

## 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 bifásico (BCP) composto pelas fases HAp e Beta fosfato tricálcico ( $\beta$ -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).

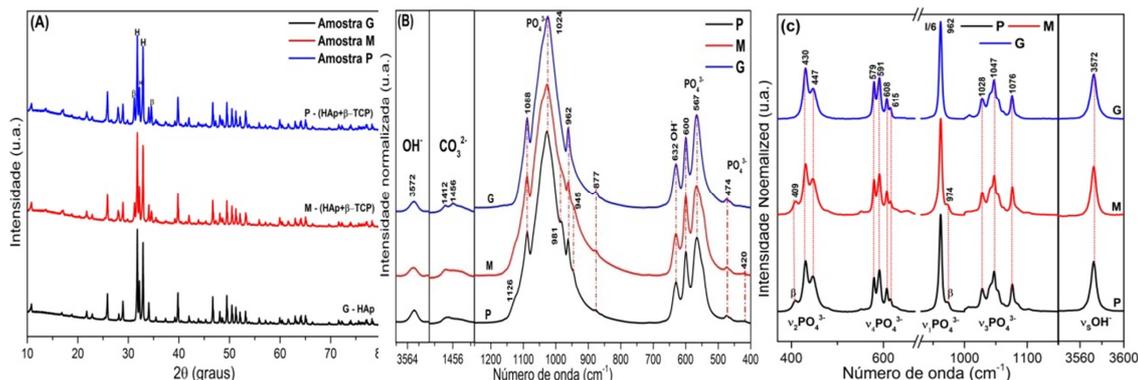
A difração de raios X (DRX) é usada para caracterizar e identificar fases cristalinas dos materiais, pois cada material cristalino possui um difractograma (número de picos, intensidade e posição) que lhe confere uma identidade única. O padrão de difração resultante de um cristal é uma propriedade física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



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  $\beta$ -TCP aumenta.

Na Fig.2 (B) são mostrados os espectros FTIR referentes as amostras P, M, G. As bandas em  $3572\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_S$ ) e em  $632\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_L$ ) são atribuídas ao grupo funcional OH<sup>-</sup>. Os picos observados em  $1412$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e  $877\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) são atribuídos ao íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . As bandas localizadas em  $1126$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao modo vibracional ( $\nu_3$ ) do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , enquanto os picos  $962$ ,  $981$  e  $946\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao modo vibracional ( $\nu_1$ ) do  $\text{PO}_4^{3-}$ . As bandas localizadas em  $600$  e  $567\text{ cm}^{-1}$  e  $474$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, aos modos vibracionais ( $\nu_4$ ) e ( $\nu_2$ ) do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . As bandas em  $420$ ,  $945$ ,  $981$  e  $1126\text{ cm}^{-1}$  identificadas nas amostras P e M estão relacionadas a fase  $\beta$ -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  $3572\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de estiramento ( $\nu_S$ ) do grupo funcional OH<sup>-</sup> e é característica da HAp. A presença de picos em  $430$  e  $447\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao modo de vibração ( $\nu_2$ ) do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ . Em  $579$ ,  $591$ ,  $608$  e  $615\text{ cm}^{-1}$  observa-se a presença de bandas atribuídas ao modo vibracional ( $\nu_4$ ) do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . Em  $962\text{ cm}^{-1}$  observa-se a característica da HAp do modo ( $\nu_1$ ). As vibrações localizadas em  $1028$ ,  $1047$  e  $1076\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo de vibração ( $\nu_3$ ) do  $\text{PO}_4^{3-}$ . As bandas em  $409$  ( $\nu_2$ ) e  $974$  ( $\nu_1$ )  $\text{cm}^{-1}$  presentes nas amostras P e M estão relacionadas a fase  $\beta$ -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  $\beta$ -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

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 ( $\beta$ -TCP). Também observamos o aumento da cristalinidade da HAp com a diminuição do percentual da fase  $\beta$ -TCP nas amostras.

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

Amostras	wt% de $\beta$ -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 [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] e  $\beta$ -TCP [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], 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](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.