

SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA PREPARADA POR NEUTRALIZAÇÃO COM E SEM AÇÃO DE FREQUÊNCIA ULTRA-SÔNICA - ESTUDO PRELIMINAR

Deiby S. Gouveia¹, Eliana C. Rigo², Ana Helena A. Bressiani¹, Jose C. Bressiani¹
 Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CCTM São Paulo-SP, Brasil
 UFSCar - Universidade Federal de São Carlos - Biolab, São Carlos-SP Brasil
 E-mail: ds.gouveia@ipen.br

Resumo. A Hidroxiapatita (HAp - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$) é um dos materiais mais atrativos para uso como biomaterial devido a sua similaridade composicional e biológica com os tecidos ósseos. Para se obter a HAp um dos métodos mais utilizados é o de neutralização. Com o intuito de melhorar a sinterabilidade dos pós pretende-se sintetizá-los pelo método de neutralização com e sem ação de frequência ultra-sônica. A frequência ultra-sônica tem mostrado ser uma ferramenta promissora para auxiliar as reações químicas na obtenção de pós finos que envolve a dissolução e precipitação de sólidos e a ativação da superfície por agitação intensa. Após a obtenção dos pós, os mesmos foram submetidos a análise de difração de raios X (DRX), análise de Infravermelho (IV), medida de área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram a influência do ultra-som na obtenção da HAp calcinada a 800 °C.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Síntese, Caracterização, Ultra-som

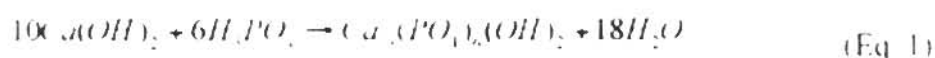
1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas de fosfato de cálcio têm merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características positivas podem ser explicadas pela natureza química destes materiais que por serem formados basicamente por íons cálcio e fosfato, participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (Kawachi, 2000).

Dentre os fosfatos de cálcio, os mais utilizados como biomaterial são a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$, HAp) e o beta tricalcêofosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP) por apresentarem composição química semelhante a fase mineral óssea e fornecerem respostas diferenciadas e satisfatórias. A combinação destas propriedades possibilita o crescimento do osso e facilita a integração do implante (Ravaglioli, 1981; Souza, 1998).

A HAp estequiométrica tem razão molar (Ca/P) igual a 1,67 e pode ser utilizada na forma de pó ou grânulos em reconstrução maxilofacial e recobrimento metálico (Campos, 2002) como também na forma de blocos densos. Para ambas aplicações, o sucesso do implante está relacionado com a interação do fosfato de cálcio com o meio biológico (Słószarczyk, 1999).

Vários métodos têm sido propostos para a obtenção da HAp e um dos mais utilizados é que vem apresentando bons resultados e o método de neutralização que consiste na adição de uma solução de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) sobre uma suspensão de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ segundo a reação (Osaka, 1991)



Com o intuito de se obter pós finos, a frequência ultra-sônica (sonificação) tem-se mostrado uma ferramenta promissora para auxiliar nas reações químicas que envolve a dissolução e precipitação de sólidos e ativação da superfície por agitação intensa (Kim, 2001; Campos, 2002). A produção de frequências ultra-sônicas é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominada cavitação, em

um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas (Martines, 2000). Embora a ação do ultra-som seja convincente, o mecanismo da reação em uma suspensão aquosa ainda não é totalmente entendido.

O presente trabalho tem com objetivo sintetizar pós de HAp pelo método de neutralização com e sem ação de frequência ultra-sônica com o intuito de melhorar a sinterabilidade dos pós.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese da HAp foi realizada pelo método de neutralização (HA-N) utilizando uma solução de H_3PO_4 0,3 mol/L e uma suspensão de $Ca(OH)_2$ 0,5 mol/L, sob agitação magnética a temperatura ambiente. Ao término da adição obteve-se pH próximo de 7.

Para a síntese de pós com ultra-som (HA-US) utilizou-se o mesmo procedimento, porém, ao término da adição o béquer foi levado a um banho de ultra-som (USC 2850, Unique) que produziu ondas acústicas a uma frequência de 25 KHz por um tempo de 30 (HA-US30) e 60 min (HA-US60) respectivamente.

As suspensões (HA-N, HA-US30 e HA-US60), foram mantidas em digestão por 24 horas a temperatura ambiente, filtrada, lavada, seca e calcinada a 800°C por 3 horas.

Após a obtenção dos pós, os mesmos foram submetidos a análise de difração de raios X (Rigaku, modelo Multiflex com radiação Cu-K α) para se observar as fases obtidas, análise de Infravermelho (Thermo Nicolet 670 - FTIR - NEXUS) para identificar as bandas correspondentes aos grupos funcionais, medida de área superficial específica adotando o método de adsorção gasosa (BET - Micrometric modelo ASAP 2000) e microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips-XL 30) para avaliar a morfologia dos pós.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX para os pós calcinados a 800°C com e sem utilização do ultra-som apresentaram picos característicos da hidroxiapatita HAp, $Ca_5(PO_4)_3OH$ segundo os dados da ficha JCPDS 9-432 (Fig. 1).

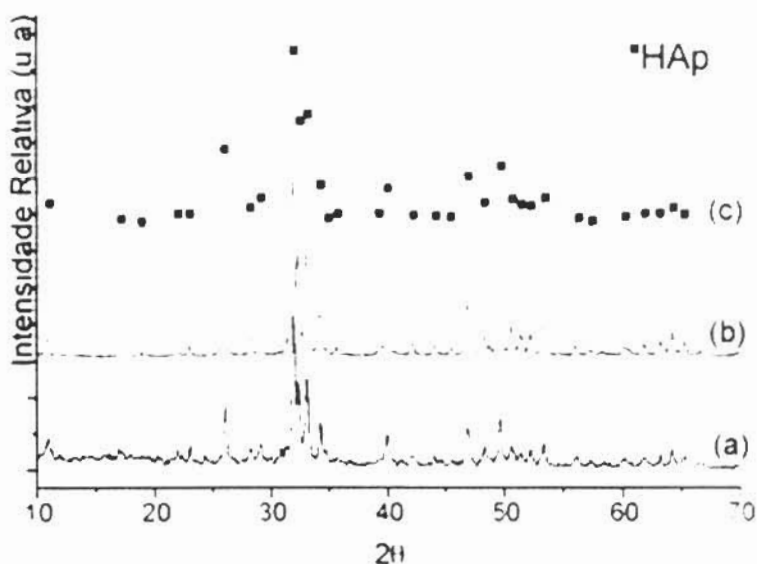


Figura 1- Difratograma dos pós calcinados a 800°C 3h (a) HA - N, (b) HA-US30, (c) HA-US60

Observa-se um aumento na cristalinidade ($2\theta = 26.08$), nos pós HA-US30 e HA-US60 quando comparado com HA-N (hidroxiapatita sem utilização do ultra-som) (Fig. 2). Este fato pode estar relacionado a irradiação ultra-sônica que causa cavidade em um meio aquoso onde ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas, podendo estimular a reatividade química das espécies envolvidas favorecendo desta forma um aumento na cristalinidade (Campos, 2002).

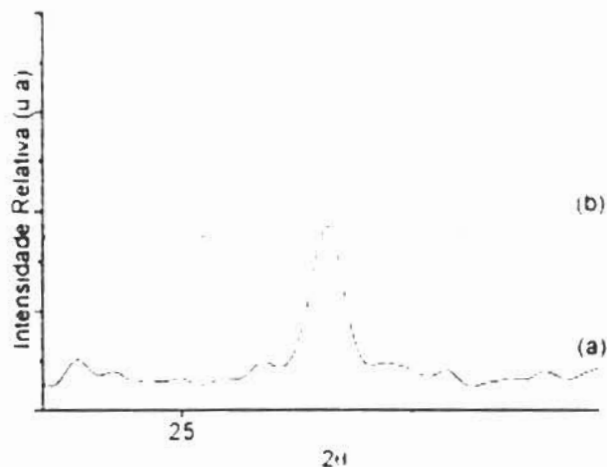


Figura 2 - Comparação do aumento da cristalinidade entre os pós a) HA-N e b) HA-U60

Comparando-se HA-US (30 e 60 min), nenhuma diferença apreciável pôde ser vista nos dados de DRX. Porém a sonificação prolongada aumentou a reatividade e estimulou a reação da HAp monofásica obtendo-se desta forma picos com uma maior intensidade para HA-US60.

Os pós HA-N, HA-US30 e HA-US60 calcinados a 800°C/3h apresentaram morfologia semelhantes sendo observada a formação de aglomerados, tendência comum para pós finos originados via neutralização (Fig.3).

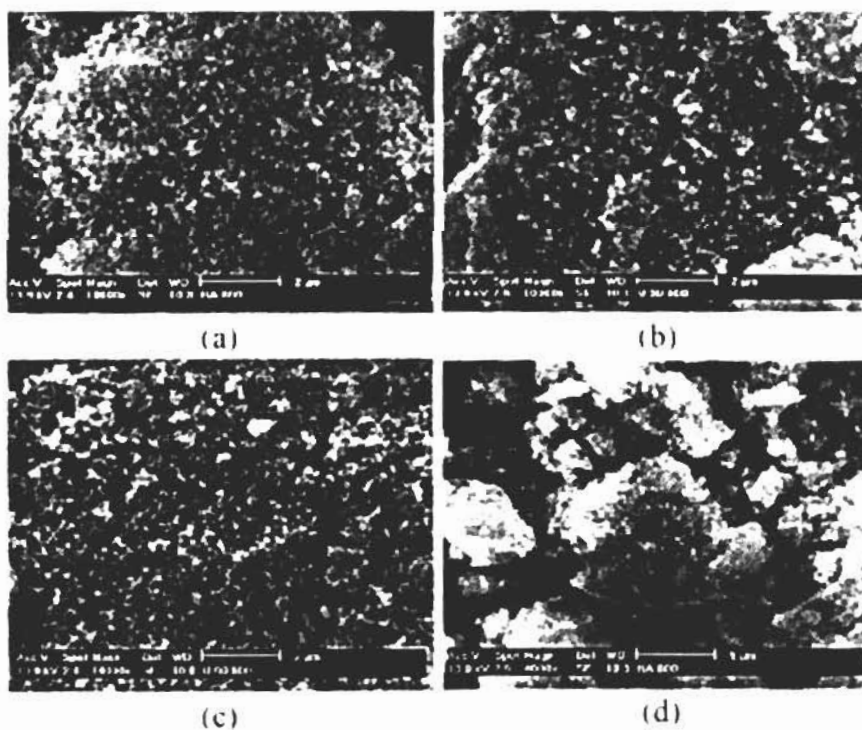


Figura 2 - Micrografia dos pós calcinados a 800°C/3h (a) HA - N, (b) HA-US30, (c) HA-US60, (d) formação de aglomerados

A área de superfície específica analisada por BET das amostras calcinadas a 800°C por 3 horas estão apresentadas na Tabela 1 onde se observa a similaridade dos resultados. Campos (2002), na obtenção da HAp calcinada a 1000°C por 3 horas, obteve um aumento da área superficial utilizando uma frequência ultra-sônica de 50KHz. O fato de não se observar variação da área superficial neste experimento, pode estar relacionado tanto a temperatura de calcinação como a frequência empregada (25 KHz) visto que a eficiência da somificação depende da frequência e amplitude das ondas acústicas, potência do sonicador, bem como da tensão superficial, força iônica e temperatura (Borges, 2002).

Tabela 1- Área superficial específica das amostras calcinadas a 800°C 3h

Amostra	Área de Superfície Específica (m ² /g)
HA-N	15,19
HA-US30	15,8
HA-US60	15,5

Os pós de HA-N, HA-US30 e HA-US60 foram misturados em KBr, prensados na forma de pastilhas e analisados por técnica de transmitância, adotando intervalo de 4000-500 cm⁻¹. Os resultados obtidos apresentaram bandas características da HAp atribuídas aos grupos funcionais de ortofosfatos (PO₄³⁻), hidroxilas (OH⁻) e água, confirmando a obtenção da fase desejada (Campos, 2002) (Figura 3). Nenhuma alteração foi observada em função da utilização da frequência ultra-sônica.

As bandas em 470, 571, 960, 1041 e 1093 cm⁻¹ foram atribuídas ao grupo PO₄³⁻ (Raynaud, 2002). A 633 e 3580 cm⁻¹ atribuiu-se ao estiramento do OH e em 1640 cm⁻¹ a água adsorvida ou estrutural (Campos, 2002). Observa-se ainda uma banda aproximadamente em 1450 cm⁻¹ atribuída ao íon carbonato (CO₃²⁻). Uma pequena fração dos íons carbonatos observados neste experimento podem estar relacionado ao processo de precipitação que ocorre em sistema aberto ou da metodologia empregada para a análise visto que outras bandas de CO₃²⁻ não foram observadas em outras posições do espectro (Osaka, 1991).

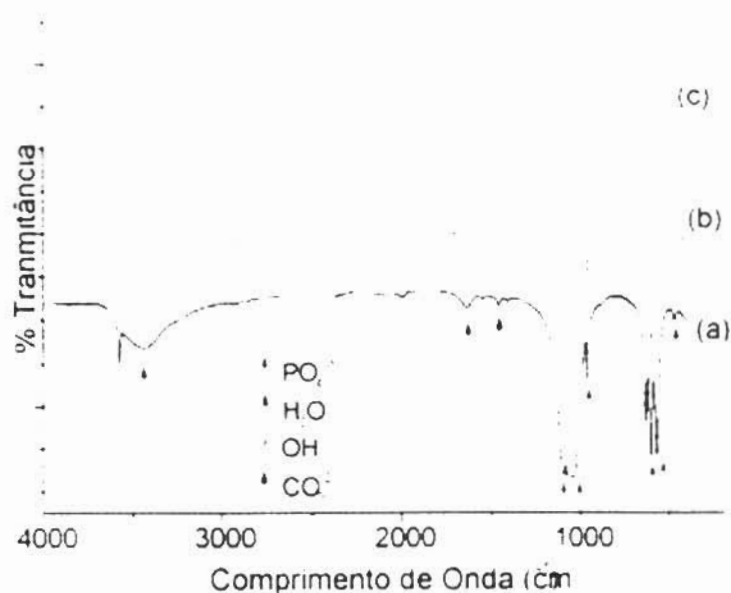


Figura 3 - Espectro de Infravermelho dos pós calcinados a 800°C:3h (a) HA-N, (b) HA-US30, (c) HA-US60

HYDROXYAPATITE SYNTHESSES PREPARED BY NEUTRALISATION WITH AND WITHOUT ULTRASONIC FREQUENCY - A PRELIMINARY STUDY

Derby S. Gouveia¹, Eliana C. Rigo², Ana Helena A. Bressiani¹, Jose C. Bressiani¹

¹Instituto de pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN - CCTM São Paulo-SP, Brasil

²UFSCar - Universidade Federal de São Carlos - BioLab, São Carlos-SP Brasil

E-mail: ds_gouveia@ipen.br

Abstract: Hydroxyapatite (Hap- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) is the most attractive material for use as biomaterial due its compositional and biological similarity with the bone tissues. The neutralisation method has been used to obtain the Hap. The purpose of this study is to optimise the sinterability of Hap powders by using neutralisation method with or without ultrasonic frequency. Ultrasonic Frequency has show to be an excellent tool to assist the synthesis reactions to prepare fine powders involving dissolution and precipitation of solids through particle size reduction and surface activation by intensive stirring. After the obtention of the powders, they were analysed by XRD, IR, BET and SEM. The results show that frequency influences the obtention of Hap when calcined at 800 °C.

Key-words: Hydroxyapatite, Syntheses, Characterization, Ultrasonic frequency