

OBTENÇÃO DE TRÍCALCIO FOSFATO POR DIFERENTES ROTAS: ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS E BIOATIVIDADE

Marcos Felipe Brandel e Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Guilherme Tavares Tel,
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: SBF, Espectroscopia Raman, Tratamento Químico

RESUMO

Hidroxiapatita ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$), obtida por calcinação de ossos de peixe Tilápia, foi submetida a reação química úmida, na qual o pó de Hidroxiapatita (HAp) é dissolvido em meio ácido (solução aquosa de H_3PO_4) e mantido sob agitação durante 30 minutos, posteriormente é secado e calcinado a diferentes temperaturas entre 900°C e 1100°C . O material obtido foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foi constatado a conversão parcial da HAp para a fase β -TCP (Tricálcio Fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)), cuja quantidade aumenta com a temperatura de calcinação. Amostras pastilhadas e calcinadas a 1070°C foram submetidas a testes de bioatividade *in vitro* com o *Simulated body fluid* (SBF), com tempos de imersão variando de 8h a 28 dias, no qual observou-se um pequeno aumento na massa em função do tempo de imersão. No entanto, nas medidas de espalhamento Raman realizadas nas superfícies das amostras pós-imersão, não foi possível detectar a formação de camada apatítica, e novos experimentos fazem-se necessários para comprovar a bioatividade do material.

INTRODUÇÃO

A Hidroxiapatia (HAp) é um dos principais componentes do tecido ósseo, assim implantes a base desse material possui propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteointegração (Bl, 2012). No entanto, devido sua baixa solubilidade *in vivo*, a reconstituição óssea destes implantes demoram vários meses. Uma alternativa, é a obtenção de um material bifásico que pode ser obtida durante o processo de tratamento químico da HAp (CHUN-JEN,1999). A fase beta tricálcio fosfato (β -TCP) pode ser obtida por meio desse processo, e é conhecido na literatura por sua alta solubilidade em relação a HAp (Gallinet S, 2014). Conhecendo

e estudando as fases resultantes do processo químico, podemos estabelecer parâmetros estruturais e quantificar as fases das amostras resultantes, para posteriormente realizar testes de bioatividade em SBF.

Técnicas de DRX, FTIR e Espectroscopia de Espalhamento Raman são comumente utilizadas para a caracterização estrutural e quantificação destes materiais e, hoje estão presentes em grande parte dos laboratórios de pesquisas.

O teste de bioatividade em SBF permite estudar as características bioativas do material sob imersão que simula o plasma sanguíneo. Neste trabalho, estudamos a formação de material bifásico a base de HAp/ β -TCP por rota química com diferentes temperaturas de calcinação e iniciamos os testes de bioatividade desse material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como matéria prima foram utilizados ossos de peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*) com aproximadamente 390 dias de vida, os quais foram calcinados a temperatura de 900°C e triturados em um moinho de alta energia a 300 rpm por 2 horas. O tratamento químico foi realizado utilizando 300 uL de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 100ml de água. Essa proporção foi escolhida para alterar a razão Ca/P para 1,5, que de acordo com a literatura, é a razão ideal para se obter a fase β -TCP. O material é mantido sob imersão e agitação durante 30 minutos, posteriormente secado e calcinado em temperaturas no intervalo entre 900°C e 1100°C durante 2 horas. Para verificar a repetibilidade do método, o tratamento químico com calcinação a 900°C foi realizado quatro vezes. O material obtido foi caracterizado e quantificado por DRX, FTIR e espalhamento Raman. Amostras foram pastilhadas e calcinadas na temperatura de 1070°C, para realização dos testes de biatividade em SBF, com tempos de imersão de 0,33 (8h), 1, 4, 7,14, 21 e 28 dias, no qual foi monitorada a variação da massa das amostras e o pH do SBF. Todos os testes de bioatividade foram realizados em duplicada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) mostra os difratogramas para a matéria prima (ossos calcinados), após reação química e calcinada em 900°C e 1100°C, a figura 1(b) mostra o detalhe de 2 θ entre 24 e 35°, na qual observa-se os picos de DRX de maior intensidade, juntamente com a posição dos picos esperado pela fichas de referencias JCPDF: 074-0565 e 070-2065, para a HAp e β -TCP, respectivamente. Deste resultado fica claro o aumento da conversão da fase HAp para a β -TCP, com o aumento da temperatura de calcinação. A quantificação destas fases mostrou 39% de β -TCP para a temperatura de calcinação de 900°C e de 70% para 1070°C e 1100°C.

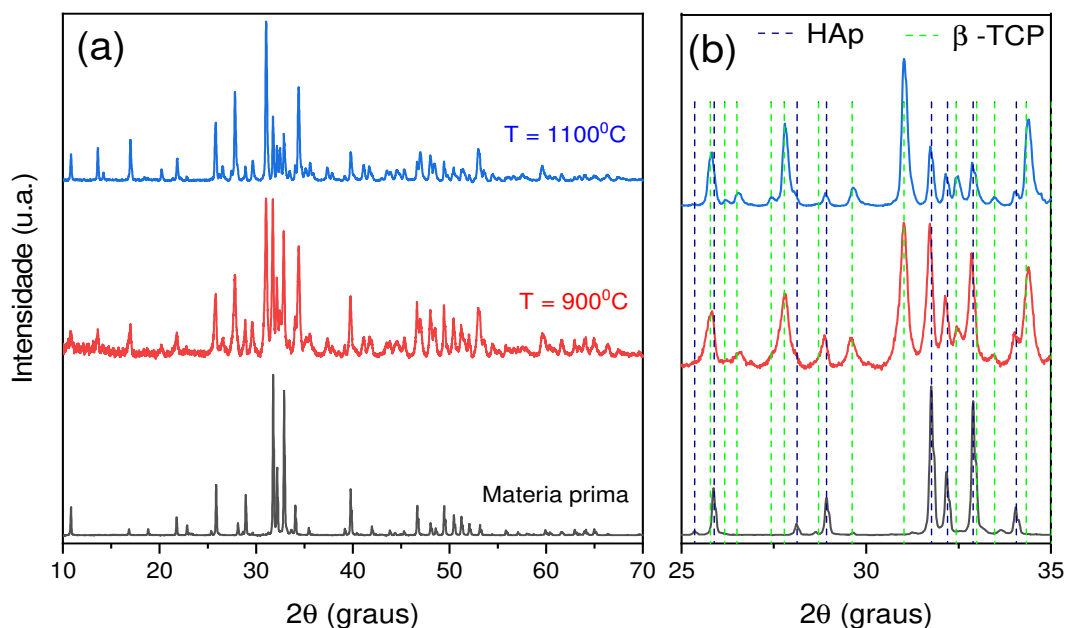


Figura 1: (a) DRX para as amostras de ossos de Tilápia calcinados (matéria prima) e após processos químicos com temperatura de calcinação de 900°C e 1100°C . (b) Detalhe dos difratogramas na região de 2θ entre 25° e 35° . Linhas tracejadas: valores esperados para os picos de difração para HAp (---) e β -TCP (---) usando a ficha do ICSD (JCPDF: 074-0565 e 070-2065, respectivamente).

As figuras 2(a) e 2(b) mostram os espectros Raman das amostras com tratamento químico e temperatura de calcinação de 900°C e 1100°C , respectivamente. Em ambas observa-se o pico principal (962cm^{-1}) atribuído a HAp, os picos atribuídos à fase β -TCP, localizados em 948cm^{-1} e em 971cm^{-1} (Rey C, 2014).

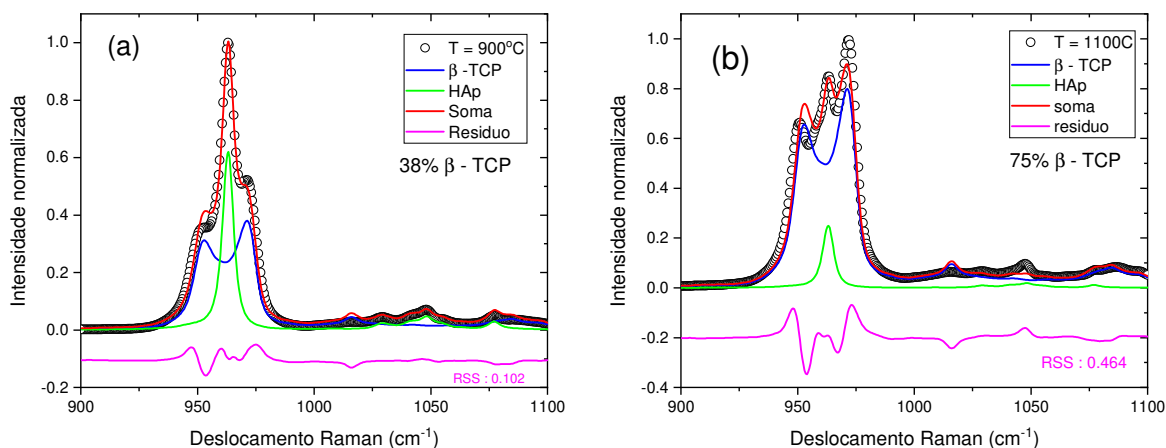


Figura 2: Espectros Raman para as amostras após reação química e calcinadas a 900°C (a) e 1100°C (b). As linhas sólidas são simulações considerando os espectros para a HAp e β -TCP.

Para a estimativa da quantidade das fases foi considerada a soma ponderada dos espectros pra as fases HAp e β -TCP, mostradas na figura, sendo obtidos 38% e

75% de fase β -TCP, para as temperaturas de 900°C e 1100°C respectivamente, que mostra uma boa concordância com os resultados obtidos por DRX.

Para os testes de bioatividade em SBF, amostras foram pastilhadas e calcinadas na temperatura de 1070°C, com tempos de imersão de 0,33 (8h), 1, 4, 7, 14, 21 e 28 dias, no qual foi monitorada a variação da massa das amostras e o pH do SBF, no qual observou-se um pequeno aumento na massa em função do tempo de imersão. No entanto, nas medidas de espalhamento Raman realizadas nas superfícies das amostras pós-imersão, não foi possível detectar a formação de camada apatítica, e novos experimentos faz-se necessários para comprovar a bioatividade do material.

CONCLUSÕES

Hidroxiapatita foi submetida a reação química úmida, a qual foi dissolvida em meio ácido (H_3PO_4), posteriormente secado e calcinado a diferentes temperaturas entre 900°C e 1100°C. No material obtido foi constatado a conversão parcial da HAp para a fase β -TCP, cuja quantidade aumenta com a temperatura de calcinação, chegando a 70% nas temperaturas mais elevadas. Amostras submetidas a testes de bioatividade *in vitro* em SBF mostraram pequeno aumento na massa em função do tempo de imersão. No entanto, nas medidas de espalhamento Raman não foi possível detectar a formação de camada apatítica, e novos experimentos fazem-se necessários para comprovar a bioatividade do material.

Agradecimentos

Agradeço às agências de fomento: CNPq, Finep, Fundação Araucária pelo auxílio financeiro e ao Comcap/UEM pela infraestrutura e incentivo à pesquisa.

REFERÊNCIAS

BI L., JUNG S., DAY D, et.al. 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, 100 (12), 3267-3275, 2012.

CHUN-JEN L., FENG-HUEI L., KO-SHAO C., et.al. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite air atmosphere, Biomaterials 20, 1807-1813, 1999.

Gallinetti S, Canal C, Ginebra MP, Ferreira J. Development and Characterization of Biphasic Hydroxyapatite/ β -TCP Cements. J Am Ceram Soc.; 97(4):1065-1073, 2014.

Rey, C., Marsan, O., Combes, C., et.al. Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies. Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, vol 2. Springer, Berlin, Heidelberg. (2014).