

Avaliação da influência da razão Ca/P nos valores de cristalinidade e crescimento de cristais durante a sinterização de pós de hidroxiapatita

A. G. S. Azevedo^{1*}, K. Strecker², A. G. Araújo Júnior¹

¹Departamento de Ciências Naturais (DCNat), Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ)
36301-160 - São João del Rei, MG – Brasil.

²Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ)
36301-160 – São João del-Rei, MG – Brasil

(Recebido em 27/02/2014; revisado em 27/09/2014; aceito em 21/11/2014)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Amostras de hidroxiapatita (HAp) foram sintetizadas por meio da co-precipitação de soluções aquosas contendo os íons precursores. Ao final das sínteses, amostras com diferentes razões Ca/P foram obtidas e submetidas à sinterização em diferentes temperaturas. A análise por difração de Raios X comprovou que a estequiometria final dos pós de HAp influenciou nas respostas à sinterização. As amostras deficientes em cálcio (Ca/P=1,47) apresentaram além dos picos de difração do composto hidroxiapatita, fases de fosfato tricálcico - TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). As intensidades dos picos de TCP aumentaram com o aumento da temperatura devido a decomposição da HAp. Os difratogramas das amostras com cálcio em excesso (Ca/P=1,73) apresentaram picos de pequena intensidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaO . Os cristais do material Ca/P=1,47 tiveram uma diminuição do tamanho e cristalinidade com o aumento da temperatura e sua consequente decomposição, se diferenciando dos pós com Ca/P=1,73, que aumentaram seus tamanhos e a ordenação atômica devido ao processo de sinterização.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; sinterização; estequiometria; decomposição.

Abstract:

Samples of hydroxyapatite (HAp) were synthesized by co-precipitation of solution with the precursors ions. At the end of synthesis samples with different reasons of calcium and phosphor were obtained and sintered in different temperature. The x ray diffraction show that stoichiometry of the powders influenced in the sintering process. The samples with low calcium concentration (Ca/P=1,47) presented others peaks different those of stoichiometry hydroxyapatite. Phases of tricalcium phosphate (TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)) were observed and the intensity of peaks increased with the increase of the sintering temperature due the decomposition of HAp in others calcium phosphates. The diffraction patterns of the samples with high calcium concentration (Ca/P=1,73) presented some peaks of lower intensity associated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO . The crystals of material with Ca/P = 1,47 decreased their size and the values of crystallinity with the increased of temperature and the start of decomposition these powders. The hydroxyapatite with Ca/P=1,73 increased their size and crystallinity values with the increase of temperature.

Keywords: Hydroxyapatite; sintering; stoichiometry; decomposition.

1. Introdução

A hidroxiapatita (HAp) é um mineral da família das apatitas e possui fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. É um mineral raramente encontrado livre na natureza, porém, é constituinte inorgânico majoritário nos tecidos ósseos [1,2]. O mineral apatítico pode ser obtido em laboratório e apresenta grande interesse nas pesquisas médicas devido sua similaridade aos tecidos ósseos naturais, podendo ser utilizado como material de partida na fabricação de próteses e enxertos [3–5]. Embora seja um biomaterial de importância sua utilização vai muito além das áreas médicas, sendo esse mineral muito utilizado como remediador ambiental em

processos de adsorção de metais pesados [6–9] e outras espécies indesejadas em efluentes líquidos contaminados [10,11].

Na literatura, várias rotas de obtenção da hidroxiapatita são descritas, cada uma apresentando diferenças nas propriedades finais das matrizes cerâmicas obtidas. A HAp pode ser fabricada a partir de precipitação de soluções aquosas contendo os íons precursores, reação de neutralização, síntese em estado sólido, gelcasting, dip Coating, spin Coating, entre outros [6,9,12–15]. Na maioria dos processos de síntese dos pós de hidroxiapatita se faz necessário um posterior tratamento térmico para consolidar a matriz cerâmica por meio de mecanismos de sinterização

*Email: adrianogalvao26@yahoo.com.br (A. G. S. Azevedo)

[12,16,17]. Os pós sinterizados possuem características que os diferem daqueles chamados “verdes”, os quais não passaram por nenhum tratamento térmico [17]. Dos métodos citados a precipitação da hidroxiapatita por meio das soluções se apresenta como sendo o método de menor custo e de mais fácil aplicação. Durante a precipitação da HAp, vários parâmetros devem ser controlados bem como, temperatura de síntese, velocidade de agitação do precipitado e de adição das soluções, volume das soluções a serem misturadas, pH e concentração e volume das soluções [21].

A razão Ca/P das amostras de hidroxiapatita deve ser severamente controlada pra que se evite a obtenção de pós não estequiométricos (Ca/P=1,667) promova a decomposição do material em temperaturas mais brandas durante o processo de sinterização. Essa diferença nos valores de Ca e P além de promover a decomposição do material com conseqüente aparecimento de novas fases, pode também influenciar na cinética de crescimento de grãos e na cristalinidade das amostras sintetizadas. As amostras que possuem uma razão Ca/P final próxima de 1,667 são ditas como estequiométricas e suas propriedades são bem discutidas na literatura [1,18]. Por esse motivo o presente trabalho tem por objetivo estudar a influência da temperatura de sinterização de amostras de hidroxiapatita obtidas por co-precipitação de soluções com diferentes razões de Ca/P.

Propriedades como cristalinidade e tamanho de partículas de duas amostras de hidroxiapatita com diferentes razões Ca/P foram as variáveis estudadas nesse trabalho. Os materiais foram sinterizados em diferentes temperaturas e caracterizados por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) e Difração de Raios X (DRX) para observação da influência da razão Ca/P na cristalinidade e no crescimento de grãos dos pós de HAp. Os valores de cristalinidade dos pós foram obtidos aplicando a técnica descrita no trabalho de Landi et al. [19] e o tamanho médio dos grãos foi calculado por meio da equação de Debye-Scherrer [16].

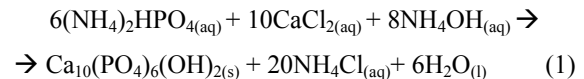
2. Materiais e Métodos

Os pós de HAp foram sintetizados por meio da co-precipitação de soluções aquosas contendo os íons precursores. As soluções foram preparadas utilizando água de elevada pureza, do tipo MiliQ® e reagentes do tipo P.A. Foram empregados como fonte de obtenção dos pós os reagentes $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Solução de NH_4OH foi utilizada para manter o pH das soluções em valores alcalinos (pH 9-11), em que a síntese de pós de HAp é favorecida [20]. As concentrações das soluções foram preparadas visando à obtenção de materiais com razões Ca/P finais diferentes. Soluções com razão Ca/P = 1,48 e Ca/P=1,77 foram confeccionadas e empregadas na síntese das hidroxiapatitas (HAp A) e (HAp B) respectivamente.

Durante a precipitação da HAp deve-se controlar parâmetros como velocidade de agitação e gotejamento das soluções, temperatura de síntese, volume das soluções e alcalinidade. De acordo com Garcia et al. [20], esses parâmetros modificam as propriedades finais dos materiais

obtidos [18,20]. Os parâmetros de síntese utilizados nesse trabalho foram velocidade de agitação do precipitado em 80 RPM, velocidade de gotejamento em 2mL/min, temperatura 60°C, volume das soluções (250mL) e pH entre 9 e 11.

Os precipitados obtidos foram lavados até a remoção de todo o subproduto formado após a reação de precipitação que, de acordo com Cunha et al. [21] ocorre como demonstrado pela equação 1. A remoção total do subproduto foi confirmada por meio de teste negativo com solução de AgNO_3 .



Os precipitados lavados foram filtrados e secos em estufa a 105°C por 24 horas. Posteriormente foram desaglomerados e peneirados em peneira de 100mesh. Os pós foram sinterizados por 2 horas em um forno da marca MTI-GSL1700X sob atmosfera oxidante e uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. As temperaturas de sinterização estudadas foram 900, 1000 e 1100 °C.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram caracterizadas por meio de um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6000, ao passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min entre 10 e 80 2θ. A radiação utilizada foi a $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ $\lambda=0,154\text{nm}$. A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando as fichas JCPDS n° 00-055-0592 e 00-050-0008. A análise elementar das amostras de HAp utilizadas nesse trabalho foi obtida utilizando um equipamento ICP (Plasma), modelo ICAP 6500, da marca Thermo.

Os tamanhos dos cristalitos e o percentual de cristalinidade das amostras foram obtidos pela equação de Debye-Scherrer (Eq.2) e pelo método proposto por Landi et al. [19] (Eq.3) respectivamente.

$$L = K\lambda / \beta \cos\Theta \quad (2)$$

Em que L é o tamanho médio dos cristalitos, K é uma constante que depende da forma dos cristais, que, no nosso caso, corresponde a 0,89. B é o valor da largura do pico de difração e Θ é o ângulo de Bragg do pico difratado.

$$X_c \approx 1 - ((V_{112/300}) / I_{300}) \times 100 \quad (3)$$

Em que X_c é a porcentagem de cristalinidade da amostra, $V_{112/300}$ é o vale existente entre os picos de difração referentes aos planos (112) e (300) e I_{300} é a intensidade do pico de difração referente ao plano (300).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises por ICP dos pós de HAp obtidos. Os resultados demonstram que as amostras obtidas possuem razão Ca/P próxima das estequiometrias desejadas, sendo a HAp A deficiente em cálcio e HAp B com cálcio em excesso.

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os difratogramas obtidos para amostras HAp A e HAp B respectivamente e a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. As

fases formadas durante a síntese e após os processos de sinterização foram identificadas por meio do cartão JCPDS 9-432, como realizado no trabalho de Raynaud *et al.* [18]. É possível observar pelos difratogramas que as fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados sofrem variações com a modificação dos valores da razão Ca/P.

Tabela 1. Resultados das análises por ICP das amostras de HAp obtidas por co-precipitação

Amostra	Ca/P
HAp A	1,48
HAp B	1,73

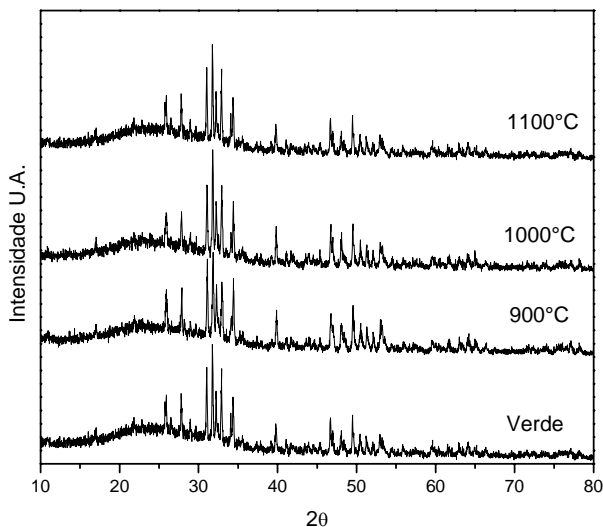


Figura 1. DRX das amostras de HAp A Ca/P= 1,48 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas sob atmosfera oxidante e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min

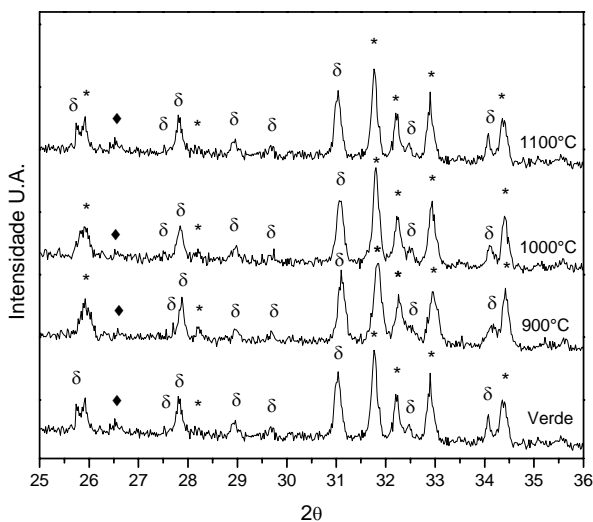


Figura 2. Indexação das fases cristalinas presentes nas amostras de HAp A Ca/P = 1,48. (*) HAp, (δ) β-TCP, (♦) CaHPO₄

Os difratogramas obtidos das amostras de HAp A apresentam fases do mineral hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), do composto fosfato tricálcico - β-TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e, em menor concentração, um pico em $2\theta=26,52$ pertencente a fase CaHPO_4 [18]. A amostra HAp A que é deficiente em cálcio, tem uma diminuição da sua estabilidade térmica, iniciando a decomposição do material em temperaturas próximas de 700°C [18]. Raynaud *et al.* [18] estudou a estabilidade térmica de amostras de HAp deficientes em cálcio e encontrou resultados similares aos encontrados nesse trabalho. Os autores não identificaram picos de difração referentes ao β-TCP em amostras não calcinadas (verde). Isso pode estar associado à diferença no valor da razão Ca/P utilizadas nesse trabalho e aquela avaliada pelos autores, sendo 1,48 e 1,535 respectivamente.

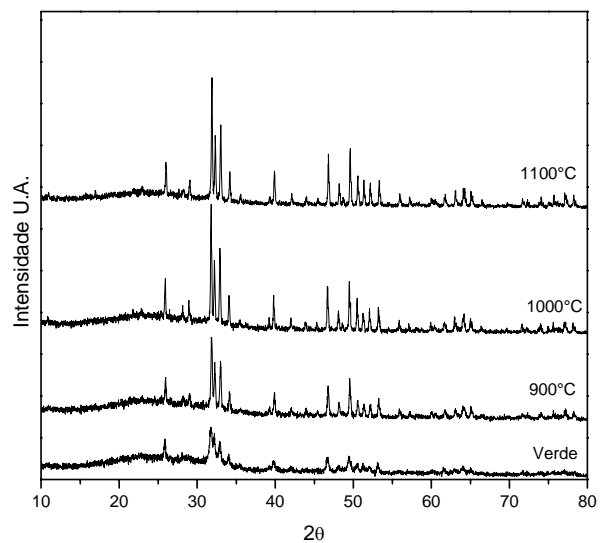


Figura 3. DRX das amostras de HAp A Ca/P= 1,73 sinterizadas em diferentes temperaturas por 2 horas sob atmosfera oxidante e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min

As amostras de HAp B que possuem cálcio em excesso (Ca/P=1,73) apresentam em seus difratogramas a presença de picos de difração mais bem definidos e sem a presença da fase β-TCP. O material com excesso de cálcio favorece a formação de compostos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, quando submetidos ao aquecimento, ocorre a desidroxilação irreversível do hidróxido de cálcio e sua posterior decomposição em CaO. De acordo com Raynaud *et al.* (2002) [18] os picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não são muito bem observados devido, principalmente, a sua baixa concentração no corpo do material e em virtude do encobrimento dos picos que ocorre. Em $2\theta=34,08$ o pico da fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é mascarado pelo pico intenso da hidroxiapatita em $2\theta=34,05$. O mesmo ocorre com o pico de CaO que é encoberto pelo pico intenso de HAp em $2\theta=32,3$, impedindo a sua visualização.

A Figura 5 apresenta os resultados dos cálculos dos tamanhos dos cristallitos utilizando a equação de Debye-Scherrer. Observa-se que o crescimento das partículas ocorreu

de forma diferenciada nos materiais, demonstrando a influencia da razão Ca/P nos processos de sinterização da HAp. As amostras de HAp A sem tratamento térmico possuem um tamanho médio dos cristais maior do que as amostras de HAp B. Com o aumento da temperatura e o consequente início da sinterização dos pós, as partículas de HAp A tem seu tamanho diminuído e observa-se um aumento das partículas de HAp B. A diminuição do tamanho médio dos cristalitos pode estar associado à decomposição dos cristais de hidroxiapatita deficiente em cálcio em TCP. Tal fato pode ser correlacionado ao aumento da intensidade dos picos de difração referentes ao TCP com a diminuição do tamanho dos cristais de HAp das amostras com razão Ca/P= 1,47, comprovando a de composição do material.

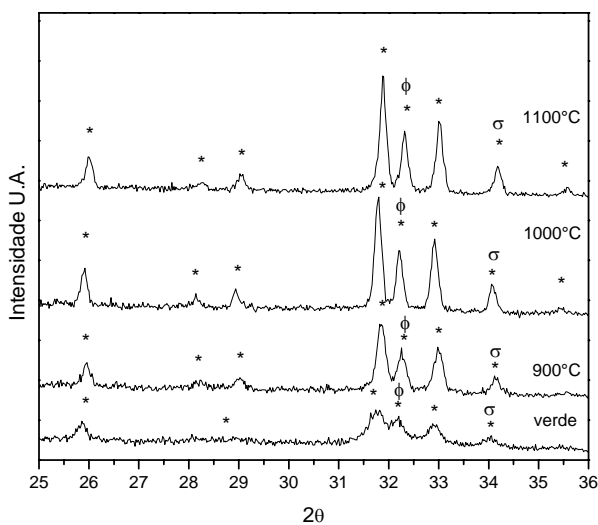


Figura 4. Indexação das fases cristalinas presentes nas amostras de HAp B Ca/P = 1,73. (*) HAp, (Φ) CaO, (σ) Ca(OH)₂

As amostras de HAp B apresentam um crescimento dos cristalitos com o aumento da temperatura de sinterização do material. Processos de difusão atômica promovem o crescimento dos grãos e um aumento da porcentagem na cristalinidade do material como observado na Figura 6.

O material com cálcio em excesso atingiu valores iniciais de cristalinidade próximos de 32%, aumentando para 76% de cristalinidade quando sinterizados a 1100°C por 2 horas. Esse resultado pode ser associado ao maior rearranjo estrutural das amostras HAp B. Essa maior ordenação atômica possibilita a difusão com o aumento da temperatura do tratamento térmico e que, consequentemente, promove o crescimento dos cristalitos. Em contra partida as amostras deficientes em cálcio de decompõem em menores temperaturas e ocasiona o aparecimento de uma estrutura desordenada e com baixa cristalinidade, que só se recristalizará em temperaturas mais elevadas, o que corrobora com os resultados de cristalinidade do material. O crescimento dos cristalitos das amostras HAp A também se minimiza devido à baixa difusão atômica das estruturas semi cristalinas encontradas nessas amostras. O aumento da decomposição dos cristais de HAp A promove

uma diminuição da fase hidroxiapatita com o consequente aumento de TCP, trazendo uma diminuição nos valores de cristalinidade das amostras.

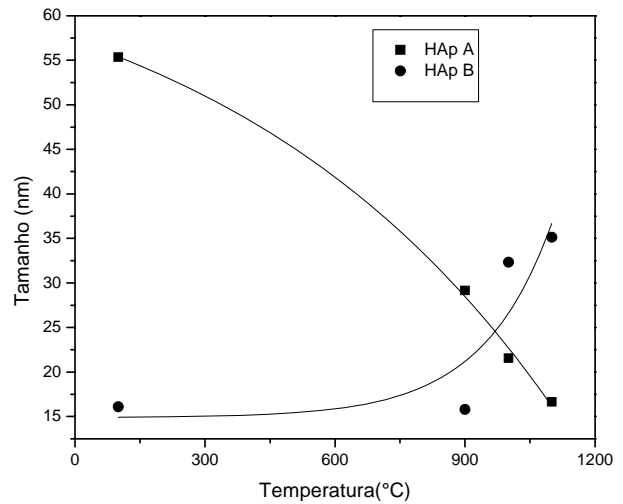


Figura 5. Cálculo do tamanho médio dos cristais de hidroxiapatita com diferentes razões Ca/P e sinterizados em temperaturas diversas

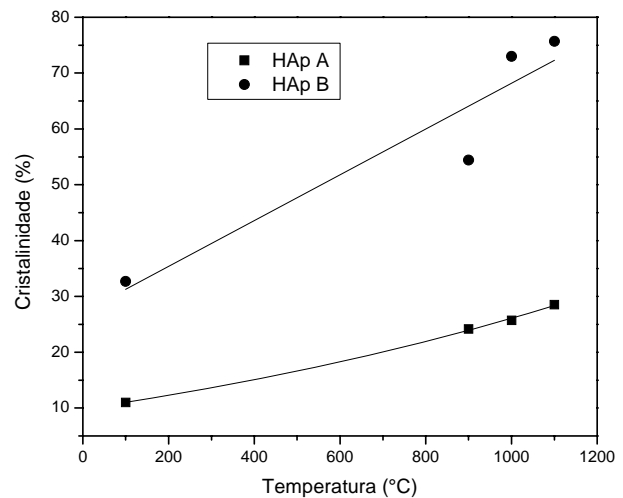


Figura 6. Porcentagem da cristalinidade das amostras de hidroxiapatita com o aumento da temperatura de sinterização

4. Conclusões

Após a calcinação, observou-se que as amostras responderam de formas diferentes ao aumento da temperatura. Há uma mistura bifásica de HAp e TCP para as amostras com a razão Ca/P = 1,47. A razão Ca/P = 1,73 ocasionou o aparecimento de fases de Ca(OH)₂ e CaO. As amostras deficientes em cálcio se apresentaram menos cristalinas e os tamanhos de seus cristalitos diminuíram durante a sinterização. As amostras com cálcio em excesso se apresentou com um grau de cristalinidade elevado e, por meio

do processo de sinterização, promoveu o crescimento dos cristalitos com o aumento da temperatura

Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação em Física e Química de Materiais (FQMat), Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ) e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Referências

- [1] Song, J., Liu, Y., Zhang, Y., Lei, J. Mechanical properties of hydroxyapatite ceramics sintered from powders with different morphologies. *Materials Science and Engineering*, 528 (16-17), 5421–5427, 2011.
- [2] Sung, Y. Crystallization and sintering characteristics of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder. *Journal of Crystal Growth*, 262 (1-4), 467–472, 2004.
- [3] Duarte, T. S., Borges, A. P. B., Lavor, M. S. L., Filgueiras, R., Tsiomis, A. C. Oliveira, F. L., Pontes, K. C. S. Osteointegração da hidroxiapatita sintética no processo alveolar da mandíbula de cães: aspectos histológicos. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 849–853, 2006.
- [4] Takeshita, F., Iyama, S., Ayukawa, Y., Akedo, H., Suetsugu, T. Study of bone formation around dense hydroxyapatite implants using light microscopy, image processing and confocal laser scanning microscopy. *Biomaterials*, 18 (4), 317–322, 1997.
- [5] Li, B., Chen, X., Guo, B., Wang, X., Fan, H., Zhang, X. Fabrication and cellular biocompatibility of porous carbonated biphasic calcium phosphate ceramics with a nanostructure. *Acta biomaterialia*, 5 (1), 134–143, 2009
- [6] Mobasherpour, I., Salahi, E., Pazouki, M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nanocrystalline calcium hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15 (2), 105–112, 2011.
- [7] Feng, Y., Gong, J. L., Zeng, G. M., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., Niu, C. G., Deng, J. H., Yan, M. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2), 487–494, 2010.
- [8] Bailliez, S., Nzihou, A., Bèche, E. Flamant, G. Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent. *Process Safety and environmental protection*, 82 (2), 175–180, 2004.
- [9] Pham Minh, D., Sebei, H., Nzihou, A., Sharrock, P. Apatitic calcium phosphates: Synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead(II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 198, 180–190, 2012.
- [10] Islam, M., Mishra, P. C., Patel, R. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of environmental management*, 91 (9), 1883–1891, 2010.
- [11] Mourabet, M.; Rhilassi, A. El., Boujaady, El., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., Taitai, A. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society*, 1, 1-13, 2012.
- [12] Aminzare, M., Eskandari, A., Baroonian, M. H., Berenov, A., Hesabi, Z. R., Taheri, M., Sadrezaad, S. K. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. *Ceramics International*, 39 (3), 2197–2206, 2013.
- [13] Nayak, A. Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview. *International Journal of ChemTech Research*, 2 (2), 903–907, 2010.
- [14] Mavis, B., Taş, A. Dip coating of calcium hydroxyapatite on Ti₆Al₄V substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (4), 989–991, 2000.
- [15] Volkmer, T. M., Santos, L. A. Influência do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas. *Cerâmica*, 53, 429–435, 2007.
- [16] Ramesh, S., Aw, K. L., Tolouei, R., Amiriyan, M., Tan, C. Y., Hamdi, M., Purbolaksono, J., Hassan, M. A., Teng, W. D. Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods. *Ceramics International*, 39 (1), 111–119, 2013.
- [17] Azevedo, A. G. S. Avaliação das mudanças cristalográficas e morfológicas com o aumento da temperatura de sinterização de pós de hidroxiapatita. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, 10 (2), 297–307, 2012.
- [18] Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assolant, D., Thomas, P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23 (4), 1065–1072, 2002.
- [19] Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S. Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2377–2387, 2000.
- [20] Garcia, C., Carlos, P., & Gáviria, J. Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por la ruta de precipitación. *DYNA*, 73, 1-9, 2006.
- [21] Cunha, S. M., Lazar, D. R. R., Ussui, V., Lima, N.B., Bressiani, A. H. A. Síntese de hidroxiapatita por precipitação homogênea. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais; 2004 Dez; Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Brasil.