

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE HIDROXIAPATITA $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ OBTIDAS A PARTIR DO PROCESSO SOL-GEL

**LOPES, Josias Rogério<sup>1</sup>**

Faculdades Integradas Maria Imaculada – FIMI  
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP  
*josiaslopes@yahoo.com.br*

**OLIVEIRA, José Agleisson Carvalho de<sup>2</sup>**

Faculdades Integradas Maria Imaculada – FIMI  
*ze\_agleisson\_carvalho@hotmail.com*

**ESTEVEES, Alexandre de Assis<sup>3</sup>**

Faculdades Integradas Maria Imaculada – FIMI  
*alexandredeassisesteves@hotmail.com*

## RESUMO

Os fosfatos de cálcio são muito estudados atualmente e, devido às características intrínsecas destes compostos, muito empregados como biomateriais para a regeneração/reposição do tecido ósseo. A utilização dos fosfatos de cálcio como biomateriais deve-se ao fato da semelhança destes materiais com a fase mineral dos ossos e dentes. O principal material na área de biocerâmicas é a hidroxiapatita (HAP). A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio hidratado do grupo mineral das apatitas de fórmula química  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  e razão Ca/P igual a 1,67. Neste artigo o processo sol-gel

---

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais da UNICAMP. Bacharel em Química Tecnológica pela UNICAMP e Licenciado em Química pela FIMI. Especialista na Síntese de Surfactantes, Preparação e Caracterização de Micro emulsões pelo Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase da Universidade de Florença-Itália. Professor do Colégio Objetivo e Novo Anglo-Campinas e do Curso de Química da FIMI.

<sup>2</sup> Graduado em Química Industrial (2014) pelas Faculdades Integradas Maria Imaculada.

<sup>3</sup> Graduado em Química Industrial (2014) pelas Faculdades Integradas Maria Imaculada.

foi utilizado para a síntese da hidroxiapatita a partir dos reagentes: ácido fosfórico e nitrato de cálcio. A caracterização estrutural e morfológica do pó de hidroxiapatita foi efetuada pelas técnicas de difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de raios X das amostras apresentaram picos característicos da hidroxiapatita, referentes aos planos cristalinos 002, 211 e 300. O programa PowderCell<sup>®</sup> possibilitou a modelagem para o refinamento da estrutura do cristal (parâmetros cristalográficos) do pó de hidroxiapatita e tornaram-se espectros de difração de raios X experimentais e teóricos os mais próximos possíveis. A análise da morfologia por MEV mostrou que a hidroxiapatita apresenta-se na forma acicular ou esférica, com partículas muito pequenas e fortemente aglomeradas. Os cristalitos de hidroxiapatita formaram aglomerados com o tamanho entre 200-400 nm, entretanto, o tamanho médio dos cristalitos apresentou-se entre 20,2 nm para a HAp 500 e 35,6 nm para HAp 700.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita. Sol-gel. Difração de raios X de pó.

## 1 INTRODUÇÃO

A procura de novos materiais para a reconstrução de partes do corpo, a partir dos próprios tecidos do paciente, surge como uma forma inovadora para profissionais da área de química. O que antes era chamado de cirurgia reconstrutiva passou a se chamar engenharia tecidual devido ao conceito da fabricação de peças de reposição para o corpo humano em laboratório (PEREA, 2011), (TAKASHI, 2015).

A engenharia tecidual tem por objetivo superar as limitações dos tratamentos convencionais vigentes, que se baseiam na cirurgia reconstrutora ou no transplante de órgãos, tornando possível a produção de substitutos para determinados órgãos e tecidos, que apresentem tolerância imunológica, possibilitando a implantação no paciente sem risco de rejeição pelo organismo (OLIVEIRA, 2010), (LOK, 2015).

No desenvolvimento de implantes faz necessária a utilização de materiais que sejam compatíveis com as funções específicas do corpo

humano. Estes materiais podem ser classificados como biomateriais, que são substâncias de origem natural ou sintética, tolerados de forma permanente ou transitória pelos diversos tecidos constituintes do organismo dos seres vivos (OLIVEIRA, 2010).

Os biomateriais são classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em biotoleráveis, bioinertes, bioativos e bioreabsorvíveis. Os biotoleráveis são materiais moderadamente tolerados pelo tecido receptor, sendo geralmente isolados dos tecidos adjacentes através de uma camada fibrosa. Os bioinertes são tolerados pelo organismo, que estão em contato direto com o tecido receptor, promovendo a formação de uma mínima camada fibrosa. Nos materiais bioativos ocorrem ligações químicas entre a superfície do biomaterial e o tecido ósseo, fato conhecido como osteointegração. Reabsorvíveis ou bioreabsorvíveis são materiais que atuam por um determinado período junto aos tecidos biológicos, e depois são gradualmente substituídos pelo tecido receptor, solubilizado ou absorvido pelo organismo (PEREA, 2011).

A seleção dos materiais mais adequados para o desenvolvimento de implantes requer cumprir alguns critérios, cujos efeitos sobre o organismo devem ser o mínimo possível. Os fatores imprescindíveis, que devem ser estudados detalhadamente, para a utilização de um determinado material em um implante são biocompatibilidade, biodegradabilidade e biorreabsorvibilidade, taxa de degradação, tamanho de poro e morfologia da superfície (MAIA et al., 2010). Segundo Kawachi (2000), os biomateriais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros. Os materiais sintéticos utilizados para esses fins podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Aplicações, vantagens e desvantagens dos polímeros, metais, compósitos, cerâmicas e vidros utilizados como biomateriais.

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros Polietileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA Silicona	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial; oftalmologia.

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Metais e ligas Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto-cromo	Alta força de tensão, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, haste); implantes dentários
Cerâmicas e vidros Alumina Zircônia Carbono Fosfatos de cálcio Porcelana Vidros bioativos	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais
Biomaterial Compósitos Fibra de carbono-resina termofixa Fibra de carbono-termoplástico Carbono-carbono Fosfato de cálcio-colágeno	Vantagens Boa	Desvantagens Material de fabricação incompatível	Aplicações Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelhos (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

Fonte: KAWACHI, 2000

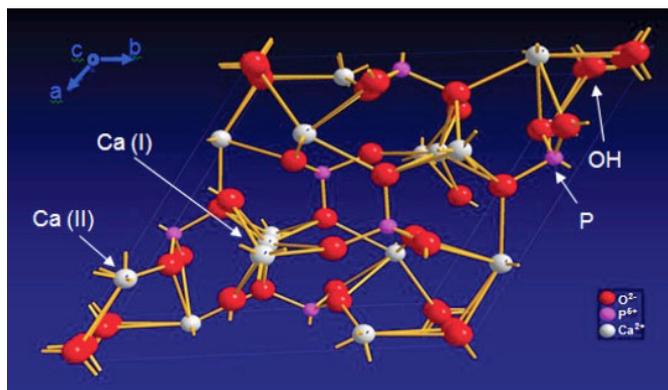
Dentre os diversos biomateriais existentes, as cerâmicas de fosfato de cálcio merecem lugar de destaque na área médica devido a uma série de características, tais como: ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Essas características têm como explicação a natureza química destes materiais, já que os mesmos são formados basicamente por íons cálcio e fosfato, que participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica (KAWACHI, 2000), (JUNFENG, 2014).

Os fosfatos de cálcio são materiais cerâmicos com variadas relações entre os átomos de cálcio e fósforo (Ca/P) e dentre as cerâmicas mais estudadas destacam-se as cerâmicas de apatita, uma série de minerais isomorfos. Do grego “*apatites*” = *enganadora*, justificado por uma alta dificuldade na identificação da estequiometria dos elementos formadores destes minerais. O termo geral apatita designa os minerais cristalinos com a composição

genérica de  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$  e, portanto, uma definição de estrutura e não de composição. Os elementos M, Z e X podem ser, respectivamente, cálcio, fósforo e grupos hidroxila. Formadas sob diversas condições, as apatitas ocorrem naturalmente como minerais agregados em rochas ígneas, ocorrendo também em rochas marinhas sedimentares, em rochas metamórficas e fósseis (RODRIGUES, 2008).

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita (HAp) recebe destaque na área de pesquisa por ser o principal componente na fase mineral dos ossos, com ampla utilização nas áreas médicas e odontológicas. A HAp é um fosfato de cálcio hidratado do grupo mineral das apatitas de fórmula química  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  e razão Ca/P igual a 1,67 (SANTOS, 2005). A HAp pura cristaliza-se na forma monoclinica em temperaturas até  $250^\circ C$ ; entretanto acima desta temperatura ocorre a transição de fase para a forma hexagonal com grupo espacial P 63/m. Cristais de HAp naturais exibem conformação hexagonal e possuem cela unitária com parâmetros de rede:  $a = b = 9,389 \text{ \AA}$  e  $c = 6,869 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . (BRUN-DAVANAM et al., 2013). Na figura 1 é mostrado o arranjo da estrutura da célula unitária da HAp.

**Figura 1:** Estrutura da célula unitária da HAp, mostrando os átomos formadores do mineral: cálcio (Ca), hidrogênio (H), fósforo (P) e os grupos hidroxila (OH).



Fonte: Muñoz, 2011

A célula unitária da HAp hexagonal é formada por 10 íons de cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédricos (Ca1) e seis no sítio II, 6 átomos de fósforo, 24 átomos de oxigênio e 2 íons OH.

Os cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) são agrupados em 2 sítios não equivalentes, 6 íons cálcio  $\text{Ca}^{2+}$  [Ca (II)] e 4 íons no sítio  $\text{Ca}^{2+}$  [Ca (I)]. Existem 6 átomos de fósforo e o grupo OH ocupando 1 sítio. Na estrutura da HAp existem ainda 3 sítios que são ocupados por 24 átomos de oxigênio. A fórmula estrutural da HAp, em termos da célula unitária hexagonal e as posições dos átomos nos sítios da estrutura, pode ser escrita da seguinte maneira:  $\text{Ca(I)}_4 \text{Ca(II)}_6 [\text{PO(I)O(II)O(III)}_2]_6 (\text{OH})_2$  (PEIXOTO, 2011).

A HAp é o constituinte mineral natural encontrado no osso e representa de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A HAp sintética apresenta propriedades de osteointegração e biocompatibilidade, que aumenta o interesse na produção deste material e o torna um potencial substituto do osso em próteses e implantes. Estas propriedades e a alta capacidade de absorver e/ou adsorver moléculas confere à HAp a possibilidade de atuar como um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos (COSTA et al., 2009).

Além da similaridade com o tecido ósseo e sua bioatividade, a HAp apresenta osteocondutividade, que é a capacidade de formar ligações químicas com os ossos, aumentando a velocidade de formação de um novo osso ao redor do implante e, com isso, acelera a cicatrização e diminui o tempo de tratamento. Ao contrário de outros fosfatos, a HAp não se fragmenta em condições fisiológicas, é termodinamicamente estável em pH fisiológico, participa de maneira ativa em ligações ósseas e caracteriza-se por não apresentar toxicidade local ou sistêmica. Estas propriedades possibilitam a utilização da HAp na recuperação óssea rápida após traumas mais complexos ou cirurgia (GALDINO, 2011).

Devido às suas propriedades biológicas, a HAp possui diversas aplicações, tais como: reparo de defeitos ósseos em aplicações ortopédicas e odontológicas, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução, reparo e substituição de paredes orbitais, recobrimentos de implantes dentários e metálicos, entre outras (NASCIMENTO, 2009), (JUNFENG, 2014).

O grande número de aplicações na área de biomateriais conduz ao desenvolvimento de muitos métodos de obtenção de HAp em pó. A técnica de precipitação é um método muito utilizado e envolve reações via úmida entre precursores de cálcio e fósforo, com controle de temperatura e do pH da solução. O precipitado (pó) é calcinado em temperaturas elevadas (400-600°C) para se obter estruturas de apatita

estequiométrica. A precipitação deve ser lenta e as soluções utilizadas na titulação muito diluídas, pois estes procedimentos garantem a estequiometria da HAp obtida e melhora a homogeneidade química (RODRIGUES, 2008).

A utilização do processo sol-gel para a síntese de HAp é um método químico via úmida, que dispensa a utilização de alto vácuo e temperaturas elevadas. Este método é utilizado para a síntese de um pó com extrema pureza, devido à possibilidade de um minucioso controle dos parâmetros do processo, favorecido por uma mistura de íons cálcio e fósforo em nível molecular, que melhora a homogeneidade física e química. O resultado do maior controle de síntese é uma HAp com uma microestrutura de granulação fina que contém uma mistura de cristais chegando à dimensão nano, o que é muito importante para melhorar a reação de contato e a estabilidade da interface osso natural/artificial (COSTA et al., 2009).

Um dos principais focos da ciência de materiais, vinculados à biotecnologia, é o desenvolvimento de novos biomateriais. Tendo em vista as ótimas características de osteointegração e biocompatibilidade que a HAp possui, bem como a vasta aplicação deste material na formação de biocompósitos, o presente trabalho teve por objetivo a síntese da HAp por meio do processo sol-gel e sua caracterização estrutural e morfológica, pelas técnicas de difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O software comercial PowderCell<sup>®</sup> foi utilizado, a partir de dados simulados de difração de raios X, para modelar a estrutura cristalina do pó da HAp pelo Método de Rietveld.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese da HAp foram utilizados o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) (Rinen Química) e o nitrato de cálcio tetrahidratado  $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  (Dinâmica Química) como reagentes e água destilada como solvente.

### 2.1 Síntese da hidroxiapatita

A síntese da HAp foi efetuada por meio do processo sol-gel, de acordo com a metodologia apresentada por Rodrigues (2008).

Em dois béqueres de vidro foi preparada, separadamente, uma solução de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  e uma solução de  $H_3PO_4$ . Para o processo gerar HAp é necessário obedecer à proporção 1,67 cálcio/fósforo (Ca/P

= 1,67). Para isso foi preparada uma solução de aproximadamente 27,07% m/m de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e uma solução de aproximadamente 8,7% m/m de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Com auxílio de um agitador magnético da marca Fساتم, modelo 752A, as soluções foram agitadas separadamente até a total homogeneização dos componentes (forte agitação durante 30 minutos).

Após a completa homogeneização as soluções foram misturadas em um béquer, onde permaneceram sob agitação por mais 30 minutos, para se obter uma mistura homogênea. Após esse período a solução foi deixada em temperatura ambiente sem agitação e aquecimento durante 12 horas para facilitar a formação do gel. Em seguida a solução foi mantida sob agitação moderada e aquecimento de  $70^\circ\text{C}$  durante 16 horas. O gel formado apresentou uma superfície lisa e pegajosa, de cor branca e com viscosidade relativamente alta.

Depois de formado o gel, o mesmo foi seco na estufa durante 12 horas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Em seguida as amostras foram calcinadas em temperaturas de 500 e  $700^\circ\text{C}$  (1 hora para cada amostra). Após a calcinação as amostras de HAp apresentaram-se na forma de um pó fino muito poroso. Esse sólido foi então triturado com um almofariz e um pistilo de ágata para a obtenção de partículas com tamanho homogêneo.

## 2.2 Difração de Raios X (DRX)

A identificação das amostras por difração de raios X foi efetuada em um difratômetro Panalytical, no qual foram empregados *set up* experimentais de tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e faixa de observação compreendida entre  $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Foi utilizado alvo de  $\text{Cu-K}\alpha$  que fornece raios X com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A análise de difração de raios X foi realizada na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

O software comercial PowderCell<sup>®</sup> foi utilizado, a partir de dados simulados de difração de raios X, para modelar a estrutura cristalina do pó da HAp pelo Método de Rietveld (CCP14, 2014).

A determinação do tamanho de cristalite foi efetuada a partir dos difratogramas das amostras HAp 500 e HAp 700 e pela equação 1 (equação de Scherrer):

$$tc = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde  $tc$  é o tamanho do cristalite;  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios X;  $\beta$  = largura do pico de difração de maior intensidade, medido à meia altura;  $\theta$  = ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

## 2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura microscópica da superfície da HAp foi avaliada por intermédio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras de HAp foram fixadas em um suporte metálico sobre uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando para a metalização um SputterCoater BAL-TEC (modelo SCD 050).

A análise microscópica foi realizada na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, em um Microscópio ZEISS (EVO-MA15), com voltagem de aceleração de 20 kV.

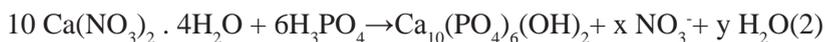
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Síntese da hidroxiapatita

De acordo com Santos et al (2005), os reagentes e solventes utilizados no processo de síntese da HAp devem seguir a regra das substâncias mais reativas, que geralmente são os alcóxidos dos respectivos cátions e ânions e devem compor a fase final inorgânica desejada. Os autores relatam que na síntese da HAp, a partir do processo sol-gel, os reagentes ácido fosfórico e o nitrato de cálcio são os mais indicados. A escolha destes reagentes está baseada no fato de serem solúveis em álcoois e água, o que minimiza os problemas de elevada volatilidade e baixa reatividade dos reagentes, em detrimento da utilização do trietilfosfato como fonte de fosfato (SANTOS et al., 2005).

A síntese da HAp por meio do processo sol-gel é baseada em reações de hidrólise seguidas da condensação dos precursores. Nas reações são produzidas partículas com dimensões coloidais (sol) que, posteriormente, promovem a formação de uma rede tridimensional (gel) (FRANCO; SILVA; BORGES, 2010). O Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O é muito importante no processo de formação do gel, pois a simples presença de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em água não é suficiente para formar um gel.

A síntese da HAp ocorreu por meio da reação entre o ácido fosfórico e o nitrato de cálcio tetra hidratado, em uma razão estequiométrica cálcio/fósforo igual a 1,67 (equação 2).



Na literatura foi observado que para facilitar a formação do gel é necessário o envelhecimento da solução por 12 horas. Segundo Camargo

(2005) o envelhecimento é necessário, pois nesta etapa do processo ocorre a expulsão do solvente presente nos poros e a diminuição da área superficial. Este processo é de fundamental importância para evitar quebras e prejuízos às propriedades do produto final, já que a força mecânica do gel aumenta significativamente após o envelhecimento.

Depois da formação do gel é necessário que o mesmo esteja bem seco antes de ser submetido ao processo de calcinação, pois o material nesta condição pode aderir às paredes do cadinho e, por uma força de tração no momento de sua expansão, causar a ruptura do recipiente.

As temperaturas adotadas no tratamento térmico (500 e 700°C) foram utilizadas em decorrência da formação da fase HAp nestas temperaturas (RODRIGUES, 2008; SANTOS, 2005); foi também avaliado o efeito da temperatura de calcinação na microestrutura e na cristalografia do material sintetizado.

### 3.2 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é muito importante na análise de estruturas cristalinas de pós e possibilita a identificação do material. A análise se baseia na identificação das reflexões de Bragg e a comparação com um banco de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Germany), onde é possível identificar o material e determinar as possíveis fases formadas pelo mesmo.

Uma cela unitária simples da HAp consiste de 44 átomos, com 10 átomos de cálcio (Ca), 6 átomos de fosfatotetraédricos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), e 2 grupos OH muito bem organizados na estrutura atômica hexagonal (BRUNDAVANAM et al, 2013). Os parâmetros de rede da HAp, obtidos a partir de medidas de difração de raios X, são  $a = b = 9,389 \text{ \AA}$  e  $c = 6,869 \text{ \AA}$ . A celahexagonal do grupo espacial P63/m tem volume de cela de  $528,79 \text{ \AA}^3$  (TAS, 2001).

O programa PowderCell® possibilitou a modelagem para o refinamento da estrutura do cristal (parâmetros cristalográficos) do pó de HAp. Este software possibilita o ajuste gradual da estrutura cristalina e tem por objetivo tornar o cálculo comparativo entre os espectros de difração de raios X experimentais e teóricos os mais próximos possíveis. Os valores dos parâmetros de rede utilizados na simulação foram obtidos a partir de dados de difração de raios X e modelagem efetuados por BRUNDAVANAM et al (2013). Na figura 2 são mostrados os valores obtidos a partir da modelagem para o refinamento da estrutura da HAp.

**Figura 2:** Valores dos planos, as intensidades relativas e os ângulos de difração, largura à meia altura do pico de difração, obtidos para o refinamento da estrutura da cela unitária da HAp a partir do software PowderCell®

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
2	0	0	21,763	4,08037	0,11	3,39	6	0,071
1	1	1	22,860	3,88639	10,62	24,82	12	0,071
2	0	1	25,360	3,50925	32,74	48,60	12	0,071
0	0	2	25,888	3,43885	90,06	201,76	2	0,071
1	0	2	28,136	3,16898	3,75	18,36	12	0,071
2	1	0	28,924	3,08447	6,28	34,61	6	0,071
1	2	0	28,924	3,08447	0,91	13,18	6	0,071
2	1	1	31,769	2,81440	100,00	107,97	12	0,071
1	2	1	31,769	2,81440	44,72	72,20	12	0,071
1	1	2	32,200	2,77769	32,16	62,13	12	0,071
3	0	0	32,899	2,72024	37,71	97,38	6	0,071

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
2	1	3	49,498	1,83999	30,73	97,93	12	0,071
3	2	1	50,480	1,80647	15,09	70,18	12	0,071
2	3	1	50,480	1,80647	13,33	65,95	12	0,071
1	4	0	51,259	1,78082	5,93	63,28	6	0,071
4	1	0	51,259	1,78082	2,85	43,88	6	0,071
4	0	2	52,081	1,75463	11,73	64,10	12	0,071
3	0	3	52,133	1,75303	1,60	23,72	12	0,071
1	4	1	53,079	1,72397	0,42	12,42	12	0,071
4	1	1	53,079	1,72397	1,26	21,45	12	0,071
0	0	4	53,231	1,71942	18,89	204,26	2	0,071
1	0	4	54,495	1,68249	0,08	5,61	12	0,071

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
2	0	2	34,068	2,62954	12,62	41,37	12	0,071
3	0	1	35,458	2,52957	5,73	29,13	12	0,071
2	2	0	38,171	2,35580	1,29	21,21	6	0,071
1	2	2	39,203	2,29615	1,97	19,05	12	0,071
2	1	2	39,203	2,29615	0,91	12,98	12	0,071
3	1	0	39,794	2,26338	0,98	19,36	6	0,071
1	3	0	39,794	2,26338	19,96	87,30	6	0,071
2	2	1	40,440	2,22869	1,44	16,90	12	0,071
1	0	3	40,853	2,20713	2,35	21,81	12	0,071
3	1	1	41,990	2,14995	0,82	13,27	12	0,071
1	3	1	41,990	2,14995	8,32	42,30	12	0,071

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
2	3	2	55,869	1,64431	0,22	9,52	12	0,071
3	2	2	55,869	1,64431	6,13	50,20	12	0,071
2	2	3	55,918	1,64299	0,06	4,93	12	0,071
5	0	0	56,322	1,63215	1,13	30,77	6	0,071
1	1	4	56,966	1,61523	0,30	11,26	12	0,071
3	1	3	57,142	1,61067	1,20	22,81	12	0,071
1	3	3	57,142	1,61067	3,36	38,13	12	0,071
5	0	1	58,033	1,58804	4,03	42,48	12	0,071
2	0	4	58,176	1,58449	0,17	8,81	12	0,071
1	4	2	58,302	1,58136	1,09	22,18	12	0,071
4	1	2	58,302	1,58136	0,03	3,84	12	0,071

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
3	0	2	42,330	2,13345	1,57	18,56	12	0,071
1	1	3	43,883	2,06148	2,03	21,94	12	0,071
4	0	0	44,366	2,04018	3,49	41,20	6	0,071
2	0	3	45,337	1,99870	4,79	35,01	12	0,071
4	0	1	46,385	1,95594	1,86	22,39	12	0,071
2	2	2	46,700	1,94349	22,99	79,28	12	0,071
1	3	2	48,087	1,89062	13,92	63,77	12	0,071
3	1	2	48,087	1,89062	2,97	29,48	12	0,071
2	3	0	48,591	1,87220	2,96	42,07	6	0,071
3	2	0	48,591	1,87220	0,46	16,66	6	0,071
1	2	3	49,498	1,83999	13,24	64,27	12	0,071

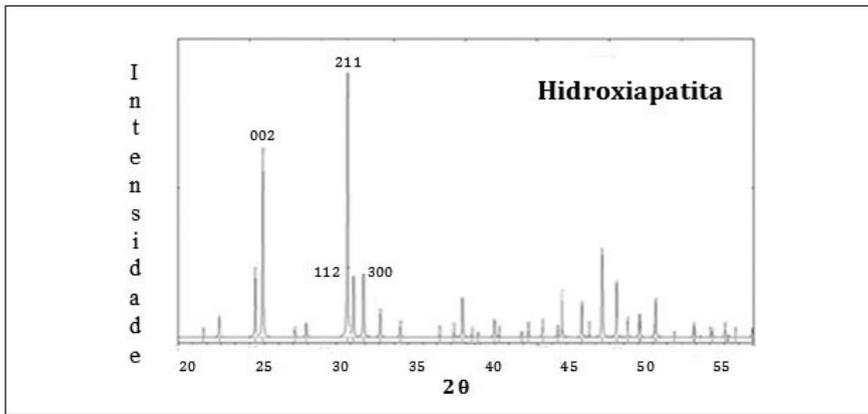
  

H	K	L	2θ / deg	d / Å	I / rel	F(HKL)	MU	FWHM
1	1	4	56,966	1,61523	0,30	11,26	12	0,071
3	1	3	57,142	1,61067	1,20	22,81	12	0,071
1	3	3	57,142	1,61067	3,36	38,13	12	0,071
5	0	1	58,033	1,58804	4,03	42,48	12	0,071
2	0	4	58,176	1,58449	0,17	8,81	12	0,071
1	4	2	58,302	1,58136	1,09	22,18	12	0,071
4	1	2	58,302	1,58136	0,03	3,84	12	0,071
3	3	0	58,743	1,57053	0,34	17,73	6	0,071
2	4	0	59,930	1,54223	0,16	63,31	6	0,071
4	2	0	59,930	1,54223	0,35	18,46	6	0,071

Fonte: Autor, 2014.

A partir dos valores dos ângulos e das intensidades de difração foi construído o gráfico mostrado na figura 3. Este gráfico de difração teórico possibilita a comparação com os espectros de difração experimentais obtidos para os pós de HAp.

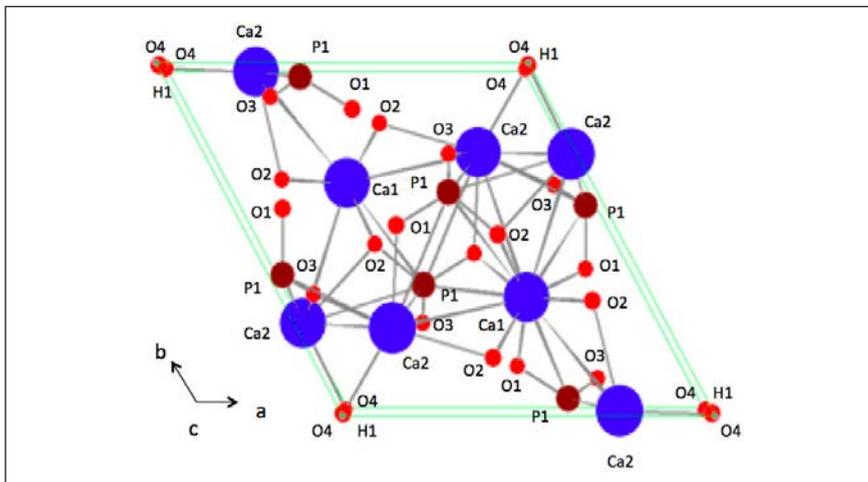
**Figura 3:** Espectro de difração de raios X gerado na modelagem utilizando o software PowderCell®



Fonte: Autor, 2014

A modelagem utilizando a técnica de refinamento possibilitou também a construção de um modelo 3D do cristal de HAp, mostrado na figura 4, onde pode ser observado o arranjo dos átomos na unidade de cela do material.

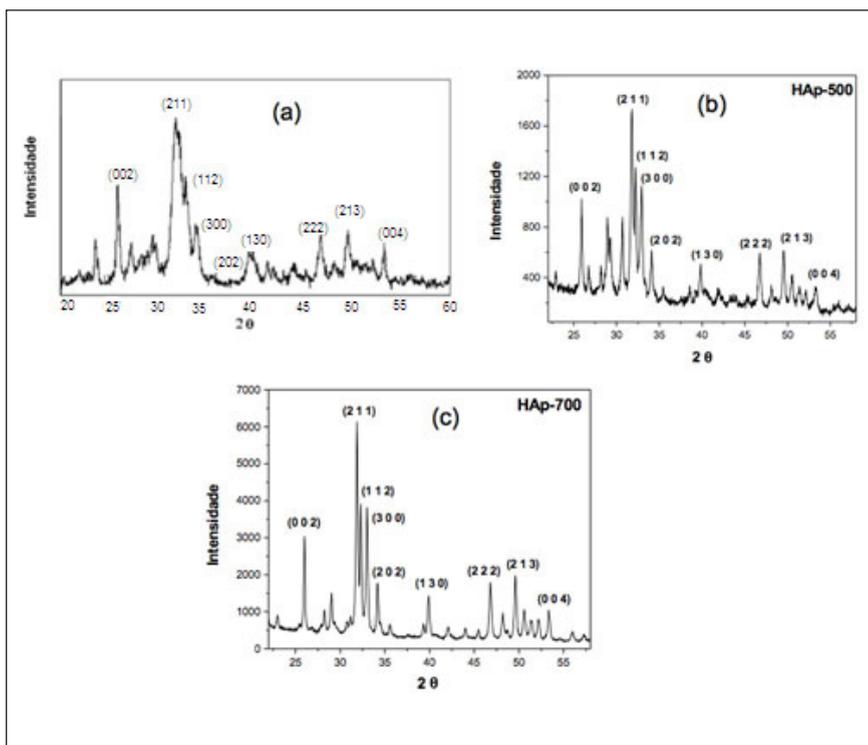
**Figura 4:** Espectro de difração de raios X gerado na modelagem utilizando o software PowderCell®



Fonte: Autor, 2014

A figura 5 mostra os espectros de difração obtidos por difração de raios X para a HAp comercial e para as amostras sintetizadas neste trabalho.

**Figura 5:** Espectros de difração de raios X: (a) HAp comercial (BRUNDAVANAM et al., 2013); (b) HAp 500 sintetizada em  $T = 500^\circ C$ , (c) HAp 700 sintetizada em  $T = 700^\circ C$



Fonte: Autor, 2014

Os difratogramas de raios X das amostras HAp 500 e HAp 700 apresentaram picos nas posições esperadas, isto é, nas duas amostras houve a formação de uma típica estrutura de HAp hexagonal. Os picos característicos, referentes aos planos cristalinos 002, 211 e 300 da HAp são observados nos ângulos de difração  $2\theta$  de  $25,9^\circ$ ,  $31,8^\circ$  e  $33^\circ$ , para as amostras HAp 500 e HAp 700. A HAp 700 apresenta uma maior cristalinidade que a HAp 500, com picos mais finos e definidos, conforme pode ser observado nos espectros de difração de raios X da figura 5.

A equação de Scherrer é uma das maneiras mais utilizadas no cálculo do tamanho de partícula por meio de dados de difração de raios X. Este método leva em consideração o fato do alargamento do pico de difração ser provocado pelo tamanho do cristalito. Os valores dos tamanhos dos cristalitos das amostras HAp 500 e HAp 700 são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Tamanho do cristalito da HAp em função da temperatura de calcinação

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho do cristalito (nm)
HAp 500	500	20,2
HAp 700	700	35,6

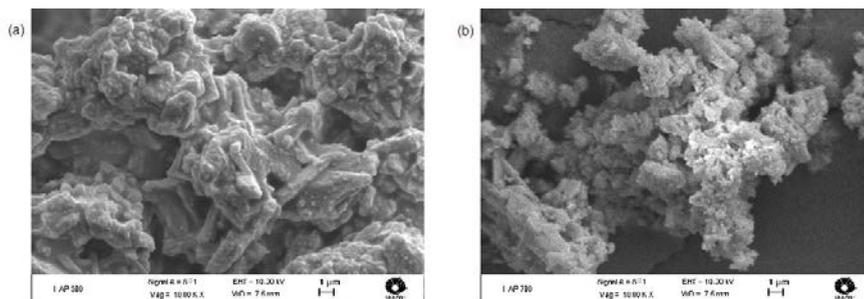
O aumento da temperatura de calcinação resulta em um aumento do tamanho do cristalito, como foi observado também por Franco e colaboradores (2010). Os cálculos de tamanho foram processados considerando que todas as partículas eram esféricas ( $K = 0,89$ ) e se encontram na faixa de valores de tamanho de cristalito descrito por Dai e colaboradores (2007), que obtiveram tamanhos no intervalo de 5 a 50 nm para fibras de HAp produzidas por eletrofiliação, utilizando nitrato de cálcio e trietilfosfito como precursores.

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na verificação da morfologia e da superfície das amostras. Na figura 6 são mostradas as imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura. Segundo Gomes e colaboradores (2007), a morfologia da HAp pode apresentar-se na forma acicular ou esferóide. Com base nas imagens obtidas é possível visualizar a existência de partículas na forma de esferóides, com dimensões muito pequenas e fortemente aglomeradas. Gomes e colaboradores (2007) relatam que os cristalitos de HAp possuem tendência de formar aglomerados com o tamanho global variando entre 200 e 400 nm. O tamanho médio dos cristalitos apresenta-se na faixa de 15 a 50 nm; estes valores são concordantes com as medidas de difração de raios X e os valores de tamanho de cristalito (tc) calculados utilizando-se a equação 2.

A figura 6 (b) apresenta a amostra calcinada a 700°C, onde podem ser observadas partículas dispersas e com tamanhos relativamente irregulares. Também é possível verificar irregularidades na superfície dos cristalitos maiores, evidenciando a existência de uma nanoestrutura, o que mostra que mesmo sendo um material particulado sua estrutura apresenta uma forma porosa.

**Figura 6:** Microscopia eletrônica de varredura realizada no microscópio ZEISS (EVO-MA 15), (a) amostra calcinada a 500°C e (b) amostra calcinada a 700°C, com aumento de 10.000x



**Fonte:** Autor, 2014

Rodrigues (2008) relata que os poros são gerados ainda na formação do pó, durante a síntese, podendo também receber o nome de partículas nanoporosas devido ao material ser nanoestruturado. Segundo Santos e colaboradores (2005), a formação e existência dos poros é benéfica para que uma cerâmica seja utilizada como biomaterial, pois isto permite a circulação do fluido fisiológico.

## 4 CONCLUSÃO

A hidroxiapatita foi sintetizada por meio do processo sol-gel, utilizando-se na síntese os reagentes ácido fosfórico e o nitrato de cálcio tetra hidratado. As amostras de HAp sintetizadas foram tratadas termicamente (500 e 700°C).

Os difratogramas de raios X das amostras HAp 500 e HAp 700 apresentaram picos característicos da hidroxiapatita. Os planos cristalinos 002, 211 e 300 da hidroxiapatita são observados nos ângulos de difração  $2\theta$  de 25,9°, 31,8° e 33°, para as amostras HAp 500 e HAp 700. O programa PowderCell® possibilitou a modelagem para o refinamento da estrutura do cristal (parâmetros cristalográficos) do pó de HAp e tornar os espectros de difração de raios X experimentais e teóricos os mais próximos possíveis.

A análise da morfologia por MEV mostrou que a HAp apresenta-se na forma acicular ou esferóide, com partículas muito pequenas e fortemente aglomeradas. Os cristalites de HAp formaram aglomerados com o tamanho

entre 200-400 nm, entretanto, o tamanho médio das cristalites estavam entre 15-50 nm, concordantes com os valores calculados por meio da equação de Scherrer (HAp 500-tamanho de cristalite  $t_c = 20,2$  nm; HAp 700-tamanho de cristalite  $t_c = 35,6$  nm).

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOK, K. et al. Hydroxyapatite-titanium bulk composites for bone tissue engineering applications. **Journal of Biomedical Materials Research (Part A)**, v. 103, nº 2, p. 791- 806, 2015.

BRUNDAVANAM, R. K. et al. Modelling the Crystal Structure of a 30 nm Sized Particle based Hydroxyapatite Powder Synthesised under the Influence of Ultrasound Irradiation from X-ray powder Diffraction Data. **American Journal of Materials Science**, v. 3, nº 4, p. 84-90, 2013.

CAMARGO, P. H. C. **Síntese, caracterização e aplicações de alcóxidos heteronucleares de Fe/V/Ti como precursores de fonte única para o processo sol-gel**. 2005. Dissertação de Mestrado de curso Pós-graduação da Faculdade de Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CCP14. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/structuredrawing/>>. Acesso em 20 out. 2014.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29-38, 2009.

DAI, X; SHIVKUMAR, S. Electrospinning of PVA-calcium phosphate sol precursors for the production of fibrous hydroxyapatite. **Journal of the American Ceramic Society**, ano 90, p. 1412–1419, 2007.

FRANCO, P. Q; SILVA, J. C; BORGES, J. P. Produção de fibras de hidroxiapatite por eletrospinning. **Ciência e tecnologia dos materiais**, v. 22, nº 1 / 2, p. 57-64, 2010.

GALDINO, A. G. S. **Produção e Caracterização de Arcabouços Porosos de compostos Hidroxiapatita-Titânia (HA-TiO<sub>2</sub>) para Uso em Engenharia Tecidual Óssea**. 2011. Tese de Doutorado Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GOMES, J. F. P. et al. Otimização da reação de síntese de hidroxiapatite por precipitação aquosa. **Ciência e tecnologia dos materiais**, v. 19, nº 3 / 4, p. 75-82, 2007.

JUNFENG, H, XUN, W. Hydroxyapatite nanocrystals: colloidal chemistry, assembly and their biological applications. **Inorganic Chemistry Frontiers**, vol. 1, p. 215-225, 2014.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n° 4, p. 518-522, fev. 2000.

MAIA, M. et al. Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão da literatura. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**, v. 25, n.3, p. 566-562, 2010.

MUÑOZ, E. M.V. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. **Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges**, México, p. 75-98, 2011.

NASCIMENTO, W. J. **Preparação e Caracterização Físico-Mecânica Microestrutural e Térmica de Compósitos à Base de Nióbio e Hidroxiapatita**. 2009. Dissertação de Mestrado Faculdade de Física – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

OLIVEIRA, L. S. A. F. et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, ano 9, n° 1, p. 37-44, mai. 2010.

PEIXOTO, J. A. **Desenvolvimento de Biomateriais Micro e Nanoestruturados Baseados em Compostos da Família dos Compostos de Cálcio Para Aplicações em Regeneração Óssea e Reconstituição Dentária**. 2011. Dissertação de Mestrado de Curso Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2011.

PEREA, G. N. R. **Eletrofição de nanocompósito de Poli(L-ácido láctico) com hidroxiapatita para regeneração óssea**. 2011. Dissertação do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.

RODRIGUES, L. R. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestrutura para a fabricação de compósitos**. 2008. Dissertação de Mestrado de Curso Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, São Paulo, v. 30, n° 3, p. 29-35, 2005.

TAS, A. C. X-ray diffraction data for flux-grown calcium hydroxyapatite whiskers. **Powder Diffraction**, v. 16, n° 2, p. 102-106, 2001.

TAKASHI, I. et al. Formation of Hydroxyapatite Skeletal Materials from Hydrogel Matrices via Artificial Biomineralization. **Journal of Physical Chemistry B**, v.119, nº 28, p. 8793-8799, 2015.