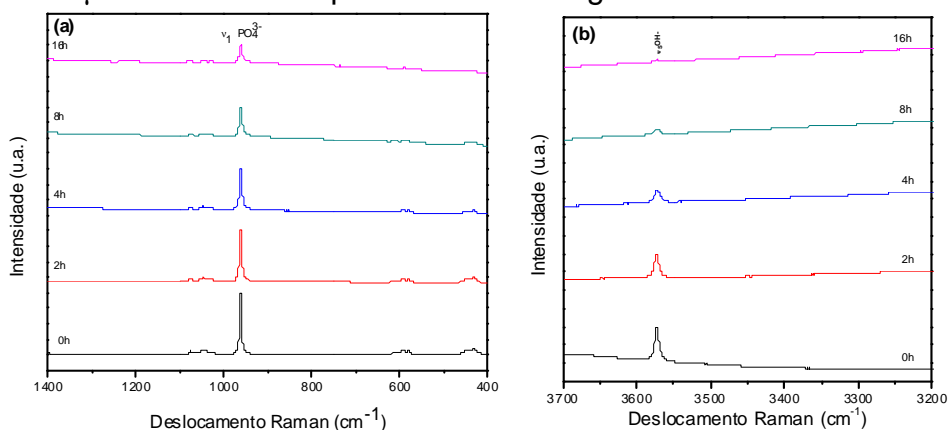


Figura 1 Espectro μ -Raman nos intervalos de (a) 1400 a 400 cm^{-1} e de (b) 3700 a 3200 cm^{-1} da HAp para os tempos de moagem 0, 2, 4, 8 e 16h.

Observa-se, em função do tempo de moagem, uma diminuição na intensidade da banda localizada em 962 cm^{-1} do modo vibracional ν_1 do grupo funcional PO_4^{3-} , característica da HAp e relacionada ao seu grau de cristalinidade (Figura 1a). Para a banda localizada em 3572,5 cm^{-1} (Figura 1b) associada ao modo vibracional ν_s do grupo funcional OH^- , observa-se um

comportamento similar, ou seja, uma diminuição na intensidade em função do tempo de moagem.

Na Figura 2 está apresentada a correlação entre largura a meia altura (FWHM) dos picos localizados em 3572,5 e 962 cm^{-1} e o tempo de moagem. Para a banda de maior intensidade localizada em 962 cm^{-1} , observa-se em função do tempo de moagem, um aumento na largura a meia altura, possivelmente associada a amorfização e perda de cristalinidade do material. O mesmo efeito pode ser notado para a banda localizada em 3572,5 cm^{-1} .

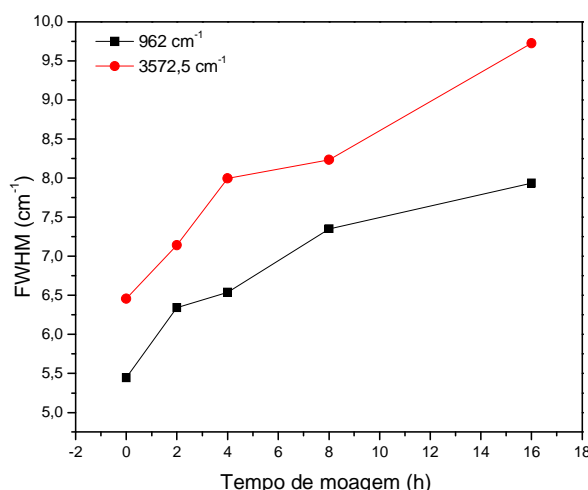


Figura 2 –FWHM em função do tempo de moagem.

Na Figura 3(a) são mostrados os espectros PAS-FTIR da HAp após o processo de moagem. Observa-se, em função do tempo de moagem, uma atenuação das bandas relacionadas ao grupo funcional PO_4^{3-} . Tal efeito também é observado nas bandas associadas ao grupo funcional OH^- em (ν_s) 3571,8 e (ν_L) 632,5 cm^{-1} , e nas bandas do íon CO_3^{2-} na região entre 1600 e 1340 cm^{-1} . Na Figura 3(b) é apresentada uma correlação entre o índice de cristalinidade (IC-FTIR) e o tempo de moagem, observando-se um decréscimo do índice de cristalinidade em função do tempo de moagem, sendo essa diminuição, mais significativa no intervalo entre 0 e 8 h.

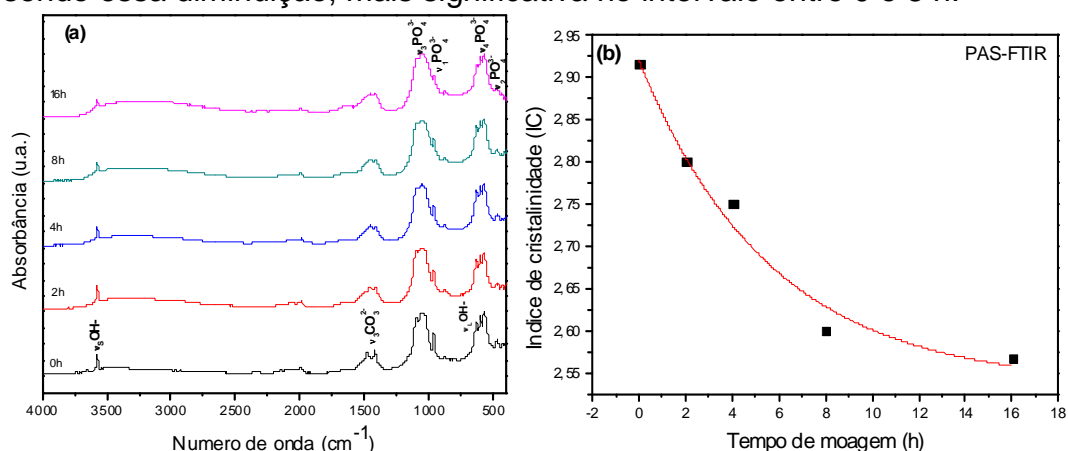


Figura 3 – (a) Espectro PAS-FTIR da HAp para os tempos de moagem 0, 2, 4, 8 e 16h; (b) correlação entre o IC-FTIR e tempo de moagem.

Conclusões

O processo de moagem, nos tempos utilizados, produz uma diminuição da cristalinidade da HAp tanto na análise de IC_{FTIR} quanto na por IC_{Raman} , indicando uma amorfização do material.

Agradecimentos

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

Referências

- [1] 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.
- [2] MARKOVIC, Milenko; FOWLER, Bruce O.; TUNG, Ming S. **Preparation and Comprehensive Characterization of a Calcium Hydroxyapatite Reference Material**. Journal Of Research Of The National Institute Of Standards And Technology, v.109, n. 6, p. 553-568. dez. 2004.
- [3] SA, Y.; GUO, Y.; JIANG, T.. **Are different crystallinity-index-calculating methods of hydroxyapatite efficient and consistent?**. New J. Chem., 41, 5723, 2017.