

Avaliação estrutural e morfológica da hidroxiapatita sintetizada por Pechini**Structural and morphological evaluation of hydroxyapatite synthesized by Pechini**

DOI:10.34117/bjdv6n9-576

Recebimento dos originais:08/08/2020

Aceitação para publicação:24/09/2020

Geysivana Késsya Garcia Carvalho

Mestre

Universidade Federal do Piauí

Endereço:Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail:geysivanacarvalho@hotmail.com

Ycaro Breno Alves de Almeida

Graduando em Engenharia de Materiais

Universidade Federal do Piauí

Endereço:Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail:ycarobreno26@gmail.com

Ketelly Estefane da Silva Alves

Graduando em Engenharia de Materiais

Universidade Federal do Piauí

Endereço:Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail:ketelly.estefane@acad.ifma.edu.br

José Rosa de Souza Farias

Graduando em Engenharia de Materiais

Universidade Federal do Piauí

Endereço:Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail:josefarias2100@gmail.com

Veruska do Nascimento Simões

Mestre

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço:Av. Senador Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova, 59077000, Natal, RN, Brasil.

E-mail:veruskasimoes@hotmail.com

Aluska do Nascimento Simões Braga

Pós-Doutorado

Universidade Federal do Piauí

Endereço:Av. Universitária, s/n, Ininga, 64.049-550, Teresina, PI, Brasil

E-mail:Aluskasimoes@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar a hidroxiapatita (Hap) via Pechini e avaliar a influência de diferentes razões ácido cítrico/cátions metálicos (AC/CM) nas características dos pós obtidos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectrometria no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A relação AC/CM de 4:1 favoreceu a formação da cerâmica com maior percentual de HAp, com alta cristalinidade, apresentando uma morfologia constituída por aglomerados.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Síntese, Método Pechini

ABSTRACT

This work aimed to synthesize hydroxyapatite (Hap) via Pechini and to evaluate the influence of different citric acid/metallic acids (AC/CM) ratios on the characteristics of the powders obtained. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectrometry and scanning electron microscopy. The 4:1 AC/CM ratio favored the formation of ceramics with a higher percentage of HAp, with high crystallinity, presenting a morphology consisting of agglomerates.

Keywords: Hydroxyapatite, Synthesis, Pechini Method

1 INTRODUÇÃO

Os fosfatos de cálcio (CaP) representam o principal componente inorgânico presente nos organismos humanos, pois constituem a maioria da matriz inorgânica dos ossos e dentes. (Gelli et al., 2019). Os CaP sintéticos na forma de apatita de carbonato são materiais altamente biocompatíveis, dotados de uma excelente bioatividade e biodegradabilidade adaptável que os distinguem dos outros biominerais (Khalifehzadeh e Arami, 2020). Devido à sua similaridade química e estrutural ao componente mineral do tecido ósseo; são utilizados há muitos anos em odontologia, substituição de articulações e tratamento de traumas ortopédicos (Nouri-Felekori et al., 2020).

Entre os CaPs, se destaca a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp). A hidroxiapatita é o principal componente inorgânico dos ossos e dentes humanos, que atrai considerável atenção nos campos biomédicos devido à sua excelente biocompatibilidade, osteocondutividade, biodegradabilidade e bioatividade (Tang et al., 2020). Trata-se do fosfato de cálcio mais estável em fluidos e condições úmidas, em condições neutras a alcalinas (Kaviya et al., 2020). Graças à sua superior biocompatibilidade e excelentes características de bioatividade, a HAp é conhecida por ter sido usada em muitos campos da medicina clínica como uma solução projetada para auxiliar na correção de problemas de regeneração em tecidos moles e ósseos (Khonina et al., 2020), melhorando o crescimento ósseo e estabelecendo ligações químicas com o tecido ósseo sem causar toxicidade local ou sistêmica, inflamação ou resposta a um corpo estranho (Senra et al., 2020).

Assim, uma diversidade de rotas laboratoriais foi desenvolvida com a finalidade de obter a HAp sintética, entre as quais se destaca as abordagens sol-gel. Em um processo sol-gel, um material sólido é formado a partir de uma solução, passando por um intermediário de gel onde estão presentes uma fase sólida e uma líquida e os reagentes são misturados no nível molecular, o que leva a produtos mais homogêneos (Giordano e Antonietti, 2011). Assim, esta técnica produz tamanhos menores de cristalitos, aumentando a área de superfície para possível adsorção, com a capacidade de ajustar finamente a estequiometria do titanato obtido (Mastoroudes et al., 2020).

O método Pechini é um processo sol-gel com gel polimérico orgânico (Kakihana, 1996), bastante atrativo entretanto pouco discutido na literatura para síntese de hidroxiapatita (Peña e Regi, 2003; Omori et al., 2014). Por conta disso, várias incógnitas são geradas quanto a influência das variáveis de processo em sua produção, dentre as quais se pode citar: a influência da relação entre o ácido cítrico/cátions metálicos (AC/CM). Por se tratar de um processo sol-gel que é altamente sensível às condições, é necessário um bom controle dos parâmetros de síntese, para levar à otimização do processo a longo prazo (Mandic e Kurajica, 2015). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a avaliação estrutural e morfológica da hidroxiapatita obtida via Pechini, avaliando as variações AC/CM em 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a produção dos pós de HAp foram: água destilada, ácido cítrico monohidratado, nitrato de cálcio, fosfato de amônio dibásico e etilenoglicol.

Para a síntese de nano HAp pelo método Pechini, foi adicionado 100ml de água destilada em um becker, que foi colocado em uma placa de aquecimento com agitação constante com a temperatura mantida por volta do 70°C, controlada com o auxílio de um termômetro. O ácido cítrico foi adicionado na solução de forma fracionada, logo após foram adicionados os precursores, nitrato de cálcio e fosfato de amônio. A relação entre o ácido cítrico /cátion metálico variou em 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Após a total dissolução dos precursores, o etileno glicol foi colocado na solução. A razão entre o ácido cítrico e o etileno glicol foi de 60/40. Após a disposição do etileno glicol a temperatura foi aumentada e mantida entre 100 a 120°C para a realização das reações de poliesterificação e consequente formação do gel. Foi realizado uma pirólise no gel a 400°C/1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para a eliminação de matéria orgânica. O material obtido foi desaglomerado, e logo em seguida passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinado na temperatura de 1000°C, durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para obtenção da

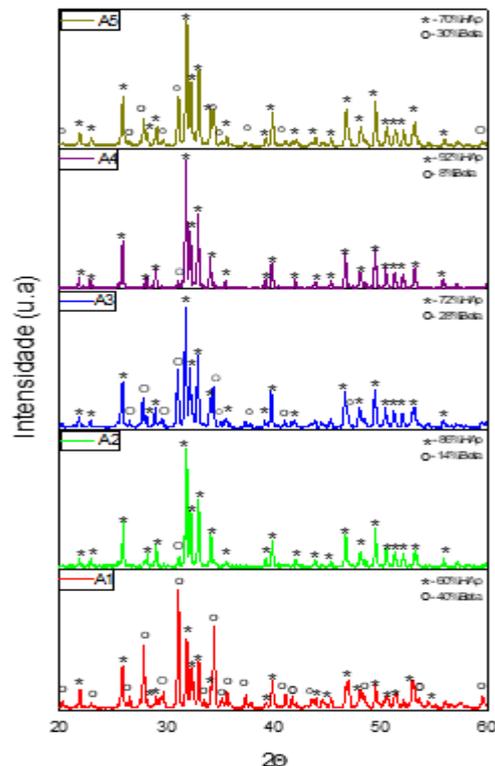
fase desejada. As amostras obtidas foram nomeadas de A1, A2, A3, A4 e A5, quando a proporção AC/CM foi de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, respectivamente.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), para identificação das fases formadas, quantificação das fases, cristalinidade e tamanho de cristalito. O equipamento utilizado para essa análise foi o difratômetro de raios X modelo XRD-6000 da Shimadzu com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre e varredura de 20 a 60°. A quantificação das fases foi realizada por meio do programa HighScore Plus. O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Foi realizada espectroscopia no infravermelho (FTIR) nas amostras, utilizando um espectrômetro BunKer modelo TENSOR 27 em um intervalo de 400 a 4.000 cm^{-1} , utilizando uma pastilha contendo o pó das amostras e KBr de grau espectroscópico na proporção de 0,3 mg de pó para 300 mg de KBr. Os aspectos morfológicos das amostras obtidas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, modelo SSX-550.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios X das amostras A1, A2, A3, A4 e A5, obtidas com razões AC/CM de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras A1, A2, A3, A4 e A5.



Através do difratograma observasse a formação de uma cerâmica bifásica, com picos característicos das fases hidroxiapatita e beta fosfato tricálcico (β -TCP), para todas as amostras. A fase referente a hidroxiapatita foi identificada através da ficha padrão JCPDF (9 – 432) e a fase β -TCP por meio da ficha padrão JCPDF (9 – 169). Nota-se que, de maneira geral, com o aumento da variação da razão molar AC/CM ocorre um crescimento de certos picos de hidroxiapatita como por exemplo o $31,8^\circ$; em detrimento da redução de alguns picos de beta, como os picos $27,8^\circ$ e $31,0^\circ$, mostrando um aumento da fase Hap em detrimento de uma diminuição da fase beta. Isso se deve, possivelmente, ao teor crescente de ácido cítrico dentro da solução, pois o mesmo possui em sua composição três grupos carboxila $-\text{COOH}$, que em solução se tornam íons citratos devido à perda de um próton, além de uma hidroxila $-\text{OH}$ central, tais grupos agem como agente quelante, sequestrando íons metálicos da solução e formando um complexo. Logo, a presença de mais ácido cítrico, e conseqüentemente, mais grupos carboxílicos estiveram disponíveis para quelar os cátions metálicos e levaram à maior uniformidade dos elementos metálicos no éster (Zhao, et al. 2006). A fase secundária ocorre, segundo Peña e Regi (2003), devido à evaporação da água durante a síntese, que leva a um aumento na viscosidade, e contribui para o aprisionamento dos ânions PO_4^{3-} na rede da molécula de polímero ocorrendo à segregação.

A Tabela 1 apresenta a quantificação das fases e a Tabela 2 apresenta a cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras A1, A2, A3, A4 e A5, sintetizadas nas razões AC/CM de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, respectivamente.

Tabela 1 – Quantificação das fases das amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

QUANTIFICAÇÃO DAS FASES (%)		
AMOSTRA	FASE HIDROXIAPATITA	FASE BETA
A1	40	60
A2	86	14
A3	72	28
A4	92	8
A5	70	30

Por meio da Tabela 1, notasse que a tendência de crescimento ocorre de maneira não linear, havendo uma queda na proporção 3:1, crescendo novamente na proporção 4:1 e novamente decaindo na 5:1. Isso pode ter ocorrido devido a pequenas variações nas condições da síntese, como tempo de dissolução dos reagentes e distribuição de calor em dado formato da placa para calcinação. Assim, essas variações nas condições de síntese influenciaram mais fortemente a cinética de

cristalização da hidroxiapatita, neste caso, do que a relação AC/CM. Outros autores que estudaram a síntese de outros materiais por Pechini, e analisaram o teor de AC/CM, também observaram uma maior influência dos parâmetros da síntese na formação das fases (Araujo, 2018; Araujo, 2017).

Tabela 2 – Tamanho de cristalitos e grau de cristalinidade das amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

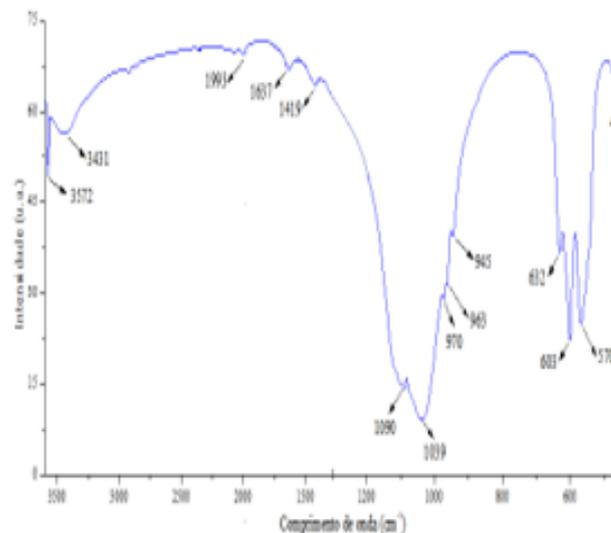
AMOSTRA	TAMANHO DOS CRISTALITOS (nm)	GRAU DE CRISTALINIDADE (%)
A1	41,2	92,8
A2	61,0	91,7
A3	49,0	93,9
A4	59,6	97,0
A5	39,5	95,1

A Tabela 2 mostra que elevados valores de cristalinidade ocorreram para todas amostras. Os tamanhos dos cristalitos variaram de 39,5 a 61,0 nm, evidenciando o caráter nanométrico das amostras. Observa-se, também, que os mesmos não variaram de tamanho de maneira ordenada, de acordo com o aumento de ácido cítrico na solução.

De acordo com os resultados dos difratogramas de raios X, a amostra A4 com proporção AC/CM de 4:1, foi a que resultou na maior percentagem de Hap e com maior cristalinidade. Desta forma, apenas essa amostra deu prosseguimento as demais caracterizações.

A Figura 2 exibe os espectros de infravermelho da amostra A4, que foi sintetizada na proporção de 4:1 de ácido cítrico/cátions metálicos.

Figura 5: Espectros de infravermelho da amostra A4



A partir da análise FT-IR, percebe-se a existência de três grupos principais de composição da amostra: OH⁻ e PO₄³⁻, CO₃²⁻ e HPO₃⁴⁻.

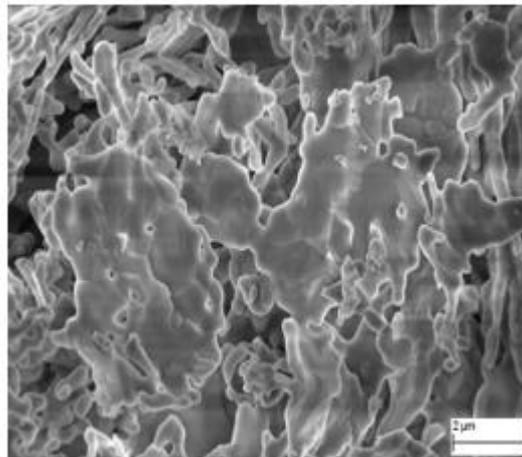
As bandas que provam a presença da HAp são 632, 3.431 e 3.572 cm⁻¹ corresponde ao alongamento da vibração do grupo da hidroxila (OH⁻), indicando a existência de moléculas de água fisicamente absorvidas (Phatai, et al., 2018). No entanto, essa banda não pode ser vista na fase de β-TCP, pois sua estrutura química não possui o grupo OH⁻ (Ebrahimi, et al., 2017). As bandas características para o grupo do fosfato (PO₄³⁻) da fase β-TCP apareceram em 942 e 971 cm⁻¹ (v1) (Ebrahimi, et al., 2017). As bandas do grupo PO₄³⁻ da fase HAp ocorrem em 601 (v4), 475 e 570 cm⁻¹ (v2), 1.043, 1.089 e 1.419 cm⁻¹ (v3) e 962 cm⁻¹ (v1) (Rameshbabu, et al., 2007; Omori, et al., 2014).

A banda 1.993 cm⁻¹ (v3) pertence ao grupo dos carbonatos (CO₃²⁻) sendo atribuída a posição de fosfato substituída por CO₃²⁻ da rede de HAp (Herliansyah. et al., 2009; Basam, et al., 2017). A banda em 1.637 cm⁻¹ corresponde à água absorvida, ocorrendo devido à vibração de alongamento da água livre (Piazza, et al., 2020).

A análise de FTIR confirma que a amostra A4 apresenta os grupos funcionais das fases HAp e β-TCP, corroborando com os resultados dos padrões de DRX.

A Figura 3 exibe a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra A4. A micrografia ilustrada na Figura 3 apresenta sua respectiva imagem ampliada em 8.00K X.

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A4 na magnitude de 8.00KX.



Por meio da microscopia percebe-se a forte tendência em aglomerar das partículas, que formam agregados de formato irregular. Apresenta ainda certa porosidade, que é característico do método de síntese que utiliza muita matéria orgânica, resultando em tal porosidade quando esta é eliminada na etapa de sinterização.

4 CONCLUSÃO

O método Pechini foi eficiente para a produção de nanopartículas de hidroxiapatita. A relação ácido cítrico/cátions metálicos (AC/CM) influenciou na formação das fases, onde para todas as proporções de ácido cítrico/cátions metálicos estudadas foi obtida uma cerâmica bifásica composta por HAp e α -TCP, porém com porcentagem de fases diferentes. A relação 4:1 de AC/CM foi o parâmetro com melhores resultados, obtendo uma cerâmica com elevada cristalinidade (97%) e com menor percentual de segunda fase (8%). A espectrometria no infravermelho confirmou a presença dos grupos funcionais das fases HAp e β -TCP. A amostra obtida apresentou alta reatividade, formando uma estrutura porosa e com agregados.

REFERÊNCIAS

- Araujo, D. S; Diniz, V. C. S; Torquato, R. A. et al. Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. *Matéria (Rio J.)*, 23(1), Rio de Janeiro, 2018
- Araujo, D. S; Diniz, V. C. S; Dantas, J. et al. Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini. *Cerâmica*, 63(367), São Paulo, 2017
- Basam A.E. B-A; Salvado, I. M. M; Ferreira, J. M. F. et al. Novel route for rapid sol-gel synthesis of hydroxyapatite, avoiding ageing and using fast drying with a 50-fold to 200-fold reduction in process time, *Materials Science and Engineering: C*, 70, 796-804, 2017.
- Ebrahimi, M; Botelho, M. G; Dorozhkin, S. V. et al. Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. *Materials Science and Engineering: C*, 71, 1293-1312, 2017.
- Gelli, R; Ridi, F; Baglioni, P. The importance of being amorphous: calcium and magnesium phosphates in the human body. *Advances in Colloid and Interface Science*, 269, 219-235, 2019.
- Giordano, C; Antonietti, M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry. *Nano Today*, 6(4), 366-380, 2011.
- Herliansyah, M. K; Hamdi, M; Ide-Ektessabi, A. et al. The influence of sintering temperature on the properties of compacted bovine hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 29, 1674-1680, 2009.
- Kakihana, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6, 7 – 55, 1996.
- Kaviya, M; Ramakrishnan, P; Mohamed, S. B. et al. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite/graphene oxide composite materials for medical implant coating applications. *Materials Today: Proceedings*, Available online 27 March 2020
- Khalifehzadeh, R; Arami, H. Biodegradable calcium phosphate nanoparticles for cancer therapy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 279, 102157, 2020
- Khonina, T. G; Chupakhin, O. N; Shur, V. Ya. et al. Silicon-hydroxyapatite-glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 189, 110851, 2020
- Mandic, V; Kurajica, S. The influence of solvents on sol-gel derived calcium aluminate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38, 306-313, 2015.
- Mastoroudes, B. C; Markgraaff, J; Wagener, J. B. et al. Synthesis of cesium, sodium and nitrogen derived titanates using the Pechini sol-gel method. *Chemical Physics*, 537, 110816, 2020.
- Nouri-Felekori, M; Khakbiz, M; Nezafati, N. et al. Characterization and multiscale modeling of novel calcium phosphate composites containing hydroxyapatite whiskers and gelatin microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 832, 154938, 2020.

Omori, Y; Okada, M; Takeda, S. et al. Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions. *Materials Science and Engineering: C*, 42, 562-568, 2014.

Peña, J. Regi, M. Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(10), 1687–1696, 2003.

Phatai, P; Futralan, C. M; Utara, S. et al. Structural characterization of cerium-doped hydroxyapatite nanoparticles synthesized by an ultrasonic-assisted sol-gel technique. *Results in Physics*, 10, 956-963, 2018.

Piazza, R. D; Pelizaro, T. A. G; Chanfrau, J. E. R. et al. Calcium phosphates nanoparticles: The effect of freeze-drying on particle size reduction. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122004, 2020.

Rameshbabu, N. Antibacterial nanosized silver substituted hydroxyapatite: Synthesis and characterization. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80A (3), 2007.

Senra, M. R; Lima, R. B; Souza, D. H. S. et al. Thermal characterization of hydroxyapatite or carbonated hydroxyapatite hybrid composites with distinguished collagens for bone graft. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7190-7200, 2020

Tang, M. Synthesizing surface modified hydroxyapatite embedded in three-dimensional graphene oxide networks for drug loading. *Materials Letters*, 265, 127426, 2020

Zhao, J-P; Quan, M-H; Zhang, L. Preparation of potassium lithium niobate powders with low Li content via the Pechini method. *Ceramics International*, 32(72006), 843-846, 2006.