

ANALISE DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA HIDROXIAPATITA EM ALTAS TEMPERATURAS

Marcos Felipe Brandel e Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Fábio Luis Hegeto, Antonio Medina Neto(Orientador). E-mail: amneto@uem.br.

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

Física/ Física da Matéria condensada

Palavras-chave: Fosfato de Cálcio; Difração de Raios X; Espalhamento Raman

RESUMO

Os pós de Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) foram produzidos a partir da calcinação de ossos de peixe Tilápia (*Oreochromis niloticus*), a temperatura de 900°C , e moagem em moinho de alta energia. O material obtido foi caracterizado utilizando difração de raios X e as técnicas de espectroscopia vibracional espalhamento Raman e FTIR. Posteriormente os pós foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperatura (entre 1000°C e 1430°C) e tempo (entre 1 e 4 horas). Após o tratamento observou a presença de duas fases de fosfato de cálcio, a Alfa-Tricalcio Fosfato ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e Tetracálcio Fosfato ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$). As caracterizações das fases obtidas foram feitas usando Micro Raman, e difração de raio-x.

INTRODUÇÃO

A Hidroxiapatita (HAp) é um dos principais componentes do tecido ósseo, assim implantes a base deste material possui propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteointegração (BI, 2012). No entanto, devido sua baixa taxa de solubilidade *in vivo*, a reconstituição óssea destes implantes demora vários meses. Uma alternativa é a obtenção de uma cerâmica de fosfato de cálcio bifásica, isso é, um fosfato de cálcio que possui mais de uma fase do grupo em sua composição. Essa cerâmica bifásica pode ser obtida durante o processo de tratamento térmico da HAp (FRANCIO, 2005). Assim o estudo das fases resultantes na decomposição térmica da HAp é fundamental para estabelecer parâmetros tecnológicos que possibilitem a obtenção de estruturas e bioatividades pré-determinadas (FRANCIO, 2005). A difração de raios X (DRX) e a espectroscopia vibracional por FTIR ou espalhamento Raman, são hoje as mais importantes técnicas de caracterização estrutural de materiais bioativos, e estão cada vez mais presente nos laboratórios de pesquisas e desenvolvimentos. Neste projeto realizamos a caracterização das transformações de fase da Hidroxiapatita submetida a diferentes tratamentos

térmicos, com temperaturas no intervalo de 1000 a 1430°C, e tempos de tratamento entre 1 e 4 horas. A determinação e quantificação das fases foram realizadas utilizando espectroscopia Raman e difratometria de Raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como matéria prima foram utilizados ossos de peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*), com aproximadamente 390 dias de vida que primeiramente foram calcinados à 900°C por 8 horas, e triturado em um almofariz, em seguida, foram moídas em um moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas. Para os tratamentos térmicos as amostras foram colocadas em cadinho de Platina-Ródio (Pr:Rh10%), em forno resistivo comercial, em atmosfera ambiente. Os tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1430°C, com tempos de tratamento de 1, 2, 3 e 4 horas. Após o tratamento as amostras foram retiradas do forno e deixadas resfriar rapidamente para temperatura ambiente. Tal procedimento é necessário para manter as fases obtidas em altas temperaturas, evitando a recombinação (CHUN-JEN, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1(a), apresentamos a medida de DRX para a amostra como preparada, mostrando a boa concordância com a ficha padrão ICSD (JCPDF: 01-089-6440), confirmando a obtenção da fase HAp. Dentro dos limites experimentais, nenhuma outra fase foi encontrada. Na primeira etapa foram realizados tratamentos térmicos no intervalo de 1000 a 1430°C, por 2 horas, cujos os resultados de DRX mostraram a decomposição da fase HAp em outros fosfatos de cálcio.

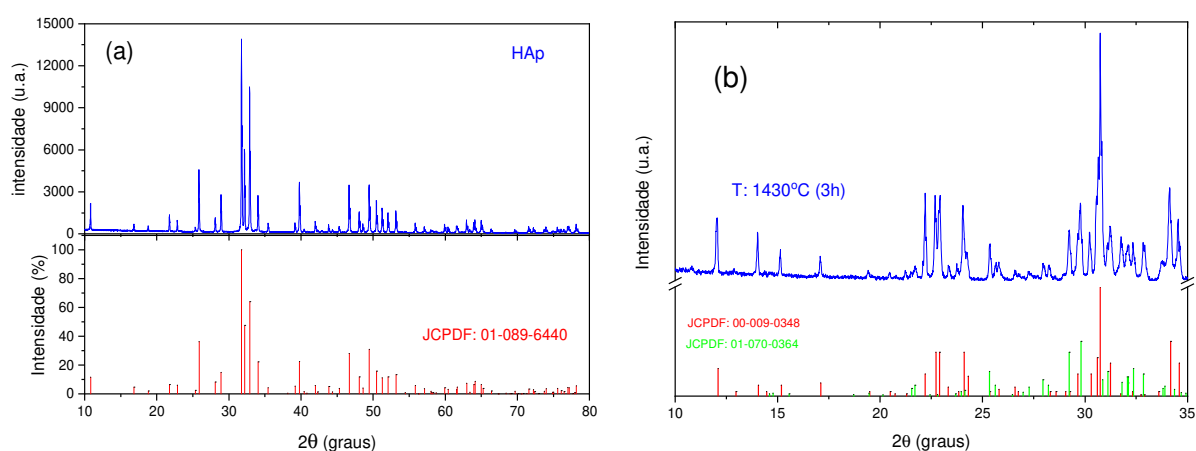


Figura 1 – Medidas de DRX para a amostra (a) como preparada e (b) após o tratamento térmico a 1430°C por 3 horas. Comparação com as fichas padrão JCPDF.

As análises de DRX mostraram que quanto maior a temperatura há maior redução da fase HAp e aumento dos picos de difração associados às novas fases. Para temperaturas acima de 1430°C observou-se a degradação do material, com perdas de massa considerável, por isto esta foi a temperatura escolhida para a segunda fase de nossos experimentos, na qual mantivemos a temperatura fixa e variamos o tempo de tratamento. A figura 1(b) apresenta o difratograma para o pó com tratamento térmico a 1430°C por 3 horas, na qual observa-se a alteração de fase da amostra. A análise dos dados de DRX mostram a existência das fases Alfa-Tricalcio Fosfato (α -TCP), e Tetracálcio Fosfato (TTCP), as quais foram indexadas com as fichas JCPDF: 00-009-0348 e 01-070-0364, respectivamente. Resultados análogos foram encontrados para as amostras com tempo de tratamento de 1, 2 e 4 horas.

Na figura 2(a), mostramos os espectros Raman para amostra de HAp como preparada, e após os tratamentos térmicos a 1430°C em função do tempo, para 1, 2, 3 e 4 horas. Para comparação mostramos o espectro para HAp (R060180) obtida do banco de dados RRUFF (<http://ruuff.info/>). Primeiramente podemos observar a excelente concordância do espectro da amostra como preparada com o espectro do banco de dados de referência, comprovando a formação da HAp sem a presença de fases espúrias.

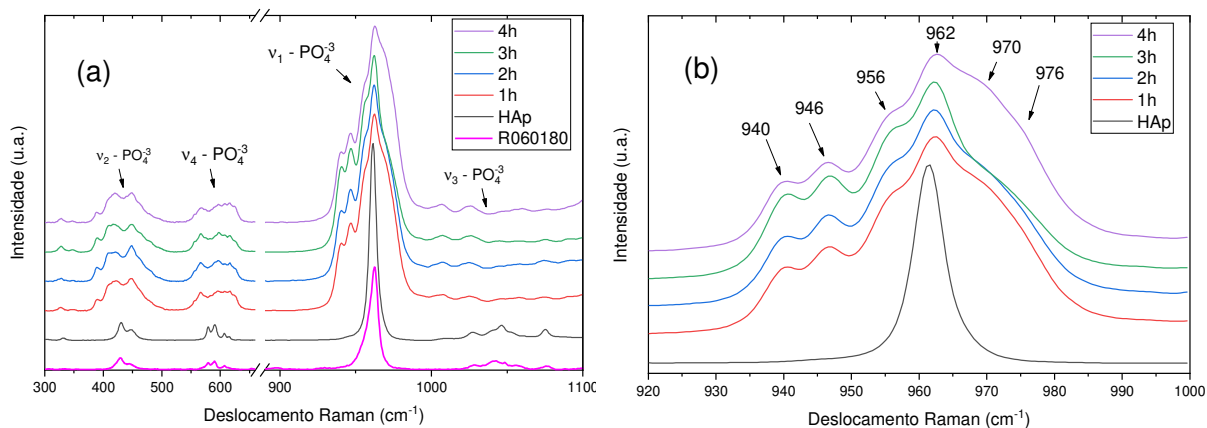


Figura 2 – (a) Espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras HAp como preparada e após tratamento térmico a 1430°C, para tempos de 1h, 2h, 3h e 4h. R060180 : espectro de referência obtido no banco de dados RRUFF (<http://ruuff.info/>). (b) Detalhe da região espectral atribuído ao modo vibracional v_1 - PO_4

Para a região de baixa energia do espectro (entre 300 e 1100 cm^{-1}), na qual encontra-se os picos característicos associados ao grupo funcional PO_4 , observam-se variações significativas com o aparecimento de vários picos adicionais após o tratamento térmico.

Na Figura 2(b) é mostrada a região próxima a 960cm^{-1} , na qual encontram-se os picos característicos do modo vibracional ν_1 do grupo PO_4 . O pico em 962cm^{-1} corresponde a vibração fundamental para o modo ν_1 - PO_4 e geralmente está presente em todos os compostos de fosfato de cálcio, apresentando pequenos deslocamentos dependendo do composto. Os picos em 940 , 946 e 956cm^{-1} indicam a presença do Tetracálcio fosfato (TTCP) e os picos em 970 e 976cm^{-1} indicam a presença do Tricálcio fosfato (α -TCP). (REY,2014).

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos podemos concluir que para o tratamento térmico a 1430°C , para tempos superiores a 1h, houve a transição de fase HAp para o material bifásico formado pelas fases α -TCP ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e TTCP ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$),

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária e ao FINEP pelo apoio financeiro, e à COMCAP pela disponibilidade da tecnologia utilizada para a caracterização dos materiais.

REFERÊNCIAS

BI L., JUNG S., DAY D., NEIDIG K., DUSEVICH V., EICK D., BONEWALD L., Evaluation of bone regeneration , angiogenesis , and hydroxyapatite conversion in critical-sized rat calvarial defects implanted with bioactive glass scaffolds, J Biomed Mater Res Part A, 100A (2012) :3267–3275. doi:10.1002/jbm.a.34272

CHUN-JEN L., FENG-HUEI L., KO-SHAO C., JUI-SHENG S., Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, Biomaterials 20 (1999) 1807-1813.

FRANCIO, E. Análise das transformações de fase da hidroxiapatita em temperaturas altas por difração de raios x com aplicação do método de Rietveld. Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 2005.

REY, C., MARSAN, O., COMBES, C., DROUET, C., GROSSIN, D., SARDA, S. (2014). Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies. In: Ben-Nissan, B. (eds) Advances in Calcium Phosphate Biomaterials. Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, vol 2. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0_8.