

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE HIDROXIAPATITA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Victoria Hellen de Souza Gonzaga (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Wilson Ricardo Weinand (Coorientador), Antonio Medina Neto (Orientador), e-mail: medina@dfi.uem.br.

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

Física – Física da matéria condensada

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional, Fosfato de cálcio, Hidroxiapatita.

Resumo:

Neste trabalho realizamos um estudo introdutório a espectroscopia vibracional utilizando as técnicas de espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Inicialmente obtivemos as cerâmicas de fosfato de cálcio (CaP) a partir de substratos biológicos via calcinação de ossos de peixe com três idades diferentes. O material resultante da limpeza, calcinação e moagem foi caracterizado utilizando difração de raios X e as técnicas de espectroscopia vibracional Raman e FTIR. Os resultados mostraram espectros característicos da fase Hidroxiapatita (HAp) e do fosfato de cálcio $(\beta$ -TCP) com diferentes proporções.

Introdução

O espalhamento Raman e a FTIR são técnicas de espectroscopia molecular que utilizam a interação da luz com a matéria para determinar a constituição ou composição de um material. As informações fornecidas pela espectroscopia Raman são resultados do processo de espalhamento inelástico da radiação eletromagnética, na região do infravermelho próximo (NIR) ou visível do espectro eletromagnético, enquanto a espectroscopia FTIR se dá pelo processo de absorção na região do infravermelho médio (MIR). Ambas fornecem um espectro característico das vibrações específicas de uma molécula e são importantes para a identificação de uma substância (METTLER TOLEDO, s.d).

A difração de raios X (DRX) é usada para caracterizar e identificar fases cristalinas dos materiais, pois cada material cristalino possui um difractograma (número de picos, intensidade e posição) que lhe confere uma identidade única. O padrão de difração resultante de um cristal é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só para identificar de maneira rápida, mas também para um estudo completo da estrutura (QUEIROZ *et al.*, 2015).





Materiais e métodos

Ossos do peixe tilápia (Oreochromis niloticus) com idade de ≈95 dias (P), ≈120 dias (M) e >360 dias (G) criados em tanques rede (Estação Rio do Corvo/UEM), limpos e secos foram analisados antes e após a calcinação a 900 °C por 8 h. Os materiais foram moídos em um almofariz de ágata e para o osso limpo e seco, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido antes da moagem. Os pós desses materiais foram usados nas análises por espectroscopia Raman, FTIR e difração de raios X. Os pós foram produzidos no Laboratório de Materiais Metálicos e Biomateriais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM) (WEINAND *et al.*, 2019).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 (A), (B) e (C) são mostrados os difractogramas e os espectros vibracionais (FTIR e Raman) das amostras P, M, e G antes da calcinação. Observa-se nos difractogramas (Fig. 1(A)) picos alargados, característica de material biologicamente mineralizado (apatita biológica) com baixa cristalinidade. Na Fig.1 (B) e (C) podemos observar os espectros FTIR e Raman das amostras P, M e G, com a banda de fosfato (mineral) em aproximadamente 959 cm⁻¹, ($v_1 PO_4^{3-}$), que é característico de apatitas carbonatadas e a presença de bandas do grupo carbonato CO_3^{2-} e de bandas relacionados a componentes orgânicos, sendo os últimos removidos no processo de calcinação, como podemos observar na Figura 2 (A) (B) e (C), após o tratamento térmico.





Na Fig.2 (A) os difractogramas das amostras P e M mostraram a presença das fases HAp e β -TCP, que foram identificadas e indexadas aos padrões JCPDS 09-0432 e 09-0169, respectivamente. A amostra G apresentou apenas a fase HAp cristalina. A fração de massa (wt%) das fases β -TCP e HAp nas amostras P, M e G estimadas pelo método RIR estão apresentadas na Tab.1 e indicam a redução da fase β -TCP com o aumento da idade do

ΛΡΛΠΟΛΡΙ

@CNPa

30º Encontro Anual de Iniciação Científica Dº Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



peixe. A amostra G é HAp cristalina, ou seja, monofásica. A razão molar, determinada a partir da fração de massa (wt%) das fases, está mostrada na Tab.1. Observamos que a razão molar é influenciada pela fração de massa dos componentes do BCP e que, ela diminui à medida que a fração massa da fase β-TCP aumenta.

Na Fig.2 (B) são mostrados os espectros FTIR referentes as amostras P, M, G. As bandas em 3572 cm⁻¹ (v_S) e em 632 cm⁻¹ (v_L) são atribuídas ao grupo funcional OH⁻. Os picos observados em 1412 e 1456 cm⁻¹ (v₃) e 877 cm⁻¹ (v₂) são atribuídos ao íon carbonato $CO_3^{2^-}$. As bandas localizadas em 1126 e 1088 cm⁻¹ são atribuídos ao modo vibracional (v₃) do grupo PO₄³⁻, enquanto os picos 962, 981 e 946 cm⁻¹ estão associados ao modo vibracional (v₁) do PO₄³⁻. As bandas localizadas em 600 e 567 cm⁻¹ e 474 e 420 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, aos modos vibracionais (v₄) e (v₂) do grupo PO₄³⁻. As bandas em 420, 945, 981 e 1126 cm⁻¹ identificadas nas amostras P e M estão relacionadas a fase β-TCP. O índice de cristalinidade (IC), estimado pelo método de Weiner e Bar-Yosef (WEINAND, 2009), para as amostras P, M e G estão apresentados na Tab. 1 e mostrou ser dependente da fração de massa da fase HAp no BCP.

A Fig. 2 (C) mostra o espectro Raman. A banda em 3572 cm⁻¹ corresponde ao modo de estiramento (v_S) do grupo funcional OH⁻ e é característica da HAp. A presença de picos em 430 e 447 cm⁻¹ está relacionada ao modo de vibração (v₂) do íon PO₄³⁻. Em 579, 591, 608 e 615 cm⁻¹ observa-se a presença de bandas atribuídas ao modo vibracional (v₄) do grupo PO₄³⁻. Em 962 cm⁻¹ observa-se a característica da HAp do modo (v₁). As vibrações localizadas em 1028, 1047 e 1076 cm⁻¹ correspondem ao modo de vibração (v₃) do PO₄³⁻. As bandas em 409 (v₂) e 974 (v₁) cm⁻¹ presentes nas amostras P e M estão relacionadas a fase β-TCP.



Figura 2 – (A) Difractogramas e (B) e (C) os espectros vibracionais FTIR e Raman respectivamente das amostras P, M, e G após calcinação.

A fração de massa (wt%) das fases HAp e β-TCP (RIR), a razão molar (Ca/P) e o índice de cristalinidade da HAp (IC) são apresentados na Tab.1. Podemos observar que após a calcinação as amostras com menor idade, P

@CNPa





e M são cerâmicas de fosfato de cálcio bifásicas (BCP) com diferentes proporções de fração de massa (wt%), enquanto a amostra G com idade superior a 360 dias, resultou num material monofásico, ou seja, a HAp cristalina. As razões molares das respectivas amostras apresentaram valores entre 1,67 (HAp) e 1,5 (β -TCP). Também observamos o aumento da cristalinidade da HAp com a diminuição do percentual da fase β -TCP nas amostras.

Tabela 1 – Fração de massa (wt%), razão molar (Ca/P) da HAp e do BCP (Hap+β-TCP) e índice de cristalinidade (IC).

Amostras	wt% de β-TCP	wt% de HAp	Ca/P	IC
Amostra G	0	100	1,667	4,9
Amostra M	17,45	82,55	1,64	4,4
Amostra P	23,76	76,24	1,625	4

Conclusões

As técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e FTIR) e de difração de raios X permitiram identificar e caracterizar as fases presentes nas amostras analisadas, ou seja, HAp [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] e β -TCP [Ca₃(PO₄)₂], seus grupos funcionais, a fração de massa (wt%) dessas fases na cerâmica bifásica de fosfato de cálcio (BCP), a razão molar (Ca/P) e determinar o índice de cristalinidade da HAp.

Agradecimentos

Ao Comcap, Finep, CNPq, Fundação Araucária e UEM pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

Espectroscopia Raman. METTLER TOLEDO. Disponível em: https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html>. Acesso em: 30 de ago. de 2021.

QUEIROZ, A. et al. '**Difração de raios X**'. Universidade de São Paulo e Instituto de Física de São Carlos. Laboratório Avançado de Física Computacional, 2015.

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

WEINAND, W.R., LIMA, W.M. 'Processo de obtenção de hidroxiapatita via calcinação de osso de peixe'. Rede dos Núcleos de Inovação Tecnológica do Paraná, 2019.

