

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície**



**FOSFATO DE CÁLCIO PURO E DOPADO COM COBRE:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
ADSORVENTES**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Autor: Edson Cavalcanti da Silva Filho**  
**Orientadora: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca**

Junho/2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície**

**FOSFATO DE CÁLCIO PURO E DOPADO COM COBRE:  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
ADSORVENTES**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendido pelo aluno **EDSON CAVALCANTI DA SILVA FILHO** e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Junho/2005

“Sentir apesar das desilusões;  
Caminhar apesar dos obstáculos;  
Lutar apesar das barreiras;  
Acreditar acima de tudo;

Não há fracasso, exceto quando se deixa de tentar”

(Autor desconhecido)

A **Deus**, pela criação do universo, da vida, da  
Química...

...aos meus pais **Edson** e **Socorro**, por tudo que eles tem me proporcionado durante toda a vida.

As minhas irmãs **Edla** e **Edmária** e aos meus sobrinhos **Serginho** e **Samara** a quem tanto amo.

**Agradecimentos**

Aos meus pais, irmãs e amigos por todo apoio, incentivo e pelo estímulo em todos os momentos.

A Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca por sua orientação desde a iniciação científica (realizada na UEPB), pela confiança e oportunidade a mim prestada, permitindo a realização deste e de outros trabalhos. Agradeço ainda pela amizade formada nestes quatro anos de convivência, pelo apoio em todos os momentos, seja com sugestões ou com palavras.

A CAPES pelo apoio financeiro, através da concessão da bolsa;

Aos professores do LCCQS, Dra. Luiza Nobuko Hirota Arakaki, Dr. José Geraldo de Paiva Espínola e Dr. Severino Francisco de Oliveira por toda colaboração, apoio e incentivo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos professores do Departamento de Química com os quais tive oportunidade de cursar disciplinas, entre eles Maria Gardênnia, Regiane Cássia, Conceição, Antônio Gouveia, Regis Botelho, Marta Maria e José Geraldo.

Aos colegas do laboratório, que fazem ou fizeram parte da equipe durante o desenvolvimento deste: Albaneide, Kaline, Ana Paula, Oberto, Ricardo, Cássio, Michele Sales, Ricardo Sérgio, Angélica, Kelly, Shirley, Cláudia, Vera, Ramon, Michele Menezes, Franklin, Valdir, Samara, André, Amália, Gregório, Alessandra, Edilene, Victor Hugo e Evandro.

Aos colegas Ana Paula, Kaline, Oberto, Ramon, e a Profa. Dra. Luiza, pelas discussões e pelas parcerias em alguns trabalhos.

Ao Instituto de Química da Unicamp, na pessoa do Prof. Dr. Cláudio Airoidi, que disponibilizou o seu laboratório durante todo o tempo necessário durante a minha estada naquela instituição e pelo aceite como orientador do Doutorado naquela instituição.

A Vanusa da S. Roiz, que fez o possível e o impossível por mim e por minhas amostras, durante e após a minha passagem por Campinas.

A toda equipe técnica do Instituto de Química da Unicamp, que analisaram as minhas amostras com o respeito que um aluno daquela instituição tem: Helena (EDX), Raquel (DRX), Fabiana (TG), Sônia (RMN), Vanessa (CHN e Área superficial), Daniel (MEV) e Neusa (LATEMAT).

Ao Prof. Rubén Garcia da Universidade de Oviedo - Espanha pela contribuição e discussão sobre os DRX.

Ao técnico do laboratório de Química Geral da UFPB, Souza, por toda ajuda durante o estágio à docência.

Aos grandes amigos que fiz durante este tempo: Cássio, Ana Paula, Kaline, Albaneide, Márcio, Glauciene, Alessandra, Edilene, Osmundo, Pablo, Marcelo, Socorro, Urijatan, Sueny, Samara e Soraya.

A Profa. Rochane Villarim de Almeida do Departamento de Química da UEPB, por toda a colaboração para a conclusão da graduação.

Ao amigo e Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela amizade e parceria em trabalhos na área de educação em Química.

Ao grande amigo Augusto Bezerra Cavalcanti Neto por toda ajuda e contribuição prestada a mim e a toda a minha família;

De um modo geral, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado.

## RESUMO

**Título:** FOSFATO DE CÁLCIO PURO E DOPADO COM COBRE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ADSORVENTES

**Autor:** Edson Cavalcanti da Silva Filho

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia da Fonseca

**Palavras chave:** fosfato de cálcio, fosfato de cobre, troca iônica, hidroxiapatita, monetita.

Este trabalho descreve sobre a síntese de fosfatos de cálcio puro e dopado com cobre, onde um estudo sistemático das condições experimentais foi desenvolvido utilizando moléculas direcionadoras como o brometo de hexadeciltrimetilamônio. O fosfato de cálcio sob a forma de hidroxiapatita foi utilizado como trocador iônico para cobre (II) em solução aquosa. Os dados de isotermas de adsorção foram obtidos pelo método em batelada onde fatores experimentais como concentração do adsorbato, tempo de reação e pH do meio foram investigados. Os dados de adsorção foram, posteriormente, ajustados a equação modificada de Langmuir. Os fosfatos obtidos e os materiais derivados da troca iônica com cobre foram caracterizados por diversas técnicas como análise química, difração de Raios-X, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho, RMN do estado sólido de  $P^{31}$ , área superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização dos materiais pelas diversas técnicas mostraram que a obtenção dos fosfatos de cálcio na razão molar Ca/P 1,0 pode resultar na formação de duas fases, conforme o uso ou não de moléculas direcionadoras: monetita e hidroxiapatita deficiente em cálcio. O uso de direcionador se mostrou, portanto, como um método eficiente na obtenção de monetita de alta cristalinidade. A síntese dos fosfatos de cálcio dopado com cobre sugeriu a formação de uma nova fase lamelar de alta cristalinidade, porém de baixa estabilidade química frente a variações bruscas de pH. A capacidade máxima de cobre adsorvida foi de  $1,20 \text{ mmol g}^{-1}$  sendo o processo interativo associado à troca catiônica de íons cálcio do sólido por cobre em solução. O tempo de equilíbrio desse processo foi de 10 horas e mais efetivo em pH alcalino. Esses dados de troca iônica não se ajustaram ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir. Os sólidos resultantes mantiveram a mesma estrutura da matriz precursora cujos resultados foram confirmados por difração de Raios-X.

## ABSTRACT

**Title:** PURE CALCIUM PHOSPHATE AND DOPED COPPER: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORBENTS PROPERTIES

**Author:** Edson Cavalcanti da Silva Filho

**Supervisor:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Gardênnia da Fonseca

**Key words:** calcium phosphate, copper phosphate, ionic exchange, hydroxiapatite, monetite.

This work describes about the synthesis of pure calcium phosphate and doped copper phosphate, where a systematic study involving experimental conditions was developed using templates such as hexadecyltrimethylammonium bromide Calcium phosphate as hydroxiapatite was used for copper (II) ionic exchange in aqueous solution. Adsorption isotherms were obtained by using batch method where experimental parameters such as adsorbate concentration, time reaction and pH were investigated. The data were adjusted the modified equation of Langmuir. The obtained phosphates and the materials derived of ionic exchange were characterized by chemical analysis, ray-X diffraction, thermogravimetry, infrared spectroscopy,  $P^{31}$  NMR, superficial area and scanning electronic microscopy (SEM). The characterization of materials using the set of techniques showed that the obtention of phosphates with initial Ca/P molar ratio of 1,0 can result in formation of two different phases: monetite or calcium deficient hydroxiapatite with or without templates, respectively. Therefore, the use of a template was an efficient method for obtention of monetite with high crystallinity. The synthesis of copper doped calcium phosphate suggested the formation of a new lamellar phase with high crystallinity, however without high stability in considerable pH changes. The maximum capacity of copper adsorption was 1,20 mmol g<sup>-1</sup> associated to cationic exchange of calcium ions in solid by copper in solution. The equilibrium time was 10 h and more effective under alkaline pH. The copper adsorption data were not adjusted to Langmuir model. The resulted solids maintained the same structure of precursor matrix as indicated the XRD data.

# ÍNDICE

1.0	INTRODUÇÃO.....	02
1.1	Revisão da Literatura .....	04
1.1.1	Biocerâmicas e Biomateriais .....	04
1.1.2	Fosfatos de Cálcio.....	09
1.1.2.1	Cimentos de Fosfato de Cálcio.....	14
1.1.2.2	Fosfato de Cálcio Anidro, Monetita.....	18
1.1.2.2.1	Estrutura.....	20
1.1.2.2.2	Propriedades Termodinâmicas.....	22
1.1.2.2.3	Métodos de Obtenção.....	22
1.1.2.2.4	Solubilidade.....	23
1.1.2.2.5	Aplicações.....	28
1.1.3	Os Fosfatos Mistos.....	30
1.1.4	Troca Iônica.....	31
1.1.4.1	Troca Iônica em fosfatos de cálcio.....	33
2.0	OBJETIVOS.....	37
3.0	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1	Reagentes.....	39

3.2 Síntese do fosfato de cálcio puro.....	39
3.3 Síntese do fosfato de cálcio modificado com cobre.....	41
3.4 Caracterizações.....	43
3.4.1 Difração de Raios-X.....	43
3.4.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	44
3.4.3 Análise Térmica.....	44
3.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido.....	44
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
3.4.6 Área Superficial.....	45
3.5 Troca Iônica no Fosfato de Cálcio.....	45
3.5.1 Influência do tempo.....	46
3.5.2 Influência do pH.....	47
3.5.3 Influência da Concentração.....	47
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio puro e com surfactante orgânico.....	49
4.1.1 Difração de Raios-X.....	49
4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo <sup>31</sup> P no estado sólido .....	53
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
4.1.4 Área Superficial.....	57
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4.2 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio dopado com cobre.....	61
4.2.1 Difração de Raios-X.....	62
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	64
4.2.3 Termogravimetria.....	66

4.2.4	Microscopia	Eletrônica	de	
Varredura.....				71
4.2.5			Área	
Superficial.....				75
4.3	Troca iônica com cobre.....			76
4.3.1		Influência	do	
Tempo.....				77
4.3.2		Influência	do	
pH.....				78
4.3.3		Influência	da	
Concentração.....				79
4.3.4	Caracterização	do	Fosfato	após a troca
iônica.....				81
4.3.4.1		Difração	de	Raios-
X.....				81
4.3.4.2		Espectroscopia	na	região
Infravermelho.....				83
4.3.4.3		Microscopia	Eletrônica	de
Varredura.....				84
4.3.4.4		Mapeamento	do	
Cobre.....				85

<b>5.0</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>88</b>
------------	--	-----------

<b>6.0</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>
------------	--	-----------

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ciclo do fosfato de cálcio Marinho e Terrestre.....	13
Figura 1.2 – Macrofotografia do mineral monetita.....	19
Figura 1.3 – Microfotografia da Monetita sintetizada hidrotermicamente.....	19
Figura 1.4 – Cadeias duplas de íons de cálcio (II) e íons fosfatos que formam a base da estrutura do DCPA.....	20
Figura 1.5 – Projeção da estrutura de fases da monetita em baixas (P1) e altas (P1) fases de temperatura, para a estrutura do plano normal de <i>b</i> dos dados do tetraedro mostrado para PO <sub>4</sub> e ligação de H.....	21
Figura 1.6 – Diagrama de solubilidade para o sistema ternário Ca(OH) <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O a 37° C. (a) isotermas de solubilidade mostrando log[Ca] e pH das soluções em	

equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando log[P] e pH das soluções.....	25
Figura 1.7 – Diagrama de solubilidade para o sistema quaternário $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ a 37° C e concentração do HCl de 0,1 mol/L. (a) isotermas de solubilidade mostrando log[Ca] e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando log[P] e pH das soluções.....	27
Figura 1.8 – Diagrama de solubilidade para o sistema quaternário $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ a 37° C e a concentração de NaOH de 0,1 mol/L. (a) isotermas de solubilidade mostrando log[Ca] e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando log[P] e pH das soluções.....	28
Figura 3.1 – Representação da rota de obtenção utilizada para a síntese do fosfato de cálcio puro.....	40
Figura 3.2 – Macrofotografia do sistema utilizado para síntese do fosfato de cálcio puro.....	41
Figura 3.3 - Representação da rota de obtenção utilizada para as sínteses dos fosfatos de cálcio modificado com cobre.....	42
Figura 3.4 – Macrofotografia do sistema utilizado para as sínteses dos fosfatos de cálcio modificado com cobre.....	43
Figura 3.5 – Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.....	45
Figura 4.1 – Difratoograma do fosfato de cálcio sem adição do surfactante – hidroxiapatita .....	50
Figura 4.2 – Difratoograma do fosfato de cálcio com adição do surfactante – monetita.....	51
Figura 4.3 – Difratoograma de Raios-X do fosfato de cálcio após a retirada do surfactante com calcinação.....	52
Figura 4.4 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ para o fosfato de cálcio sem o surfactante.....	53
Figura 4.5 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ para o fosfato de cálcio com o surfactante.....	54
Figura 4.6 – Espectro na região do Infravermelho para o fosfato de cálcio sem a adição do surfactante orgânico.....	56
Figura 4.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o fosfato sintetizado sem a adição do surfactante orgânico. A barra representa 1 $\mu\text{m}$ .....	58

Figura 4.8 – Micrografia do fosfato de cálcio sintetizado sem a adição do surfactante orgânico, apresentando as medidas do tamanho das partículas. A barra representa 0,5 µm .....	59
Figura 4.9 – Micrografias das partículas do fosfato de cálcio com adição do surfactante. A barra representa 10 µm. ....	60
Figura 4.10 – Macrofotografia dos fosfatos de cálcio dopados com cobre (a) fosfato puro; e a dopagem de cobre com os terços: (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%; (e) 30%; (f) 40% e (g) 50%.....	61
Figura 4.11 – Difratoformas de Raio-X do fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g) .....	63
Figura 4.12 – Esquema sugerido para os dois planos da estrutura do fosfato de cálcio dopado com cobre.....	64
Figura 4.13 – Espectros na região do infravermelho para o fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g) .....	65
Figura 4.14 - Espectros na região do infravermelho para o fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g).....	66
Figura 4.15 – Curva termogravimétrica e sua derivada do $\text{Ca}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{HPO}_4$ .....	68
Figura 4.16 – Curva termogravimétrica e sua derivada do $\text{Ca}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{HPO}_4$ .....	68
Figura 4.17 – Curva termogravimétrica e sua derivada do $\text{Ca}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{HPO}_4$ .....	69
Figura 4.18 – Curva termogravimétrica e sua derivada do $\text{Ca}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{HPO}_4$ .....	69
Figura 4.19 – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre1.....	72
Figura 4.20 – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre2.....	73
Figura 4.21 – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre4.....	74
Figura 4.22 – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre6.....	75
Figura 4.23 - Classificação das isotermas segundo Gilles.....	77
Figura 4.24 - Influência do tempo na troca iônica de cobre em fosfato de cálcio a 298 K e 1 atm. ....	78
Figura 4.25 - Influência do pH na troca iônica de cobre em fosfato de cálcio a 298 K e 1 atm. ....	79
Figura 4.26 - Influência da concentração na troca iônica de cobre em fosfato de cálcio a 298 K e 1 atm. ....	80
Figura 4.27 – Difratoforma de Raios-X do fosfato de cálcio antes (a) e após a troca iônica: (b) 0,039 mmol g <sup>-1</sup> ; (c) 0,10 mmol g <sup>-1</sup> ; (d) 0,21 mmol g <sup>-1</sup> ; (e) 0,28 mmol g <sup>-1</sup> ; (f)	

0,36 mmol g <sup>-1</sup> ; (g) 0,46 mmol g <sup>-1</sup> ; (h) 0,60 mmol g <sup>-1</sup> ; (i) 0,68 mmol g <sup>-1</sup> ; (j) 1,04 mmol g <sup>-1</sup> e (k) 1,20 mmol g <sup>-1</sup> .....	82
Figura 4.28 – Espectros na região do Infravermelho do fosfato de cálcio puro (a) e troca com cobre (b) 0,21 mmol g <sup>-1</sup> ; (c) 0,60 mmol g <sup>-1</sup> e (d) 1,20 mmol g <sup>-1</sup> .....	83
Figura 4.29 – Micrografias do fosfato de cálcio puro(a) e trocado com cobre (b) 1,20 mmol g <sup>-1</sup> .....	84
Figura 4.30 – Espectro de EDS do fosfato de cálcio trocado com cobre, 1,20 mmol g <sup>-1</sup> .....	85
Figura 4.31 – Mapeamento do cobre no fosfato de cálcio após a troca iônica, 1,20 mmol g <sup>-1</sup> .....	86

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Aplicações clínicas dos biomateriais.....	06
Tabela 1.2 – Fosfatos de Cálcio não-apatíticos e sua formas abreviadas.....	10
Tabela 1.3 – Apatitas e suas formas abreviadas.....	11
Tabela 1.4 - Fosfatos de cálcio possíveis de serem preparados em temperatura ambiente ou corpórea.....	16
Tabela 1.5 – Compostos utilizados em composições de cimentos.....	17
Tabela 1.6 – Dados termodinâmicos padrões e constante de solubilidade padrão à 298,15 K.....	22
Tabela 1.7 – Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam.....	32
Tabela 1.8 – Capacidade de troca iônica (mmol g <sup>-1</sup> ) de alguns materiais derivados dos fosfatos de cálcio.....	35
Tabela 4.1 - Bandas de absorção na região do infravermelho do fosfato de cálcio..	57
Tabela 4.2 -Valores de área superficial para os fosfato dopados com cobre.....	76



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.0 INTRODUÇÃO

Os materiais inorgânicos possuem importantes e numerosas aplicações na tecnologia moderna, de acordo com a sua composição, estrutura e propriedades físico-químicas. Dentre esses materiais podemos destacar os fosfatos, pois são de fácil obtenção e apresentam propriedades únicas. Os fosfatos são encontrados em grande quantidade na natureza, tanto na forma de minerais como em biomateriais, sendo uma excelente fonte de materiais inorgânicos em função de algumas características pouco comuns como por exemplo<sup>1</sup>:

- (i) existem na forma de monômeros, oligômeros e polímeros de cadeia abertas ou fechadas;
- (ii) formam uma grande variedade de géis, de sólidos cristalinos, e de sólidos vítreos resistentes à cristalização;
- (iii) são constituintes de organismos vivos, sendo desprovidos de toxicidade intrínseca;

- (iv) seu descarte pode ser feito no próprio solo, exceto no caso quando possuem metais pesados em sua composição, e
- (v) são de fácil reciclagem devido à sua utilização como fertilizantes.

Os fosfatos possuem aplicações em diversas áreas, e seus principais usos comerciais e industriais (em termos mundiais) são os seguintes<sup>2-4</sup>:

85% para fertilizantes, tais como superfosfatos, e fosfato de amônio;

5% adicionados a detergentes (“cargas”, principalmente tripolifosfato de sódio em detergentes em pó, e pirofosfato de sódio em preparados líquidos);

3% usados na indústria de alimentos para dar gosto ácido a refrigerantes (pH = 2), a certas cervejas, e como emulsionante em queijos industrializados, leite em pó, molhos, entre outros;

2,5% no tratamento de metais: (a) para protegê-los da corrosão, mergulhando o metal quente em ácido fosfórico, ou aquecendo o ácido a 363-368 K; (b) na limpeza de metais, isto é na remoção de cascas e óxidos da superfície de ferro e aço mergulhando-os em um banho ácido, e (c) polimento de imersão de peças de alumínio;

1% para usos industriais como o tratamento de águas duras (Calgon e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) e remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de gases, principalmente na indústria de petróleo ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ );

1% na fabricação de sulfetos de fósforo (para a indústria de fósforos de segurança);

1% encontra emprego na fabricação de compostos organofosforados: plastificante (fosfato de triarila), inseticidas (fosfato de trietila) e aditivos para a gasolina (fosfato de tritoluila);

1% é empregado em produtos farmacêuticos, como em dentifrícios ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  em pastas fluoretadas), e em certos fermentos químicos ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , que é ligeiramente ácido, misturado com o  $\text{NaHCO}_3$ ), e 0,5% em tecidos e em prova de fogo (fosfato de amônio ou “fosfato de uréia”,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Dentre os fosfatos a família do fosfato de cálcio é bastante conhecido em virtude da importância biológica desses materiais. Um destaque especial tem sido dado às cerâmicas de fosfato de cálcio denominadas de biocerâmicas por apresentarem ausência de toxicidade local e sistêmica, ausência de respostas a corpo estranho ou inflamações, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro.

Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar Ca/P. Os fosfatos de cálcio possuem razão molar que podem variar de 0,5 a 2,0, sendo sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons de cálcio e fosfato sob condições alcalinas ou ácidas<sup>5</sup>. Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita com razão Ca/P 1,67, é o principal componente presente na fase mineral dos ossos, e sem dúvida a mais estudada<sup>6-8</sup>. Por outro lado, o grande número de composições derivadas do fosfato de cálcio faz desses materiais um grupo de grande interesse, não apenas em aplicações biológicas, mas em outros campos quando utilizados em compósitos ou ainda quando servem como hospedeiros para processos de intercalação originando um número imensurável de novos materiais para aplicações como trocadores iônicos, catálise heterogênea, eletroquímica, entre outras.

## **1.1 REVISÃO DA LITERATURA**

Dada a importância dos biomateriais e nesse grupo as biocerâmicas e devido à relação desses materiais com os fosfatos de cálcio, optamos por definir previamente esses dois materiais e classifica-los, no sentido de facilitar o entendimento da revisão que se segue. Na seqüência da revisão separa-se um tópico sobre os fosfatos de cálcio e nele um tópico sobre a monetita, objeto de nosso estudo.

Em outro tópico destacamos os fosfatos de cálcio mistos, descritos na literatura, destacando o cobre, por tratar-se do metal utilizado neste trabalho.

Na abordagem destacamos várias aplicações sendo separada a troca iônica por estar envolvida diretamente com o trabalho desenvolvido aqui.

### **1.1.1 BIOCERÂMICAS E BIOMATERIAIS**

Os biomateriais e as biocerâmicas começaram a surgir a partir do aumento da expectativa da vida do homem, como consequência dos avanços da medicina, da maior preocupação com a alimentação e do conforto gerado pela assim denominada “geração moderna”, tem resultados no aumento da população de idosos e, conseqüentemente, das doenças relacionadas à velhice. Dentre os diversos males que afetam a estrutura óssea, a osteoporose e a perda de massa óssea têm sido intensamente estudados devido a seus efeitos devastadores na qualidade de vida das pessoas. Os problemas de estrutura óssea não são apenas "doença de velhos", eles também atingem indivíduos jovens em sua fase mais produtiva, em decorrência de acidentes, notadamente os automobilísticos e os de trabalho<sup>9</sup>.

Os materiais utilizados na substituição de ossos enquadram-se em uma classe denominadas de biomateriais<sup>10,11</sup> e devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade<sup>11,12</sup>. Os materiais sintéticos utilizados podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicas ou vidros.

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos, sobretudo naqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982, como<sup>13</sup>:

*“Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintéticas ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo”.*

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. Por exemplo, para dispositivos que fiquem em contato com o sangue, esses materiais são<sup>14</sup>:

- componentes de dispositivos extracorpóreos que removem e retornam sangue do corpo;
- dispositivos que são inseridos em um vaso sanguíneo;
- dispositivos que ficam permanentemente implantados.

Em geral, biomateriais utilizados na reposição dos chamados tecidos moles são muito diferentes daqueles utilizados na substituição de tecidos duros (ossos e dentes). Para os tecidos duros, dependendo do esforço mecânico a que são

submetidos, alguns materiais podem ser mais apropriados que outros, devido a sua maior resistência. A Tabela 1.1 relaciona algumas aplicações de biomateriais sintéticos.

**Tabela 1.1 – Aplicações clínicas dos biomateriais** <sup>15,16</sup>

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros Polietileno PTFE Poliéster 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
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 moles, alta densidade	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários.
Cerâmicas e vidros Alumina Zircônia Carbono	Boa biocompatibilidade, resistência a corrosão, inércia,	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta	Ossos, juntas, dentes, válvulas tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais.

Fosfatos de cálcio Pocelana Vidros bioativos	alta resistência a compressão	densidade.	
Compósitos Fibras de carbono-resina termofixa Fibras de carbono - termoplástico Carbono-Carbono Fosfato de Cálcio-colágeno	Boa biocompatibilidade inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão.	Material de fabricação incompatível	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em<sup>17</sup>:

**Biotoleráveis**, materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada induzida por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formado, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

**Bioinerte**, materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínimo, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, o que faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

**Bioativos**, materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osseointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

**Absorvíveis**, materiais que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função do tempo de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcio (TCP) e o ácido polilático.

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman<sup>18</sup> relatou o uso de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável.

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )<sup>19</sup>, que se apresenta como bioinerte. Este material, devido a sua biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com frequência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou parte deles são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o íliaco e a substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis.

Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente<sup>20-22</sup>. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização,

como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno e quitosana<sup>23,24</sup>.

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em diversos grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes e bioativas<sup>16, 25</sup>. De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986<sup>11</sup>, o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, tendo sido definido por June e Wilson<sup>11,26</sup> como sendo um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material.

### 1.1.2 FOSFATOS DE CÁLCIO

Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico  $H_3PO_4$ , e assim podem formar compostos que contém os íons  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  ou  $PO_4^{3-}$ . Aqueles com íons  $H_2PO_4^-$  são formados apenas em condições ácidas e não são normalmente encontrados em sistemas biológicos. No entanto, ambos os íons  $HPO_4^{2-}$  ou  $PO_4^{3-}$  ocorrem em minerais dos ossos e dentes, além de várias calcificações patológicas. Alguns fosfatos são hidratados, e aqueles que pertencem ao fosfato de cálcio apatítico contém íons  $OH^-$ , onde o nome apatítico provém do grego “apatites”, que significa enganadora, justificando assim as dificuldades envolvidas na sua identificação devido à sua falta de estequiometria. Exemplos dos vários ortofosfatos de cálcio são apresentados nas Tabelas 1.2 e 1.3 com o seu respectivo sistema de abreviação internacional<sup>27</sup>.

Os fosfatos de cálcio têm sido bastante empregados como biocerâmica por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência a resposta de

corpos estranhos ou inflamações, 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. Uma forma conveniente de classificar os vários fosfatos de cálcio é através de sua razão molar Ca/P. Os fosfatos de cálcio possuem razão molar que varia de 0,5 a 2,0 e podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons de cálcio e fosfato sob condições alcalinas ou ácidas<sup>5</sup>. Geralmente são sólidos brancos ou amarelo, a menos que estejam dopados com íons coloridos. Estes são pouco solúveis em água ou até mesmo insolúveis, porém são solúveis em ácidos.

As sínteses dos fosfatos de cálcio tem sido relatadas por vários métodos, envolvendo: precipitações em soluções aquosas<sup>5,28</sup>, reações no estado sólido<sup>29,30</sup>, métodos hidrotérmicos<sup>31,32</sup>, processo sol-gel<sup>33,34</sup>, e, mais recentemente, microemulsão<sup>35</sup>, métodos solvotérmicos<sup>36</sup> e pirólise em chama<sup>37</sup>.

Os fosfatos de cálcio de relevância biológica são: fosfato de cálcio amorfo, brushita, monetita, fosfato de octacálcio, fosfato tricálcio, pirofosfato de cálcio e hidroxiapatita.

**Tabela 1.2 – Fosfatos de Cálcio não-apatíticos e sua formas abreviadas<sup>27</sup>**

ABREVIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
CaP	Alguns Ortofosfatos de Cálcio
MCPM	Fosfato de Monocálcio monohidratado, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
MCPA	Fosfato de Monocálcio anidro, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
OCP	Fosfato octacálcio, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
DCPD	Fosfato de dicálcio dihidratado, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Não usado como abreviação para o mineral brushita)
DCPA	Fosfato de dicálcio anidro, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ , (Não usado como abreviação para o mineral monetita)
TetCP	Fosfato tetracálcio, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
$\beta$ -TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , sem íons estruturais $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{Mg}^{2+}$
$\beta$ -TCa,MgP	$\beta\text{-(Ca,Mg)}_3(\text{PO}_4)_2$ , sem íons estruturais $\text{HPO}_4^{2-}$

Mg Whitlockita	$\beta$ -TCP precipita com íons estruturais $\text{HPO}_4^{2-}$ e $\text{Mg}^{2+}$
ACP	Fosfato de cálcio amorfo
ACa,Mg,CO <sub>3</sub> P	Como o ACP, mas contendo íons $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{CO}_3^{2-}$ (e $\text{HCO}_3^-$ )

De forma genérica, os fosfatos de cálcio degradam, com uma velocidade dada pela seguinte ordem:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>38</sup>. A reabsorção do material que representa esta degradação é causada pela dissolução, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local do meio fisiológico, pela desintegração física em partículas menores e, ainda, por fatores biológicos, como a fagocitose, a presença de leucócitos e de mediadores químicos que causam a redução do pH local. A velocidade de reabsorção pode crescer com o aumento da área superficial ( $A_{\text{pó}} > A_{\text{sólido poroso}} > A_{\text{sólido denso}}$ ), com o decréscimo da cristalinidade e, no caso da hidroxiapatita, pela substituição de  $\text{CO}_3^{2-}$  nos sítios do fosfato e por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  nos sítios do cálcio<sup>10</sup>.

Entre os materiais que apresentam velocidade de reabsorção apreciável um dos mais estudados é o fosfato tricálcio<sup>39-41</sup>, com razão Ca/P igual a 1,5. Este material é biodegradável e biocompatível, sendo parcialmente reabsorvido entre 6 e 15 semana após o implante, dependendo de sua porosidade<sup>42</sup>.

**Tabela 1.3** – Apatitas e suas formas abreviadas<sup>27</sup>

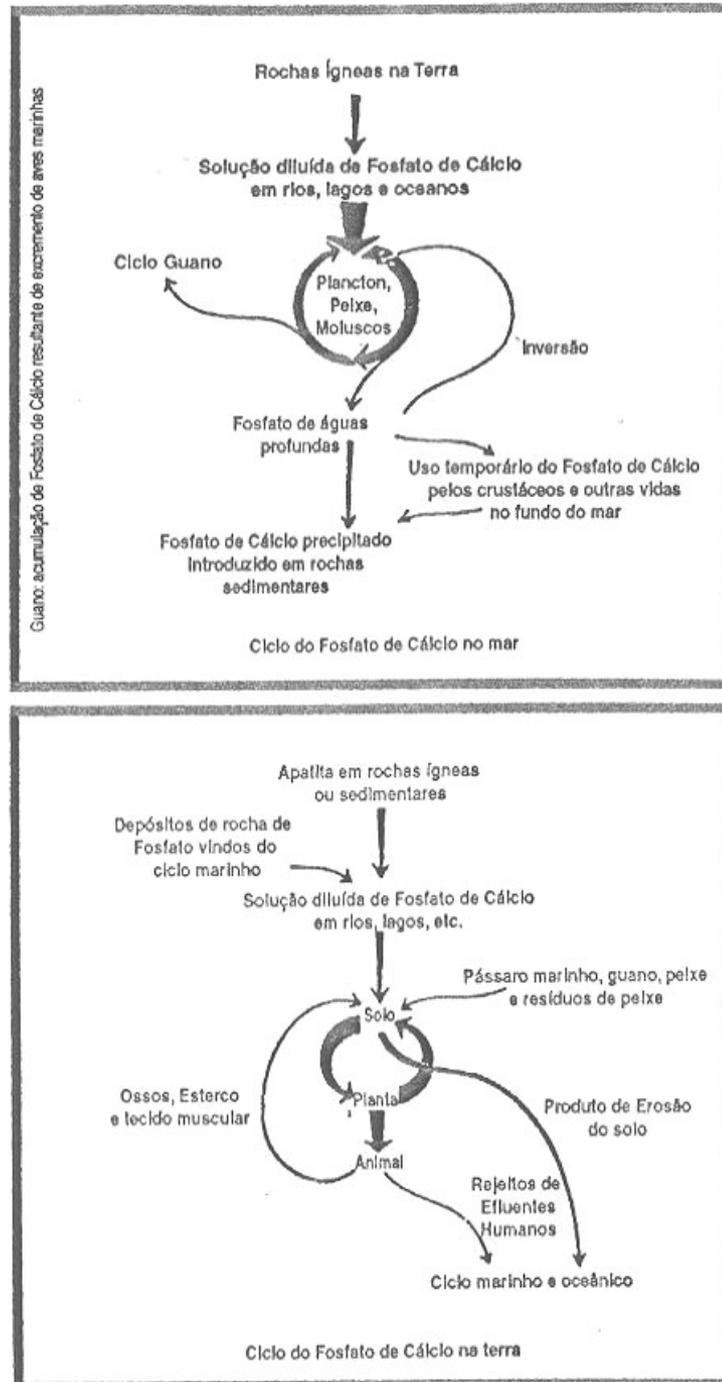
ABREVIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
OHAp	Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
s-OHAp	OHAp estequiométrico, onde a composição química corresponde a ideal $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
ns-OHAp	Hidroxiapatita não-estequiométrica ( $\text{CO}_3$ -livre). Indica que a análise química mostra (ou mostraria) uma parte de s-OHAp. Isto pode envolver íons de rede $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ ou $\text{H}_2\text{O}$ e/ou pode ser substituído por $2\text{OH}^-$ com $\text{O}^{2-}$
Ca-def OHAp	Fosfato de Cálcio apatítico deficiente em cálcio ( $\text{CO}_3$ -livre) com razão molar Ca/P entre 1,66-1,5 ou menos. São incluídas combinações que poderiam conter intercamadas de OCP.
CaCl <sub>2</sub> -def ClAp	Esta apatita afasta-se da ideal ClAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ , com uma

	razão molar entre o cálcio e cloro 1:2. Igualmente para FAp.
BCaP	Fosfato apatítico básico precipitado com uma composição incerta que pode incluir íons $\text{CO}_3^{2-}$ ou $\text{HCO}_3^-$ .
A- $\text{CO}_3\text{Ap}$	Carboapatita tipo A, idealmente $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ , onde os íons $\text{CO}_3^{2-}$ , ocupam os sítios da hidroxila.
B- $\text{CO}_3\text{Ap}$	Carboapatita tipo B, onde os íons $\text{CO}_3^{2-}$ ocupam os sítios do $\text{PO}_4^{3-}$ .
AB- $\text{CO}_3\text{Ap}$	Carboapatita do tipo AB, na qual acontecem as substituições anteriores.
$\text{CO}_3\text{Ap}$	Qualquer carboapatita contém.

A hidroxiapatita ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a da fluorapatita (com o  $\text{OH}^-$  ocupando os sítios do  $\text{F}^-$ )<sup>43</sup>. Esses minerais ocorrem como constituintes de várias rochas ígneas e metamórficas, especialmente dos calcários cristalinos<sup>27</sup>.

Os calcários de baixa cristalinidade e composição variável, os denominados rochas de fosfato ou fosforitos, ocorrem em vários depósitos. Essas rochas de fosfato são uma das maiores fontes do mundo de fornecimento de fósforo para indústrias químicas e de fertilizantes.

A Figura 1.1 ilustra a ubiquidade da apatita através do ciclo do fosfato de cálcio na biosfera. O fosfato de cálcio na rocha ígnea e sedimentar é exclusivamente apatítico<sup>44</sup>.



**Figura 1.1 - Ciclo do fosfato de cálcio Marinho e Terrestre<sup>45</sup>**

### 1.1.2.1 CIMENTOS DE FOSFATO DE CÁLCIO

O termo “cimento de fosfato de cálcio” foi introduzido por Gruninger e colaboradores<sup>46</sup>. Segundo eles, um cimento desse tipo pode ser preparado misturando-se um sal de fosfato de cálcio com água ou com uma solução aquosa para que se forme uma pasta que possa reagir à temperatura ambiente ou corporal a fim de dar lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio e dê pega por meio do intercruzamento dos cristais desse precipitado.

Os cimentos de fosfato de cálcio, ou biocerâmicas de fosfato de cálcio, ou simplesmente fosfato de cálcio, são constituídos por um componente ácido e outro básico, os quais, quando se misturam com água, reagem para formar um ou vários produtos com uma acidez intermediária à dos produtos de partida.

Os cimentos de fosfato de cálcio estão sendo objeto de intenso estudo nos últimos anos devido à sua potencial utilidade em aplicações biomédicas e também a serem materiais biocompatíveis que endurecem ou pegam no sítio de implantação

<sup>47,48</sup>

As principais vantagens dos cimentos de fosfato de cálcio são<sup>49</sup>:

- Não é necessário de dar forma à cavidade;
- Mínima cavidade;
- O fato de sua preparação ser realizada durante o ato cirúrgico;
- Um ótimo contato entre osso e implante;
- Biocompatibilidade e bioatividade.

Ainda, os cimentos de fosfatos de cálcio devem possuir os requisitos necessários aos cimentos biomédicos para a aplicação clínica<sup>50</sup>:

- Ausência de toxicidade;
- Perfeita adesão ao tecido duro;
- Ausência de propriedades alogênicas ou carcinogênicas;
- Fácil manipulação;
- Dar pega e endurecer “*in vivo*” dentro de um tempo razoável;
- Resistência mecânica apropriada e permanente;

Reabsorbilidade;

Condutor e estimulador da formação de novo tecido ósseo;

Tempos de pega e endurecimento controláveis.

Os requisitos ideais de um CFC para reparações ósseas são os seguintes<sup>48</sup>:

O tempo requerido para a mistura deve ser curto: 1 minuto ou menos;

O tempo de pega deve ser tal que permita a manipulação apropriada do material sem ser demasiadamente longo: a pega deve iniciar-se por volta de 5 minutos e finalizar-se entre 15 ou 20 minutos;

O tempo de preparo da massa (tempo durante o qual se pode moldar o material sem afetar sua resistência final) deve ser próximo ao tempo de pega inicial: por volta de 5 minutos;

O tempo de coesão (o momento a partir do qual o cimento não se incha nem se desintegra em contato com os fluídos corporais) deve ser mais curto que o tempo de preparo e de pega inicial;

A resistência à compressão final deve ser pelo menos similar à do tecido reparado;

Não deve produzir calor durante a pega;

O pH deve ser neutro (6,5 – 8,5) durante e depois da pega para evitar efeitos citotóxicos.

O primeiro cimento de fosfato de cálcio desenvolvido foi desenvolvido em 1985 por Brown & Chow<sup>51</sup>. Eles encontraram uma mistura de pós de fosfato tetracálcio (TTCP) e fosfato dicálcio di-hidratado (DCPD) que davam pega ao serem misturados com água, devido à dissolução dos fosfatos de cálcio constituintes e à precipitação de finos cristais de hidroxiapatita (HA), cujo entrelaçado proporciona a resistência mecânica do material resultante. Desde então, foi dada continuidade a este estudo<sup>52-54</sup> e a outros sistemas de CFC<sup>55-59</sup>.

A reação de pega dos cimentos de fosfato de cálcio é fixada pelos componentes do cimento em pó. Quando os constituintes do cimento (sais de fosfato de cálcio) são misturados com o líquido da reação, eles começam a dissolver na

solução, e esta solubilização ocorre até que a composição do líquido encontre um ponto invariante, que é a interseção das isotermas de solubilidade dos componentes no líquido utilizado, ou o ponto de saturação da solução no caso de um único sal de fosfato de cálcio. Quando esse ponto é encontrado, solubilizações adicionais dos sais de fosfato de cálcio só poderão acontecer se ocorrer à precipitação de algum fosfato de cálcio, com o qual a solução aquosa está supersaturada, removendo íons cálcio e fosfato em solução. O pH do ponto quase invariante determinará o tipo de precipitado, exceto quando se tratar de formas amorfas (ACP I e ACP II), como mostrado na Tabela 1.4.

**Tabela 1.4** - Fosfatos de cálcio possíveis de serem preparados em temperatura ambiente ou corpórea<sup>48</sup>

Ca/P	Abrev.	Nome	Fórmula	pH
1,35	ACP I	Fosfato de Cálcio Amorfo I	-	4-9
1,35	ACP II	Fosfato de Cálcio Amorfo II	-	4-9
0,5	MCPM	Hidrogenofosfato de Cálcio monoidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0-2
1,0	DCPD	Hidrogenofosfato de cálcio diidratado (Brushita)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2-6
1,33	OPC	Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,5-70
1,5	CDHA	Hidroxiapatita deficiente em cálcio	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	6,5-8,5
1,67	HA	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,5-12

Além destes tipos de fosfato de cálcio citados na tabela acima, temos o fosfato tricálcio, nas formas  $\alpha$  e  $\beta$ , com abreviação TCP ( $\alpha$  e  $\beta$ ), com razão Ca/P 1,5 e é formado em pH 6,5 – 8,0, com fórmula  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , o hidrogenofosfato de cálcio anidro, também conhecido como monetita, com abreviação DCPA, com razão Ca/P 1,0 e é formado em pH 2,0 – 6,0, com fórmula  $\text{CaHPO}_4$ , o fosfato tetracálcio, com fórmula  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , e o pirofosfato de cálcio, com fórmula  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , que são formados em temperaturas superiores a temperatura ambiente.

Os principais compostos utilizados nas composições dos cimentos na Tabela 1.5, junto com as siglas utilizadas para identifica-los e organizados de tal forma que diminui seu caráter ácido<sup>49</sup>.

**Tabela 1.5 – Compostos utilizados em composições de cimentos<sup>49</sup>**

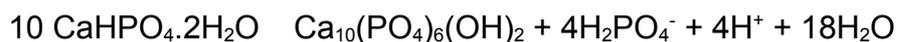
Abreviatura	Nome	Fórmula
MCPM	Hidrogenofosfato de Cálcio monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
DCPD	Hidrogenofosfato de cálcio diidratado (Brushita)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
DCPA	Hidrogenofosfato de cálcio anidro (Monetita)	$\text{CaHPO}_4$
OCP	Fosfato Octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
TCP ( $\alpha$ ; $\beta$ )	Fosfato tricálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
HA	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
TTCP	Fosfato tetracálcio	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
CC	Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$
CSH	Sulfato de cálcio hemihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

As reações de conversão típicas que ocorrem em suspensões aquosas entre os fosfatos de cálcio são descritas assim:

1. MCPM DCPD



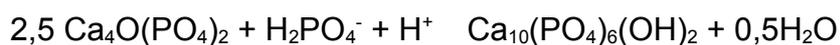
2. DCPD HA



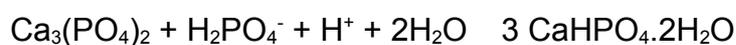
3. TCP HA



4. TTCP HA



5. TCP DCPD



As reações de 1 a 3 produzem íons  $H^+$  e aumentam a acidez da solução, o que as diferencia das reações 4 e 5. Portanto, observando-se e comparando-se as reações 2 e 4 ou 3 e 4, pode-se perceber que a formação da HA ocorre a partir da água mãe<sup>50</sup>.

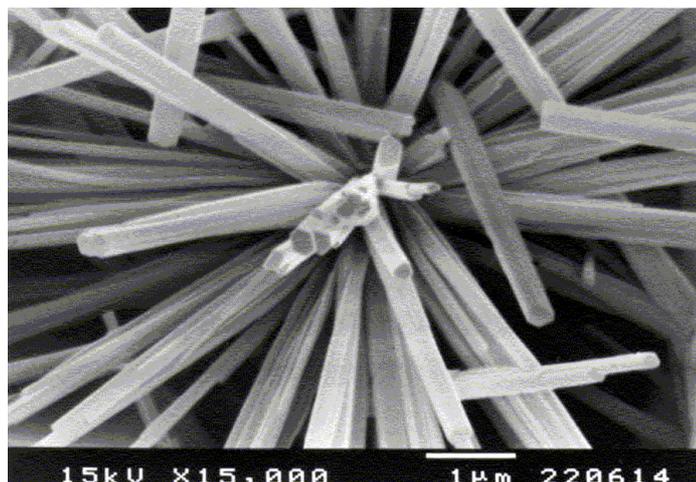
### 1.1.2.2 FOSFATO DICÁLCIO ANIDRO, MONETITA

Dentre os vários fosfatos existentes, será detalhado apenas o fosfato de cálcio anidro (DCPA) que tem fórmula  $CaHPO_4$ , por ser o escolhido para investigação em nosso trabalho. Esse mineral, que também é conhecido como monetita, fosfato dicálcio anidro, fosfato dicálcio, ortofosfato de hidrogênio de cálcio e hidrogenofosfato de cálcio, foi primeiramente descrito em 1882 em depósitos de rochas fosfáticas na ilha de Moneta (de onde deriva o seu nome) e Mona no Oeste da Índia. O DCPA não parece ocorrer em cálculo dentário ou outras calcificações patológicas, no entanto tem sido encontrado em calcificações normais. Entretanto, o DCPA foi relatado em estudos de DRX de uma fratura<sup>60</sup> e possivelmente no osso<sup>61</sup>.

Sabe-se que o DCPA é menos solúvel do que DCPD sob todas as circunstâncias da temperatura e da pressão normais<sup>27</sup> deve ser esperado numa ocorrência mais freqüente. Porém a velocidade relativamente lenta de crescimento do cristal DCPD<sup>62</sup> pode explicar porque DCPD dá forma em vez do DCPA, mesmo que seja menos estável. Esta observação enfatiza outra vez a importância de fatores cinéticos em determinar que fase é dada forma no sistema de  $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ . Sugeriu-se<sup>62</sup> que precipitados DCPD mais prontamente do sal anidro seja menos solúvel porque os íons hidratado na solução seriam incorporados mais prontamente em um cristal hidratado e também que uma estrutura hidratada tem uma energia de uma superfície mais baixa no estágio de nucleação, e conseqüentemente seria favorecido termodinamicamente sobre núcleos de cristal anidro. O DCPA não é também muito fácil de detectar por métodos de DRX<sup>62</sup>. A Figura 1.2 mostra a macrofotografia da rocha monetita<sup>63</sup> e a Figura 1.3 a microfotografia, a partir da síntese hidrotérmica<sup>64</sup>.



**Figura 1.2** – Macrofotografia do mineral monetita<sup>63</sup>

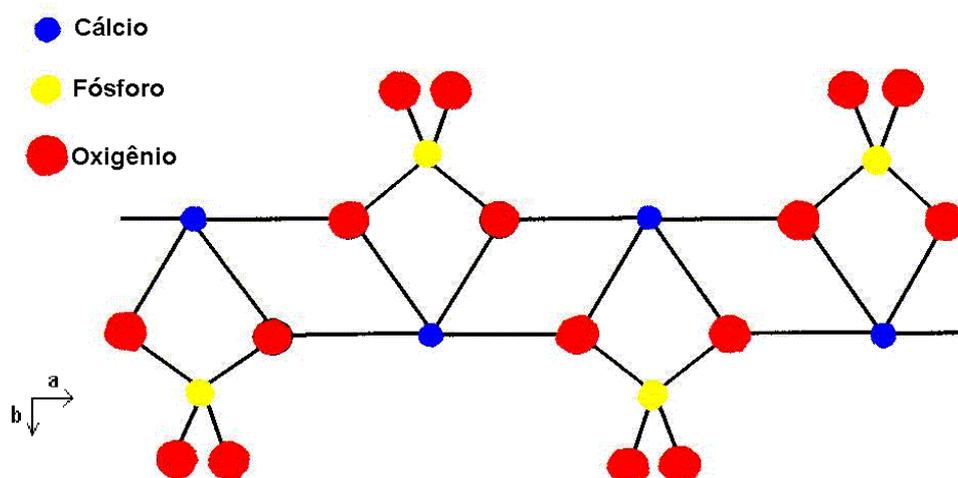


**Figura 1.3** – Microfotografia da Monetita sintetizada hidrotermicamente. Copyright: S. Jinawath, Department of Materials science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand<sup>64</sup>

#### 1.1.2.2.1 ESTRUTURA

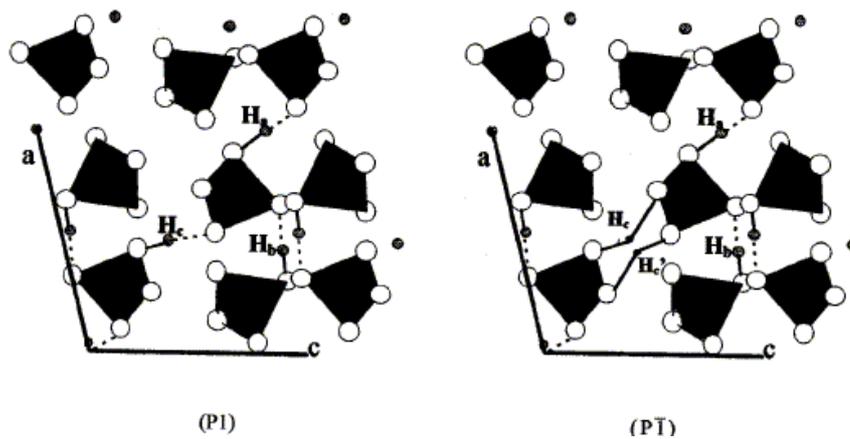
O DCPA formado a temperatura ambiente é triclinico, com grupo espacial P1 com parâmetros de rede  $a = 6,910(1)$ ,  $b = 6,627(2)$  e  $c = 6,998(2)$  Å,  $\alpha = 96,34(2)$ ,  $\beta = 103,82(2)$  e  $\gamma = 88,33(2)^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$ <sup>6, 65-68</sup>. Existem quatro unidades de fórmula por cela unitária de DCPA (Fig. 1.4). As cadeias duplas de  $\text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4$

estendendo ao longo do eixo *a* são ligadas juntas na direção do eixo *b* por ligação Ca-O formando camadas distorcidas de átomos aproximadamente no plano *001*: o centro de simetria produz outra camada abaixo dessa na direção do eixo *c*. Assim a estrutura consiste de uma rede tridimensional de tetraedros de fosfato mantidos juntos pelos íons cálcio nos interstícios<sup>65</sup>.



**Figura 1.4** – Cadeias duplas de íons de cálcio (II) e íons fosfatos que formam a base da estrutura do DCPA<sup>27, 66, 67</sup>

Pelo refinamento da estrutura baseada em difração de Raios-x de nêutron<sup>68-70</sup>, é mostrada como a monetita pode sofrer uma transição de fase de ordem/desordem reversível que só envolve átomos de hidrogênios, na faixa entre 270-290 K, dependendo da presença de impurezas. As fases de baixa e alta temperatura consistem no grupo espacial P1 e  $P1\bar{1}$ , respectivamente. À temperatura ambiente a monetita apresenta principalmente o grupo  $P1\bar{1}$  com um próton  $H_a$  no centro da estrutura ligado a um hidrogênio assimétrico e outros dois prótons  $H_c$  apresentam-se desordenados no centro com posições simetricamente relacionadas (Figura 1.5:  $H_c$  e  $H_c'$ ). O segundo átomo de hidrogênio que  $H_b$  da estrutura está em uma ligação de hidrogênio habitual.



**Figura 1.5** – Projeção da estrutura de fases da monetita em baixas (P1) e altas (P1) temperatura, para a estrutura do plano normal de  $b$  dos dados do tetraedro mostrado para  $\text{PO}_4$  e ligação de  $\text{H}^{71}$ .

Formado à temperatura ambiente, há dois íons cristalograficamente independentes do fosfato e três átomos independentes do hidrogênio. Um átomo do hidrogênio é situado no centro da simetria, outro está em uma posição geral, e o terceiro está desordenado na segunda dobra sobre um centro da simetria. Em temperatura baixa é formado sem um centro da simetria, os átomos do hidrogênio que estavam desordenado na segunda dobra tornam-se requisitados, de modo que um dos dois previamente locais da desordem se torne ocupado inteiramente e o outro completamente vago; isto muda a ligação do hidrogênio predominantemente na direção do eixo- $c$ , que explica porque é este o parâmetro que mostra a maior mudança com a transição da fase<sup>72</sup>.

### 1.1.2.2.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As entalpias padrões ( $\Delta_f H^0$ ), energias livres da formação ( $\Delta_f G^0$ ), entropias ( $S^0$ ), calor específico ( $C_p$ ) e as constantes de solubilidade calculadas ( $K_s$ ) para os fosfatos dicálcio em 25°C são dadas na Tabela 1.6.

Os valores de ( $\Delta_f H^0$ ) e ( $\Delta_f G^0$ ), que foram determinados através de uma compilação consistente do banco de dados<sup>73</sup> do antigo Departamento Nacional de Padrões (National Bureau of Standards), Washington, C.C. (agora Instituto Nacional de Padrões e de Tecnologia), consultam à formação dos elementos e da suposição que estes valores para íons  $H^+$  são zero. A tabela inclui dados para os íons constituintes dos fosfatos dicálcio, sendo possível calcular suas energias livres padrão de solução ( $\Delta_s G^0$ ) da soma da energia livre padrão da formação do sal.  $K_s$  é dado então por  $\Delta_s G^0 = -RT \ln K_s$ , onde  $R$  é a constante de gás ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta.

**Tabela 1.6** – Dados termodinâmicos padrões e constante de solubilidade padrão à 298,15 K<sup>73,74</sup>

Composto	$\Delta_f H^0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G^0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S^0$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_p$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$K_s$ Calc. Sol. Product Const.
CaHPO <sub>4</sub>	-1814,39	-1681,18	111,38	110,04	$1,83 \times 10^{-7}$
CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-2403,58	-2154,58	189,45	-	$2,59 \times 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O	-285,830	-237,129	69,91	-	-
Ca <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	-542,83	-553,58	-53,1	-	-
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>	-1292,14	-1089,15	-33,5	-	-

### 1.1.2.2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO

A preparação da monetita estequiométrica pura, não é inteiramente direta porque as condições da síntese têm que ser controladas com cuidado. O DCPA pode ser sintetizado pelo mesmo método descrito para a brushita<sup>75</sup> pela adição simultânea das mesmas soluções do fosfato e do cálcio à mesma solução do fosfato, mas com temperatura em torno de 100°C em vez da temperatura ambiente.

O precipitado resultante era lavado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  diluído em  $\text{pH}=3$ , e então etanol absoluto. Na literatura a síntese da monetita foi revista e as condições detalhadas para a precipitação da monetita pura pela decomposição das soluções do  $\text{CaCl}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  mais  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram investigados<sup>76</sup>.

A monetita pode ser preparada também pela desidratação da brushita em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  diluído, fervendo por 72h<sup>77</sup>. Após a filtração, o produto é lavado com volumes pequenos da água até que a solução da lavagem teve um  $\text{pH}$  em torno de 6, então se lavou com acetona e se secou no vácuo (3 h em  $80^\circ\text{C}$ , ou então em 60h em  $50^\circ\text{C}$ ).

A monetita pode ser ainda obtida quando apenas a brushita é aquecida em  $180^\circ\text{C}$ <sup>78</sup>. Onde o fosfato dicálcio dihidratado (brushita) pode ser obtido pela reação entre íons cálcio e fósforo a temperatura ambiente.

Jinawath e colaboradores<sup>79</sup> descreveram a síntese hidrotérmica da monetita e da hidroxiapatita a partir de uma suspensão do fosfato monocálcio monohidratado cristalino, com temperatura entre  $160$  e  $200^\circ\text{C}$ . A fase do produto hidrotérmico foi determinado com a combinação do  $\text{pH}$  e da razão  $\text{Ca/P}$  das soluções aquosas.

Recentemente, Gbureck e colaboradores<sup>80</sup> desenvolveram um trabalho para verificar os fatores que influenciariam o tempo de estocagem (tempo de prateleira) de cimentos de fosfato de cálcio ( $\beta$ -fosfato tricálcio, fosfato monocálcio anidro e fosfato monocálcio dihidratado) e observaram que a estes fosfatos convertem-se em sua totalidade em monetita à temperatura ambiente se os fosfatos são armazenados sob condições húmidas e uma mistura combinada é usada para preparação do cimento.

#### **1.1.2.2.4 SOLUBILIDADE**

A solubilidade é uma das mais importantes propriedades dos compostos de fosfato de cálcio. É a solubilidade que determina a direção de todas as reações químicas à temperatura ambiente, nas quais os fosfatos de cálcio estão envolvidos. O parâmetro mais importante para a descrição das propriedades de solubilidade de um sal de fosfato de cálcio é a constante do produto de solubilidade termodinâmico,  $K_{ps}$ , uma quantidade relacionada à energia livre de Gibbs do sólido, sendo expressa na forma relacionada à forma do composto. Por exemplo, para a hidroxiapatita (HA) e para a monetita (DCPA):

$$K_{ps}(\text{HA}) = [\text{Ca}]^{10}[\text{PO}_4]^6[\text{OH}]^2 \text{ e } K_{ps}(\text{DCPA}) = [\text{Ca}][\text{HPO}_4]$$

onde as quantidades em colchetes do lado direito da equação denotam atividades.

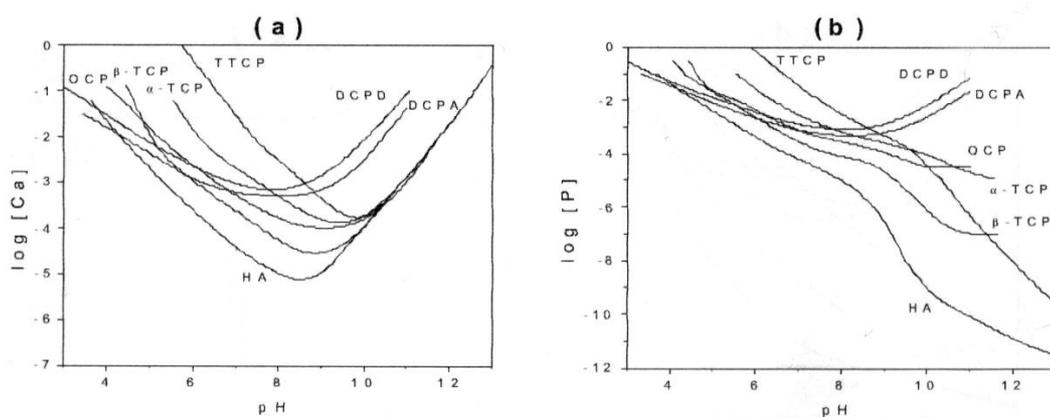
Com base na regra de fases de Gibbs, um sistema ternário com duas fases, um líquido e outro sólido, em equilíbrio em uma determinada temperatura e pressão tem grau de liberdade um. Assim, uma linha, conhecida como isoterma de solubilidade, no diagrama de fase, define a composição de todo líquido que está saturado em relação ao sal. A isoterma de solubilidade de um sal de fosfato de cálcio pode ser calculada com base no conhecimento da constante do produto de solubilidade, nas constantes de dissociação do ácido fosfórico e do hidróxido de cálcio, nas constantes de estabilidade dos pares iônicos e num modelo apropriado para calcular os coeficientes de atividade das espécies envolvidas. A figura 1.6 (a) apresenta isotermas calculadas (37°C) de sete sais de fosfato de cálcio<sup>49</sup>: fosfato dicálcio diidratado (DCPD), fosfato dicálcio anidro (DCPA), fosfato octacálcio (OC),  $\alpha$ -fosfato tricálcio ( $\alpha$ -TCP),  $\beta$ -fosfato tricálcio ( $\beta$ -TCP) e hidroxiapatita (HA) na forma de logaritmo da concentração total de cálcio,  $\log[\text{Ca}]$ , da solução saturada em função do pH. A Figura 1.6 (b) mostra as isotermas dos mesmos compostos na forma da concentração total de fósforo,  $\log[\text{P}]$ , da solução saturada em função do pH.

As isotermas em ambas figuras têm inclinação negativa nas regiões neutras e ácidas, ou seja, pH abaixo de 7, do diagrama de fase. Isso reflete o fato de que todos os compostos são mais solúveis conforme o pH diminui. A inclinação da isoterma é uma indicação do quão rapidamente a solubilidade dos sais aumenta com a diminuição do pH. Desde que, para um dado aumento no pH, a solubilidade de um sal básico aumenta mais do que a de um sal ácido, a inclinação da isoterma é

correlacionada a basicidade do sal. Por exemplo, os sais ácidos, DCPD e DCPA, têm inclinações negativas menores do que a dos sais básicos, TTCP, HA e os dois TCPs.

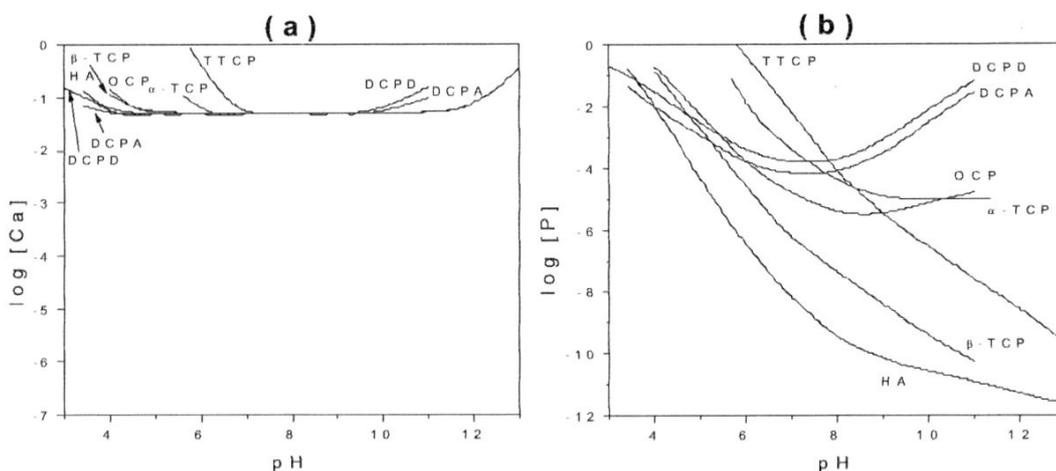
Na região alcalina do diagrama de fases, a concentração de Ca aumenta com o aumento do pH (Figura 1.6 (a)), mas, com exceção de DCPD e DCPA, a concentração de P diminui com o aumento do pH (Figura 1.6 (b)). As razões para as diferentes formas das isothermas  $\log[P]$  versus pH são também relacionadas à basicidade do composto como descrito anteriormente. Podemos concluir que a solubilidade do sal de fosfato de cálcio é determinada, principalmente, por dois fatores: a constante termodinâmica do produto de solubilidade e a basicidade do composto.

Os diagramas de solubilidade mostrados nas Figuras 1.6 (a) e 1.6 (b) são úteis porque revelam a estabilidade relativa dos sais em vários valores de pH. Em um dado pH, um sal cuja isoterma se encontra abaixo de uma referente a outro sal, sugere que este sal é menos solúvel (mais estável) do que o outro. Assim, é claro, a partir do diagrama, que a 37° C HA é menos solúvel de todos os sais, ainda que o pH caia abaixo de aproximadamente 4,2, em que o DCPA torna-se o menos solúvel, ou seja, o mais estável. Similarmente, o TTCP é o mais solúvel, para pH abaixo de 8,5; acima deste valor o DCPD é o mais solúvel. As estabilidades relativas de vários sais são a maior força motriz para as reações que ocorrem nos cimentos de fosfato de cálcio.



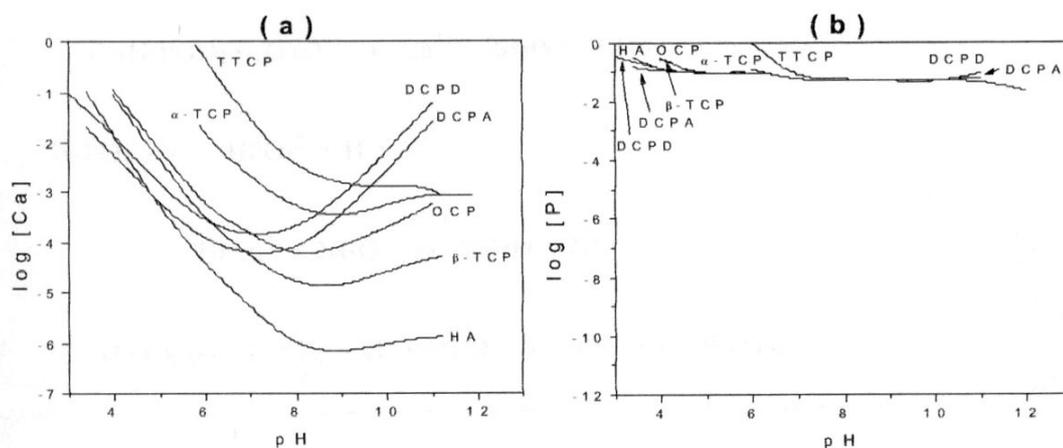
**Figura 1.6** – Diagrama de solubilidade para o sistema ternário  $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$  a 37° C. (a) isothermas de solubilidade mostrando  $\log[Ca]$  e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isothermas de solubilidade mostrando  $\log[P]$  e pH das soluções<sup>49</sup>

Os diagramas de fase mostrados nas Figuras 1.6 (a) e 1.6 (b) aplicam-se apenas ao sistema  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Isso significa que as composições descritas nestes diagramas podem ser obtidas apenas pelo equilíbrio de um sal em soluções aquosas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e não em soluções que contenham outros componentes além do sistema ternário, por exemplo  $\text{HCl}$  ou  $\text{NaOH}$ . Entretanto, diagramas similares aos das Figuras 1.6 (a) e 1.6 (b) podem ser obtidos para um sistema quaternário quando um parâmetro é mantido constante. As Figuras 1.7 (a) e 1.7 (b) mostram os diagramas de fase para o sistema  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ , no qual as isotermas são para uma concentração fixa de  $\text{HCl}$  a  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pode ser notado que o efeito primário do  $\text{HCl}$ , que não forma pares iônicos estáveis ou sais insolúveis com íons cálcio ou fósforo, é elevar todas as isotermas. As concentrações de  $\text{Ca}$  de todos os pontos de todas as isotermas são aumentadas em aproximadamente  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , simplesmente para balancear as cargas negativas dos íons  $\text{Cl}^-$ . Isso resulta no colapso das separações entre as isotermas ( $\log[\text{Ca}]$  versus  $\text{pH}$ ) da Figura 1.7 (a). Além disto, o aumento na concentração de  $\text{Ca}$  causa uma redução na concentração de  $\text{P}$ , necessária para satisfazer  $K_{\text{ps}}$  (Figura 1.7 (a)). Diagramas similares às Figuras 1.7 (a) e 1.7 (b) podem ser obtidas para diferentes concentrações de  $\text{HCl}$  ou outros ácidos. No caso em que o ácido é parcialmente dissociado ou forma complexos estáveis com os íons cálcio ou fósforo, o conhecimento do ácido ou da constante de dissociação do complexo é necessária para a obtenção do diagrama de fase.



**Figura 1.7** – Diagrama de solubilidade para o sistema quaternário  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$  a  $37^\circ\text{C}$  e concentração do HCl de  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) isotermas de solubilidade mostrando  $\log[\text{Ca}]$  e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando  $\log[\text{P}]$  e pH das soluções<sup>49</sup>

As Figuras 1.8 (a) e 1.8 (b) mostram as isotermas para o sistema  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ , em que a concentração de NaOH é fixada em  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ . Os efeitos de NaOH são opostos aos do HCl, ou seja, diminui a concentração de Ca e aumenta a concentração de P comparativamente às soluções correspondentes no sistema ternário. As isotermas nos diagramas de fase  $\log[\text{P}]$  versus pH tornam-se superpostas, porque todas as soluções abaixo de pH 12 teriam uma concentração mínima de P de  $0,05\text{ mol dm}^{-3}$  para balancear as cargas dos íons  $\text{Na}^+$ .



**Figura 1.8** – Diagrama de solubilidade para o sistema quaternário  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  a  $37^\circ\text{C}$  e a concentração de NaOH de  $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ . (a) isotermas de solubilidade mostrando  $\log[\text{Ca}]$  e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando  $\log[\text{P}]$  e pH das soluções<sup>49</sup>

### 1.1.2.2.5 APLICAÇÕES

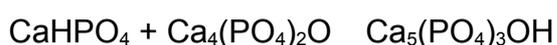
Poucos, ainda são os trabalhos que utilizam a monetita. A sua maior utilização é na obtenção de novas fases de fosfatos, principalmente a hidroxiapatita,

partindo apenas dele, ou da reação deste com outros fosfatos e ainda em usos biológicos.

### a) OBTENÇÃO DE NOVOS FOSFATOS

Dentre os diversos sistemas de fosfatos de cálcio utilizados, destacaremos o sistema TTCP/DCPA, que além de ter sido o primeiro sistema desenvolvido, ele utiliza a monetita, que é o fosfato utilizado em nosso estudo.

Este sistema foi desenvolvido por Brown & Chow<sup>51</sup> e eles descobriram que mistura de pós de fosfato tetracálcio (TTCP) e fosfato dicálcio anidro (DCPA) davam pega ao serem misturados com água devido à dissolução dos fosfatos de cálcio constituintes e da precipitação de finos cristais de hidroxiapatita, cujo entrelaçado proporciona a resistência mecânica do material resultante. É o sistema de fosfato mais amplamente estudado, com inúmeros trabalhos publicados, tanto sobre o desenvolvimento das características do cimento, quanto sobre os ensaios “in vitro” e “in vivo”. A reação da pega de cimento de fosfato de cálcio baseado no sistema TTCP-DCPA utiliza como líquido solução 25 mmol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A reação se processa totalmente em 4 horas, com praticamente todo DCPA e TTCP convertendo-se em HA, pela reação:



A HA é a responsável pelo aumento da resistência mecânica do cimento. O valor obtido de resistência mecânica à compressão é de cerca de 36 MPa. Há necessidade da utilização de grãos sementes de HA para a diminuição do tempo de pega e aumento da resistência mecânica. A quantidade de hidroxiapatita utilizada pode chegar até 40% da composição final.

Uma vez que o tamanho de partículas de ambos TTCP e DCPA afeta a taxa de dissolução, o crescimento de cristais de HA durante a formação do cimento depende da área superficial específica do DCPA. Todos os cimentos com as maiores partículas de TTCP têm baixa resistência mecânica, que aumenta com a diminuição do diâmetro das partículas de TTCP. Entretanto, o melhor valor de resistência à compressão não é encontrado na formulação de cimento com os pós mais finos de TTCP e DCPA.

Em geral, a nucleação e crescimento de um cristal que ocorrem durante o processo de pega do cimento são derivadas do grau de supersaturação, que depende da taxa de dissolução dos fosfatos de cálcio. A taxa de dissolução dos fosfatos de cálcio é controlada pela solubilidade e pela área superficial do sólido. Portanto, após a dissolução das formas metaestáveis, a concentração chega à supersaturação, após a qual a forma estável cresce na forma de cristais. Uma vez que a solubilidade do TTCP é muito maior do que a do DCPA, a área superficial do TTCP afeta a resistência mecânica mais fortemente do que o DCPA.

Outras aplicações deste fosfato para obtenção de outros, são:

Silva e colaboradores<sup>81</sup> converteram a monetita comercial recoberta eletroliticamente com substratos de titânio em hidroxiapatita/titânio após a imersão de soluções alcalinas de NaOH ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), em aquecimento por 48 horas.

Fernández e colaboradores<sup>82</sup> estudou propriedades as propriedades do sistema do cimento  $\text{CaHPO}_4\text{-}\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , tais como pH, tempo de composição, entre outras.

Silva e colaboradores<sup>83</sup> desenvolveram um processo de recobrimento de substratos de nióbio com monetita e sua conseqüente conversão em hidroxiapatita através do tratamento hidrotérmico em solução alcalina.

Hsu e colaboradores<sup>84</sup> depositaram a monetita na superfície da hidroxiapatita utilizando CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  como material de partida para a reação hidrotérmica e observaram que a velocidade de deposição varia com a temperatura e com o tempo de reação.

## **b) APLICAÇÕES BIOLÓGICAS**

A monetita é pouco aplicada biologicamente, principalmente como enxerto, porém é muito utilizada como material de partida na síntese de outros fosfatos visando esta aplicação como observamos anteriormente.

Dentre suas aplicações biológicas diretas, destaca-se o trabalho de Lapre e colaboradores<sup>85</sup>, que utilizou a monetita como suplementação de um esteróide dietético na solubilidade ácida da bÍlis e na citotoxicologia da água fecal, sendo

testados em ratos. O objetivo da utilização da monetita na suplementação do esteróide dietético é para aumentar a concentração ácida da biliar.

### 1.1.3 OS FOSFATOS MISTOS

O interesse por materiais fosfatos possuindo propriedades catalíticas tem aumentado, especialmente em catálise heterogênea. Dependendo da natureza dos cátions associados ao ânion fosfato, eles podem exibir propriedades ácidas ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ...), básicas (cátions alcalinos e alcalinos terrosos) ou propriedades redox (cátions de metais de transição)<sup>86</sup>. Uma forma interessante de se obter catalisadores bifuncionais foi reportada consistindo na substituição parcial dos cátions constituintes por íons de metais de transição nas estruturas bem definidas e rígidas do fosfato tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $(\text{NH}_4)^+$  por cobre em fosfato de estrutura do tipo Nasicon ou cálcio por  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  no fosfato tricálcio<sup>86</sup>.

O fosfato de cálcio e níquel  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 0,275$ ) foi utilizado como catalisador na desidrogenação de butenos a butadienos<sup>87</sup>.

Os fosfatos de cálcio-sódio-cobre de diferentes composições como  $\text{Ca}_{10-5x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e  $\text{Ca}_{10-x/2}\text{Na}_x\text{Cu}_{0,5}(\text{PO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e de mesma estrutura que o fosfato tricalcico  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  foram utilizados como catalisadores na dehidrogenação do 2-butanol<sup>88</sup>.

Outros fosfatos de cálcio e cobre têm sido reportados na literatura. Alguns destes são relatados apenas a sua síntese e a estrutura cristalina, merecendo destaque o s- $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ <sup>89</sup>. Ezikov e Romanova<sup>90</sup> estudaram o efeito da radiação eletromagnética na valência e nos estados de coordenação de íons cobre durante a síntese de fosfato de cálcio-cobre.

Investigando as características redox, merecem destaque os trabalhos de Lazoryak e colaboradores<sup>91,92</sup> com os fosfatos de cálcio-cobre (o-  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ , r'  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_{1,42}(\text{PO}_4)_{14}$  e r''-  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{2-y}\text{H}_{1,42}(\text{PO}_4)_{14}$  ( $0,64 \leq y \leq 0,7$ )) e cálcio-ferro ( $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  e  $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0,9}(\text{PO}_4)_7$ ), respectivamente.

### 1.1.4 TROCA IÔNICA

Um trocador iônico é constituído por um material poroso inerte, natural ou sintético, parcialmente insolúvel em água e em solventes orgânicos, que apresenta

cargas elétricas em sua estrutura, contrabalançadas por íons de carga oposta. É importante ressaltar que, na troca iônica, a adsorção dos íons trocáveis envolvem interações eletrostáticas de atração de cargas.

Os primeiros estudos envolvendo troca iônica foram realizados em solos há aproximadamente 150 anos, por Thompson e Way em 1850<sup>93</sup> que ressaltaram a capacidade de troca de cátions dos solos. Entretanto, somente na década de 30 é que o interesse pelo assunto alcançou maior divulgação com o trabalho de Adams e Holmes<sup>94</sup>. Eles sintetizaram um material poroso a partir de uma mistura de fenol com formaldeído, e este material recebeu o nome de trocador sintético de íons, ou resina de troca iônica, denominação atualmente usada.

As resinas de troca iônica podem ser classificadas como catiônicas ou aniônica, respectivamente, de caráter ácido ou básico dos grupos iônicos existentes na sua estrutura sólida. Uma resina de troca aniônica apresenta grupos iônicos positivos, podendo reter e efetuar a troca de ânions na solução com a qual entre em contato. Já a resina de troca catiônica apresenta grupos iônicos negativos na estrutura e, portanto, efetua troca de cátions com a solução que venha a entrar em contato.

As resinas são classificadas em trocadores de íons fortes e fracos, dependendo do grau de dissociação, completo ou incompleto. Essa classificação é condicionada a faixa de pH em que a resina atua, como pode ser notado na Tabela 1.8.

**Tabela 1.8** – Tipos de resinas e a faixa de pH em que atuam<sup>95</sup>

Resina	Tipo	Faixa de pH
Catiônica	Ácido fraco	5 – 14
	Ácido forte	0 – 14
Aniônica	Base fraca	0 – 9
	Base forte	0 – 14

Os trocadores iônicos ainda podem ser orgânicos ou inorgânicos. O estudo de trocadores inorgânicos sintéticos é importante quando se compara com as resinas orgânicos, pois normalmente os trocadores inorgânicos são constituídos de matrizes rígidas e que não incham em soluções aquosas, resultando em materiais que apresentam boa seletividade química, associado com alta resistência térmica e química<sup>96-98</sup>.

Sabe-se que as propriedades de troca iônica dependem das condições de preparação, tal como material de partida, concentração do metal, tempo de reação, pH, temperatura, etc<sup>99</sup>.

Vários trocadores inorgânicos naturais ou sintéticos têm sido empregado na retirada de cátions metálicos, dentre estes materiais, merecem destaque, a hidroxiapatita<sup>100-102</sup>, rochas fosfatadas<sup>103</sup>, fosfato de titânio<sup>104</sup>, fosfato de zircônio<sup>104,105</sup>, vermiculita<sup>106</sup>, montmorillonita<sup>107</sup>, zeólitas<sup>108</sup> etc.

#### 1.4.1 TROCA IÔNICA EM FOSFATOS DE CÁLCIO

As estruturas de alguns dos fosfatos de cálcio são muito tolerantes a substituições iônicas, por exemplo, os íons de cálcio podem ser parcial ou totalmente trocados por íons  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e os íons  $PO_4^{3-}$  por íons arsenatos  $AsO_4^{3-}$ <sup>27</sup>. Esse fato tem ampliado o uso desses materiais sendo muito aplicados como trocadores de cátions e ânions e quando as reações de troca envolvem íons de metais de transição tem-se destacado as aplicações em catálise.

Xu e colaboradores<sup>100</sup> examinaram adsorção de zinco e cádmio em hidroxiapatitas observando os mecanismo de coprecipitação e complexação como os mecanismos mais importantes, além de troca iônica e difusão no sólido.

Chen e colaboradores<sup>101</sup> estudaram o efeito do pH na adsorção de metais pesados em apatitas, observando que o pH afeta o mecanismo do processo devido à formação de outros minerais sendo os valores de remoção dos metais de 0,729 mmol g<sup>-1</sup> para Pb, 1,317 mmol g<sup>-1</sup> para Cd e 2,187 mmol g<sup>-1</sup> para Zn, onde estes valores aumentaram significativamente com a mudança no pH do meio.

Freitas e colaboradores<sup>102</sup> utilizaram hidroxiapatitas e carboapatitas na remoção de íons de alumínio (III), manganês (II), cobre (II), zinco (II) e cádmio (II) sendo observada que as hidroxiapatitas foram mais seletivas para remoção de cátions do que as carboapatitas. Observou-se que o método de remoção de íons metálicos usando apatitas como fases estacionárias em reatores de leito fixo é menos eficiente que o método descontínuo.

Mavroupoulos<sup>103</sup> utilizou rochas fosfatadas brasileiras na imobilização de Pb (II), Cu (II) e Cd (II) de soluções aquosas. Foi observado no trabalho que estes metais são principalmente imobilizados por fluoroapatita, mas outros minerais tais como carbonatos de cálcio contribuem para esta imobilização. No caso do chumbo, dois mecanismos são propostos: a dissolução da  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  seguida pela

precipitação de  $(\text{Ca, Pb})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH, F, Cl})_{2,56} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  e a dissolução de  $\text{CaCO}_3$  com formação de  $\text{PbCO}_3$ . Este segundo mecanismo aumenta a eficiência do processo de remoção, mas contribui para tornar o chumbo mais biodisponível porque o carbonato de chumbo é mais solúvel que a fluoropiromorfita ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ). Foram utilizadas várias amostras de rochas fosfatadas, porém os resultados descritos na Tabela 1.9, são da rocha que apresentou a maior capacidade de troca catiônica. Os mesmos experimentos foram realizados com hidroxiapatita sintética, observando que a hidroxiapatita, em todos os casos, mostrou-se mais seletiva frente a estes cátions.

Padilha e colaboradores<sup>109</sup> realizou a remoção de metais pesados usando carboapatita sintética, observando que apenas com uma solução com relação estequiométrica 1:1 para troca entre o cálcio e o chumbo é que foi capaz de produzir alterações no padrão dos picos do DRX.

Suzuki e colaboradores<sup>114</sup> verificou a remoção de chumbo com soluções ácidas de  $\text{HNO}_3 = 3,0$  e  $4,0$  e  $\text{HCl} = 3,0$ . A maior remoção deste metal ocorreu com a solução ácida de  $\text{HNO}_3$  em  $\text{pH} = 3,0$ , sendo este valor bem próximo ao da remoção com  $\text{HCl}$ .

Na Tabela 1.9 encontram-se os valores de capacidade de troca iônica de alguns trabalhos aqui descritos, como também de outros trabalho, descritos na literatura utilizando hidroxiapatita sintéticas e comerciais, carboapatitas e rochas fosfatadas.

**Tabela 1.9** – Capacidade de troca iônica (mmol g<sup>-1</sup>) de alguns materiais derivados dos fosfatos de cálcio

Material	Ref.	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Hidroxiapatita Comercial	[100]									0,592	0,568		
Hidroxiapatita Natural	[101]									1,317	2,187	0,729	
Apatitas Sintéticas	[102]					0,171	0,190			0,119	0,180	0,107	0,586
Rochas Fosfatadas	[103]						0,991			0,113		0,444	
Hidroxiapatita Sintética	[103]						1,227			0,356		0,483	
Carboapatita Sintética	[109]									0,930	0,673	1,890	
Hidroxiapatita Sintética	[110]	0,330	0,192										
Hidroxiapatita Sintética	[111]									0,146			
Hidroxiapatita Sintética	[112]			0,039	0,060				0,013	0,274	0,317		
Hidroxiapatita Sintética	[113]					0,368	0,590	0,300				1,120	
Hidroxiapatita Sintética	[114]											4,750	

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## 2.0 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de fosfato de cálcio puro  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$  e dopado com cobre  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{HPO}_4)$ , sendo os objetivos específicos do plano:

1. Síntese e caracterização de fosfato de cálcio puro por reação de precipitação dos sais precursores.
2. Avaliar a influência de um surfactante orgânico na síntese da monetita.
3. Síntese de fosfato de cálcio dopado com cobre em composições molares de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% pelo método da precipitação.
4. Caracterização dos compostos obtidos por medidas de área superficial, difratometria de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, RMN de  $\text{P}^{31}$  e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Utilização de fosfato de cálcio puro como trocador iônico para íons cobre em solução aquosa.

# **CAPÍTULO 3**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.0 PARTE EXPERIMENTAL**

Entre alguns dos inúmeros métodos de preparação dos fosfatos de cálcio que tem sido sugeridos recentemente<sup>5,28-37</sup>, adotou-se o método da precipitação<sup>29</sup> conhecido a mais tempo e por utilizar temperatura de síntese relativamente baixa, além de materiais já existentes no laboratório e de fácil manuseio e descarte.

### 3.1 Reagentes

Foram utilizados neste trabalho, os seguintes reagentes, todos sem purificação prévia:

Fosfato de amônio (QEEL, PA) –  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ ;

Cloreto de cálcio (CROSS, PA) -  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;

Nitrato de cobre hexahidratado (VETEC, 98%, PA) –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;

Brometo de hexadeciltrimetilamônio (MERCK) –  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ;

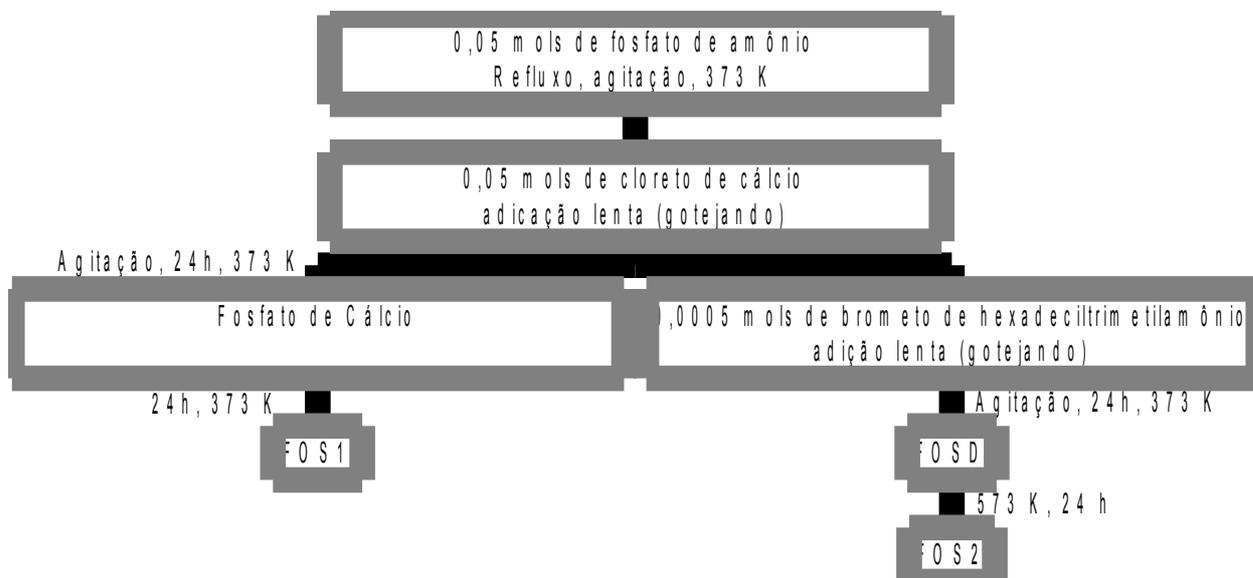
Nitrato de prata (VETEC) –  $\text{AgNO}_3$ ;

Como solvente foi utilizada sempre água deionizada, obtida através do deionizador Permuton.

### 3.2 Síntese do fosfato de cálcio puro

Partiu-se de soluções contendo 0,05 mols de fosfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e 0,05 mols de cloreto de cálcio  $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , numa razão Ca/P = 1,0. Primeiramente 100,0 cm<sup>3</sup> da solução aquosa de fosfato de amônio foi aquecida a  $373 \pm 10$  K em refluxo, sob agitação. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota com auxílio de um balão de adição 0,25 dm<sup>3</sup> a solução aquosa 0,10 mol dm<sup>-3</sup> de cloreto de cálcio. A partir daí foram realizadas duas rotas diferentes: uma primeira, após a adição do cálcio, o material ficou em repouso por 24 horas a 373K e em seguida foi lavado e filtrado e seco a 373K, sendo o sólido denominado FOS1. Na segunda rota, após a adição do cálcio adicionou-se a solução contendo  $5 \cdot 10^{-4}$  mols de brometo de hexadeciltrimetilamônio, dissolvido em água, seguindo o mesmo procedimento utilizado para a adição do cloreto de cálcio. Novamente a suspensão leitosa ficou sob agitação e aquecimento a  $373 \pm 10$  K por 24 h, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até o teste negativo para íons cloreto, verificado com

AgNO<sub>3</sub>. Finalmente, o produto foi seco a 573 ± 10 K em estufa, por 24 horas, com o intuito de retirar o grupo orgânico ancorado. O sólido obtido foi denominado de Fos2. As rotas utilizadas estão esquematizadas resumidamente nas Figuras 3.1 e 3.2,.



**Figura 3.1** – Representação da rota de obtenção utilizada para a síntese do fosfato de cálcio puro



**Figura 3.2** – Macrofotografia do sistema utilizado para síntese do fosfato de cálcio puro

### 3.3 Síntese de fosfato de cálcio modificado com cobre

As sínteses dos fosfatos de cálcio modificado foram feitas similarmente, partindo-se da solução de fosfato de amônio com a mesma quantidade em mols, que a anterior. Quanto ao cálcio e o cobre, a quantidade total destes em mol é idêntica à do cloreto de cálcio na síntese anterior, sendo agora adicionado o nitrato de cobre, nas proporções 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em mol, com relação à quantidade molar de cálcio. A adição foi feita simultaneamente com um auxílio de dois funis de adição de 0,25 dm<sup>3</sup> sobre o fosfato de amônio em refluxo a  $373 \pm 10$  K. E em seguida, as soluções foram deixadas em repouso, sendo os sólidos obtidos separados por filtração e lavado com água deionizada até o teste negativo para íons cloreto, verificado com AgNO<sub>3</sub>. Finalmente estes foram secos em estufa a  $373 \pm 10$  K por 24 horas. Os sólidos obtidos foram denominados de Cobre1, Cobre2, Cobre3, Cobre4, Cobre5 e Cobre6, respectivamente. A rota utilizada será mostrada na Figura 3.3 e o sistema utilizado para esta síntese é mostrado na Figura 3.4.



x = 0,0475 mols, y = 0,0025 mols e z = 1  
x = 0,0450 mols, y = 0,0050 mols e z = 2  
x = 0,0400 mols, y = 0,0100 mols e z = 3  
x = 0,0350 mols, y = 0,0150 mols e z = 4

$x = 0,0300$  mols,  $y = 0,0200$  mols e  $z = 5$   
 $x = 0,0250$  mols,  $y = 0,0250$  mols e  $z = 6$

**Figura 3.3** - Representação da rota de obtenção utilizada para as sínteses dos fosfatos de cálcio modificado com cobre



**Figura 3.4** – Macrofotografia do sistema utilizado para as sínteses dos fosfatos de cálcio modificado com cobre

### 3.4 Caracterizações

#### 3.4.1 Difração de Raio-X

O difratograma de Raio-X foi obtido em um difratômetro de raio-X, modelo XD3A, marca Shimadzu, com passo  $0,03^\circ/s$ , utilizando como fonte de radiação o  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  e  $2\theta = 1,5 - 70^\circ$ ) à temperatura ambiente.

Estas medidas foram importantes para identificar a cristalinidade do material, o tipo de fosfato obtido, como também na determinação da distância interlamelar do mesmo antes e após a troca iônica, através da aplicação da lei de Bragg<sup>115</sup>.

#### *3.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr com 1% de amostra, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações. Esta técnica foi utilizada para determinação dos grupos químicos presentes no fosfato puro, nos modificados com cobre e após a troca iônica.

#### *3.4.3 Análise Térmica*

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a 1200 K, com velocidade de aquecimento 0,16  $\text{K s}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio. Esta técnica foi utilizada para avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, avaliando assim a estabilidade térmica dos fosfatos de cálcio modificado com cobre.

#### *3.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido*

Os espectros no estado sólido de RMN de  $^{31}\text{P}$  com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS), foram obtidos no espectrômetro AC300/P Bruker a 121 Mhz, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100  $\mu\text{s}$ , intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações. O ácido fosfórico foi utilizado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico. Os espectros de RMN foram úteis para a avaliação dos grupamentos fosfatos presentes nos materiais, bem como a influência da presença do cobre.

### *3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura*

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento da Plasma Science. Estas medidas foram importantes para seguir a morfologia das partículas.

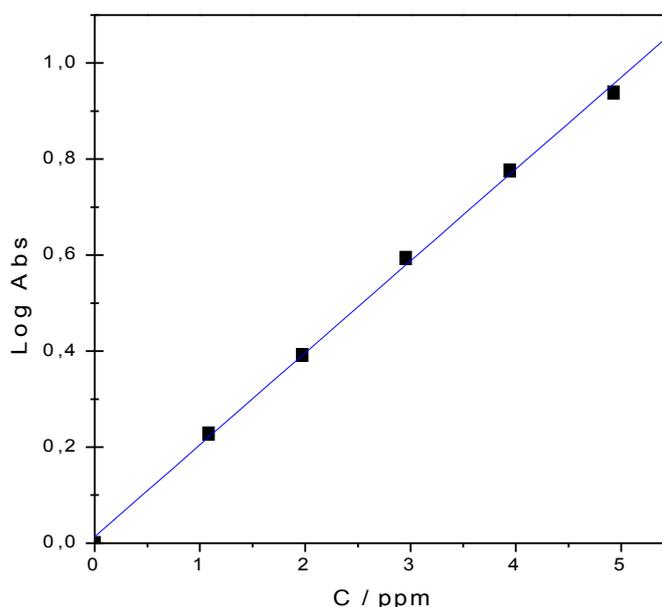
### *3.4.6 Área Superficial*

As determinações de área superficial foram feitas através do método BET através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, obtidas usando o analisador Flowsorb II 300 da Micromeritics, usando o método de BET<sup>116</sup>, após tratamento térmico prévio das amostras a 120°C.

## **3.5 Troca iônica no fosfato de cálcio**

A obtenção da isoterma de troca de cobre no fosfato de cálcio em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada<sup>117</sup> pelo qual se estabeleceu a quantidade de cátion trocado em uma dada massa do sólido. Dentre os fatores que influenciam nesses processos estão o pH do meio, tempo de reação e concentração dos reagentes para a troca iônica. Neste caso, o primeiro parâmetro a ser estabelecido antes da obtenção das isotermas de concentração será em que condições os processos serão desenvolvidos. Nessa direção, se fixou a temperatura como 298 K, o pH da solução inicial do sal de cobre dissolvido em água e 25 mg da matriz sólida foram suspensas em 20,0 cm<sup>3</sup> de soluções aquosas de concentração 0,01 mol dm<sup>-3</sup> do sal de cobre. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 1 a 24 horas, sendo alíquotas do sobrenadante removidas e a quantidade de cobre determinada por absorção

atômica em um equipamento da marca GBC modelo 908 AA. A faixa de concentração linear do cobre foi de 1 a 5 ppm, conforme ilustrado na figura 2.5.



**Figura 3.5** – Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.

### 3.5.1 Influência de tempo

Nessas medidas, amostras de aproximadamente 25 mg do fosfato de cálcio foram suspensas em 20,0 cm<sup>3</sup> de soluções de 0,01 mol dm<sup>-3</sup> do nitrato de cobre. A suspensão foi agitada mecanicamente com os tempos de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 24 horas à 298 K, para se obter o tempo de equilíbrio do processo. Após o equilíbrio, para cada ponto da isoterma, alíquotas do sobrenadante foram removidas e as quantidades de metal foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica.

Assim pode-se determinar a quantidade de material trocado ( $N_f$ ) por grama de fosfato pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial ( $N_i$ ) e presente após o equilíbrio ( $N_s$ ) conforme a equação:

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m}$$

### *3.5.2 Influência de pH*

A obtenção de isotermas de adsorção a vários pH foi feita tomando-se amostras de aproximadamente 25 mg do sólido que foram suspensas em 10 cm<sup>3</sup> de solução 2.10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> e 10 cm<sup>3</sup> de tampão. Utilizou-se os tampões C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/HCl de pH = 1,38 e pH = 2,95, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>/HCl pH = 5,40, H<sub>3</sub>CCOOH/NaOOCCH<sub>3</sub> pH = 7,00 e THAM/HCl de pH = 8,70<sup>118</sup>. A suspensão foi feita, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K por 24 h. Após o equilíbrio, a quantidade de cobre remanescente foi determinada por absorção atômica.

### *3.6.3 Influência da concentração*

Determinados o tempo e o pH da reação definido para a troca iônica foram realizadas isotermas com diferentes concentrações, no intuito de avaliar a influência da concentração na quantidade máxima de troca iônica. A concentração variou de 0,001 a 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. As quantidades trocadas foram determinadas por retiradas de alíquotas do sobrenadante.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio com e sem o uso de surfactante orgânico

### 4.1.1 Difração de Raios-X

O método mais conveniente e rápido para identificação de fases cristalinas de sólidos é a difratometria de raios X. O difratograma padrão de uma rede cristalina é característico da substância estudada e a posição das linhas de difração é independente da presença de outras fases na amostra. A técnica não é destrutiva e apenas pequenas quantidades da amostra em pó são suficientes para a identificação da fase cristalina presente

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo difrata com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina)<sup>115</sup>:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 4.1}$$

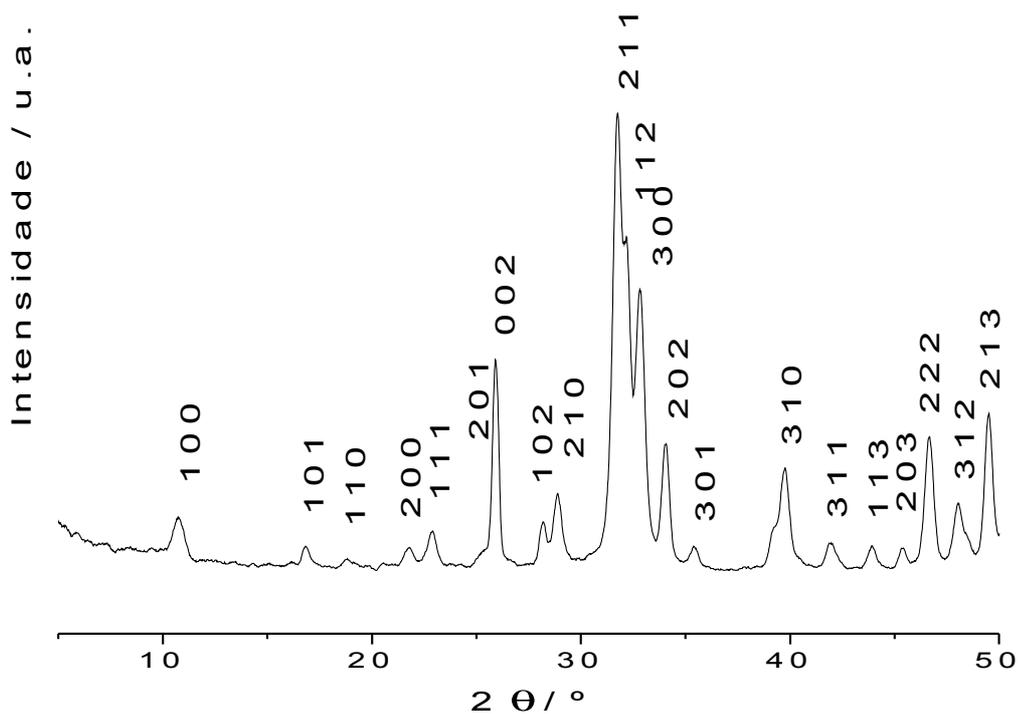
sendo  $d$  = distância interplanar (Å);  $\theta$  = ângulo de difração;  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidentes (radiação utilizada  $K\alpha = 1,5406$ );  $n$  = número inteiro.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os difratogramas de raios-x para os fosfatos sintetizados com e na ausência do surfactante.

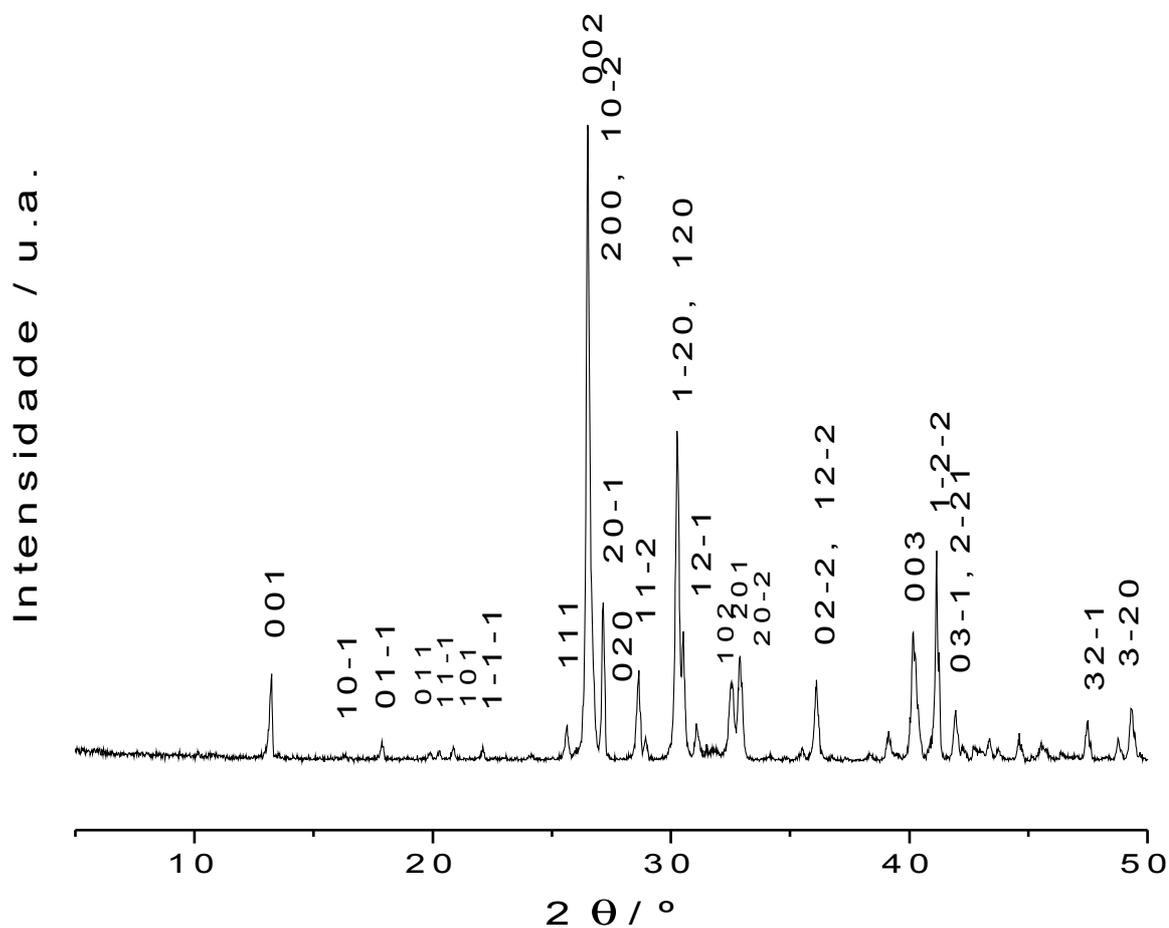
Na Figura 4.1, têm-se o difratograma do material obtido sem a adição do surfactante. Pode-se observar um pico em  $2\theta = 10,66^\circ$ , que corresponde a primeira reflexão, representa o plano (100) do plano do cristal de fosfato, com distância interplanar igual a 9,21 Å. Este valor é idêntico ao valor encontrado na literatura para a hidroxiapatita<sup>27, 119-121</sup>.

Os dados de DRX foram indexados a hidroxiapatita. Para a Figura 4.2, pode-se observar um pico em  $2\theta = 13,18^\circ$ , que corresponde a primeira reflexão, relativo

ao plano (001) do plano do cristal de fosfato, e conseqüentemente, a distância interlamelar é 7,45 Å. Este valor corresponde ao valor encontrado na literatura para a monetita (fosfato dicálcio anidro)<sup>27, 122, 123</sup>.

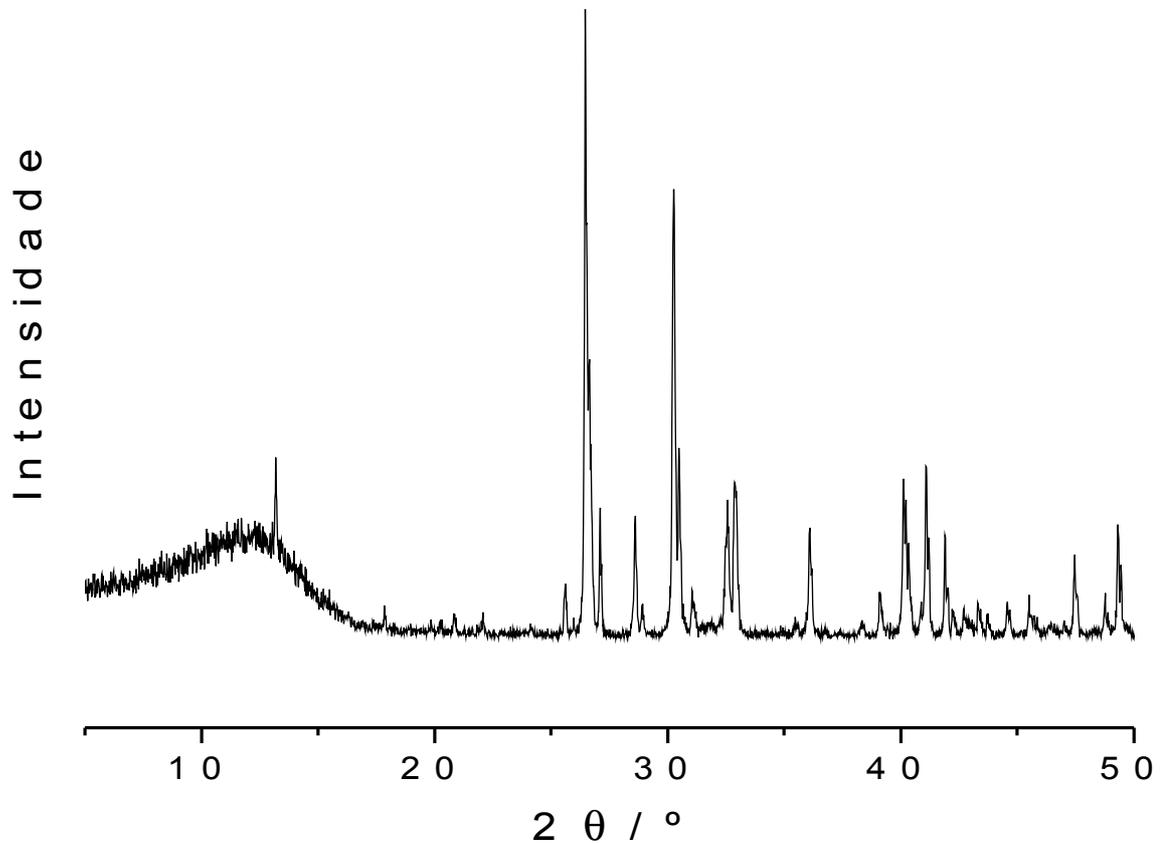


**Figura 4.1** – Difratoograma do fosfato de cálcio sem adição do surfactante – hidroxiapatita



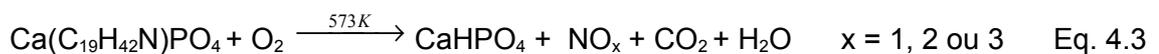
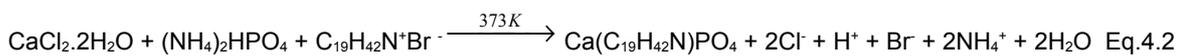
**Figura 4.2** – Difratoograma do fosfato de cálcio com adição do surfactante – monetita

Após a retirada do direcionador, utilizando o método da calcinação, em temperatura de 300°C por um tempo de 24 horas, observou-se que a estrutura do fosfato permaneceu a mesma conforme Figura 4.3, até porque este tipo de fosfato começa a se decompor a partir de 320°C<sup>124</sup>.



**Figura 4.3** – Difratoograma de Raios-X do fosfato de cálcio após a retirada do surfactante com calcinação.

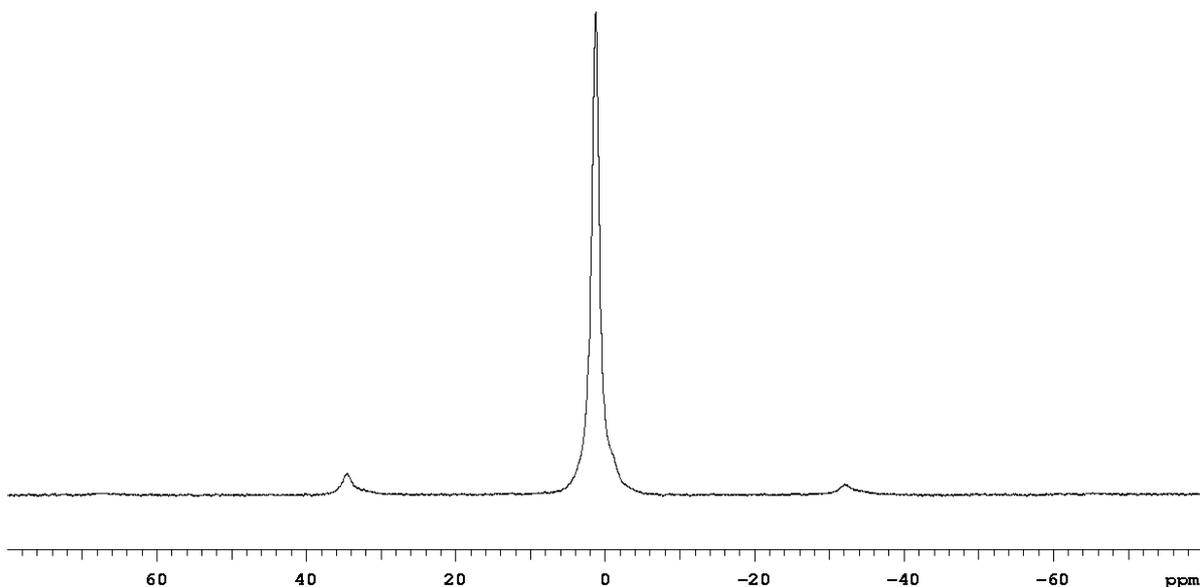
Assim, podemos representar na Equação 4.2, a síntese para obtenção da monetita com o surfactante e na Equação 4.3, a saída do surfactante através da reação a seguir:



#### 4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo $^{31}\text{P}$ no estado sólido

Como já mencionamos, os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  dos fosfatos com e sem a adição do surfactante foram obtidos utilizando-se a técnica da polarização cruzada e rotação do ângulo mágico, CP/MAS. Estas técnicas minimizam as interações anisotrópicas dipolo-dipolo, permitindo a obtenção de espectros de RMN em sólidos com uma qualidade aproximadamente igual àquela obtida usualmente em líquidos<sup>125</sup>.

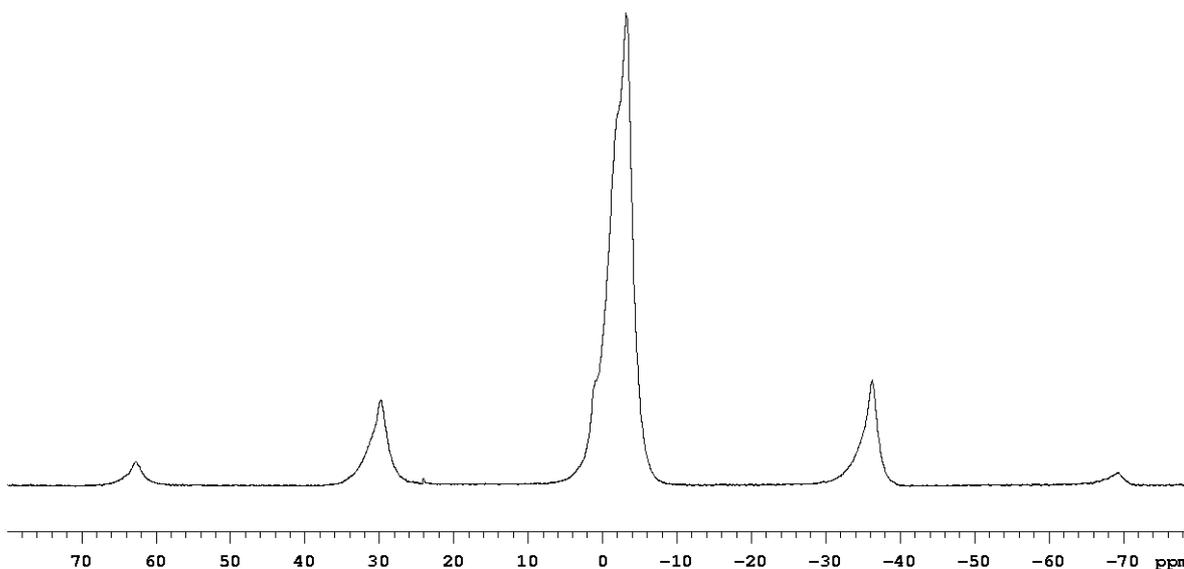
O espectro de RMN CP/MAS de  $^{31}\text{P}$  da matriz obtida sem a adição do surfactante, é apresentado na Figura 4.4, que mostra um único pico de ressonância intenso em  $\delta$  igual a 2,8 ppm indicando que os grupos estão na forma protonada e com vizinhança uniforme entre eles. As bandas satélites dispostas simetricamente em ambos os lados do pico central, sugerem caráter anisotrópico para o composto<sup>126-129</sup>. O único fosfato de cálcio descritos na literatura que apresenta este deslocamento químico é a hidroxiapatita, sugerindo conjuntamente com o difratograma de raios-x, à formação de hidroxiapatita em razão inicial Ca/P = 1.



**Figura 4.4** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para o fosfato de cálcio sem o surfactante

Para a matriz obtida com a adição do surfactante, o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  é mostrado na Figura 4.5, e apresenta um deslocamento químico numa região

completamente diferente da matriz anterior. Para esta matriz, aparece dois deslocamentos químicos, com valores  $\delta$   $-0,2$  e  $-1,5$ , os quais estão corroborando com os dados de RMN descritos na literatura para o fosfato dicálcio anidro (monetita)<sup>126-129</sup>.



**Figura 4.5** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para o fosfato de cálcio com o surfactante

#### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho é uma ferramenta importante para uma avaliação qualitativa da presença de grupos inorgânicos (fosfato).

O espectro para o fosfato de cálcio sem surfactante é mostrado na Figura 4.6.

Neste espectro, que corresponde ao fosfato de cálcio obtido sem surfactante, observou-se uma banda em  $3570\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída às vibrações de estiramento de grupo OH de  $\text{OH}^-$  e sua deformação aparece em torno de  $640\text{ cm}^{-1}$ <sup>130-132</sup>.

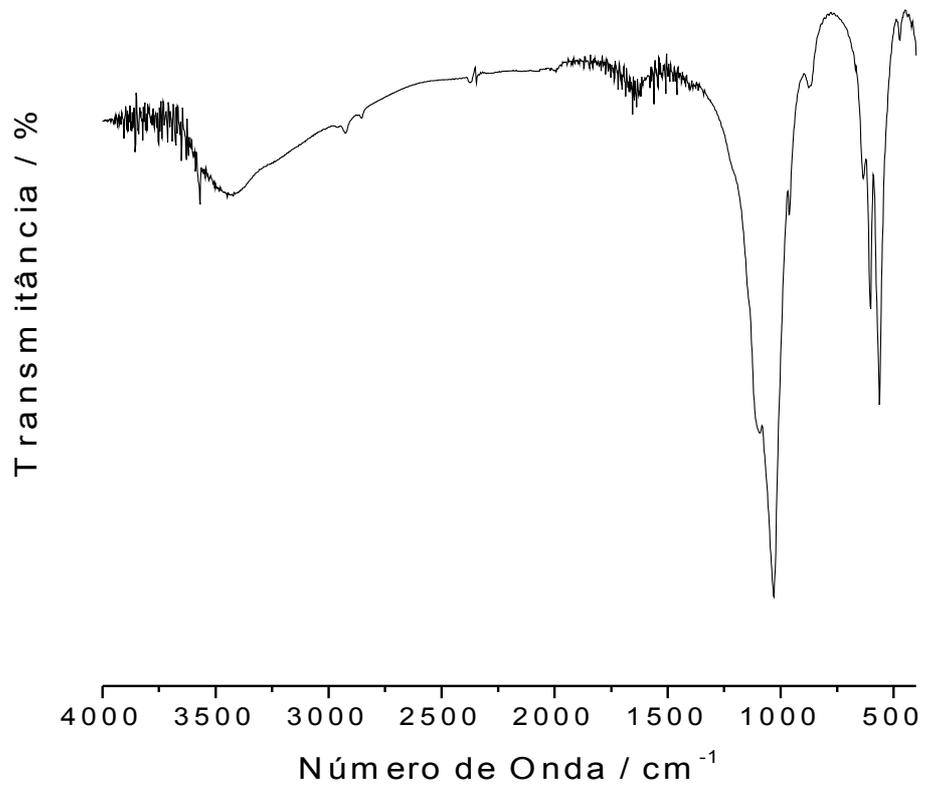
Uma banda larga aparece na região entre  $3700$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  atribuída à água fisicamente adsorvida. Em  $1620\text{ cm}^{-1}$  é relativa a deformação angular do grupo OH de água fisissorvida<sup>130-132</sup>.

Além disso, a banda  $865\text{ cm}^{-1}$  também pode ser resultado da incorporação de íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  que apresenta as bandas em regiões próximas<sup>130-132</sup>. A incorporação de  $\text{HPO}_4^{2-}$  pode ser suposta pelas condições de síntese do material, uma vez que esta ocorreu sem o controle do pH e em pH neutro a reação de equilíbrio dos íons fosfatos predominante é<sup>133</sup>



Outras bandas foram observadas em  $1087$ ,  $1030$  e  $956\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à deformação assimétrica de grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , em  $865\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento P-O(H) em  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A banda visualizada em  $610\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação assimétrica P-O de grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  e as bandas em  $560\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ , correspondem à deformação assimétrica P-O(H) de grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$ <sup>130-132</sup>.

A Tabela 4.1 traz um resumo das absorções observadas no espectro.



**Figura 4.6** – Espectro na região do Infravermelho para o fosfato de cálcio sem a adição do surfactante orgânico

**Tabela 4.1** - Bandas de absorção na região do infravermelho do fosfato de cálcio<sup>130-</sup>

132

Região de Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Designação
3700 – 2500	v O-H de H <sub>2</sub> O adsorvida e O-H de grupos
1620	OH
1087	δ O-H de H <sub>2</sub> O adsorvida
1030	v P-O do grupo PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
956	v P-O do grupo PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
865	v P-O do grupo PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
640	v P-O do grupo PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
610	v P-O(H) do grupo HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
560, 450	δ O-H de grupo OH
	δ P-O do grupo PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	δ P-O(H) do grupo HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

#### 4.1.4 Área Superficial

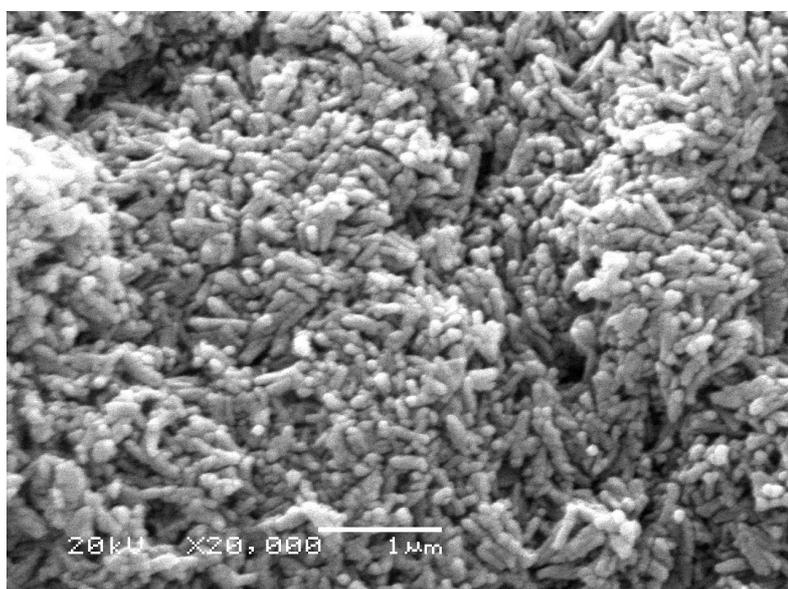
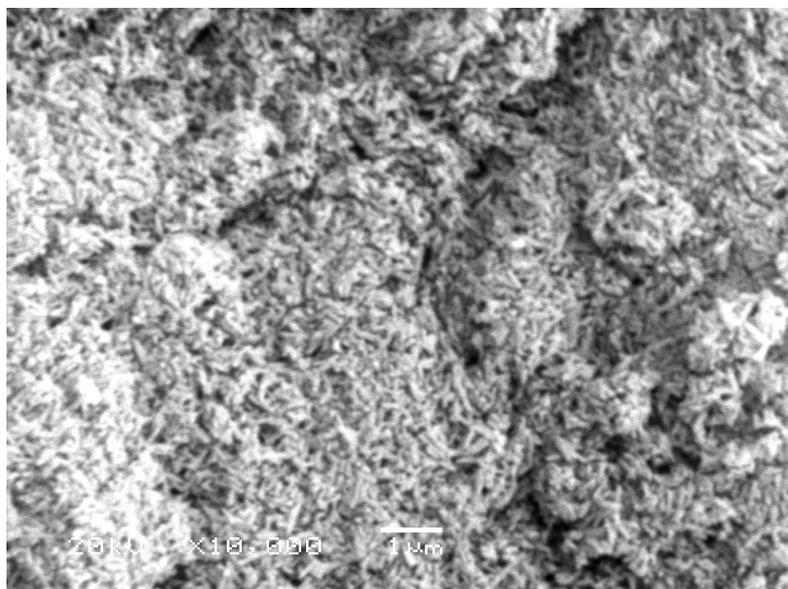
A morfologia dos fosfatos de cálcio varia de acordo com o método empregado para a síntese<sup>134</sup>. Para a hidroxiapatita a área superficial obtida através da síntese por precipitação é 58 m<sup>2</sup>/g.

Para os dados obtidos na literatura, a área superficial da hidroxiapatita varia entre 11 e 77 m<sup>2</sup>/g, com valor médio para os dados obtidos em nossa revisão de 50 m<sup>2</sup>/g<sup>100-103, 108-114</sup>.

Para a monetita, que foi obtido com a adição do surfactante, haverá uma mudança devido à presença do surfactante na superfície, que após a sua saída através da calcinação, espera-se a formação de poros, formando uma superfície porosa aumentando assim a capacidade de adsorção de nitrogênio na superfície.

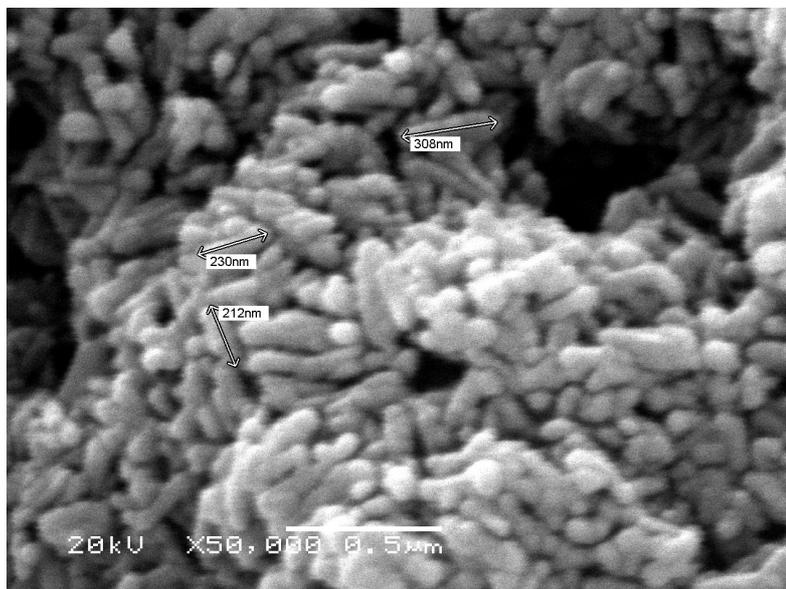
#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 4.7 encontra-se a micrografia referente ao fosfato de cálcio sintetizado sem a adição do surfactante orgânico.



**Figura 4.7** – Microscopia Eletrônica de Varredura para o fosfato sintetizado sem a adição do surfactante orgânico. A barra representa  $1\ \mu\text{m}$ .

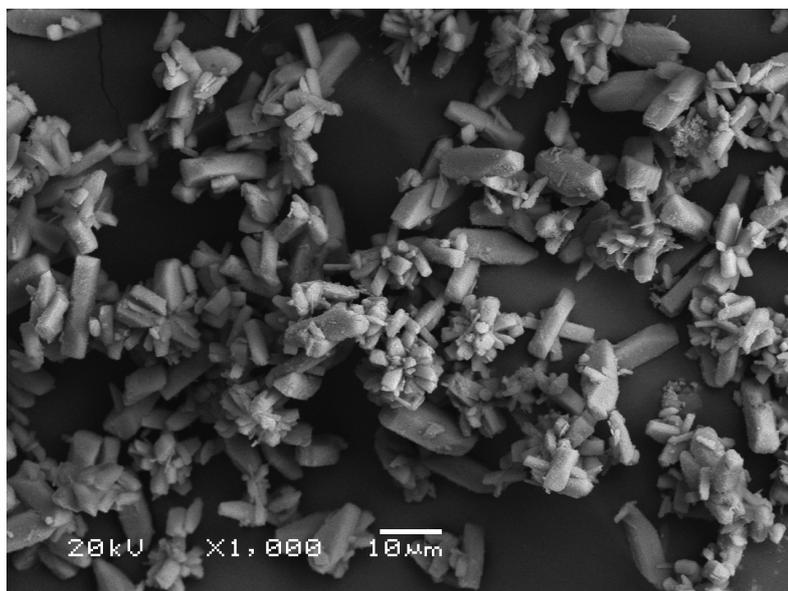
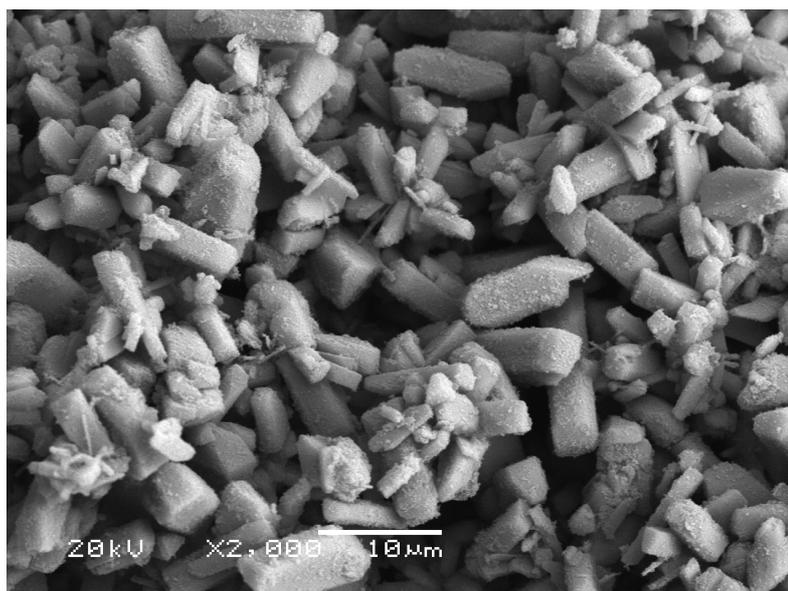
Podemos observar na Figura 4.7 uma uniformidade nas partículas do fosfato, onde estas formam aglomerados. Podemos observar também que as partículas têm formato de bastonetes. Na Figura 4.8 encontra-se uma micrografia com as medidas de tamanho de partículas variando entre 212 e 308 nm.



**Figura 4.8** – Micrografia do fosfato de cálcio sintetizado sem a adição do surfactante orgânico, apresentando as medidas do tamanho das partículas. A barra representa 0,5 µm.

Na Figura 4.9 encontra-se a micrografia do fosfato de cálcio sintetizado com a adição do surfactante orgânico. Podemos observar que a mudança na morfologia das partículas após a adição do surfactante, que era previsto devido estar ocorrendo a formação de uma nova fase observada também no DRX e no RMN, a monetita.

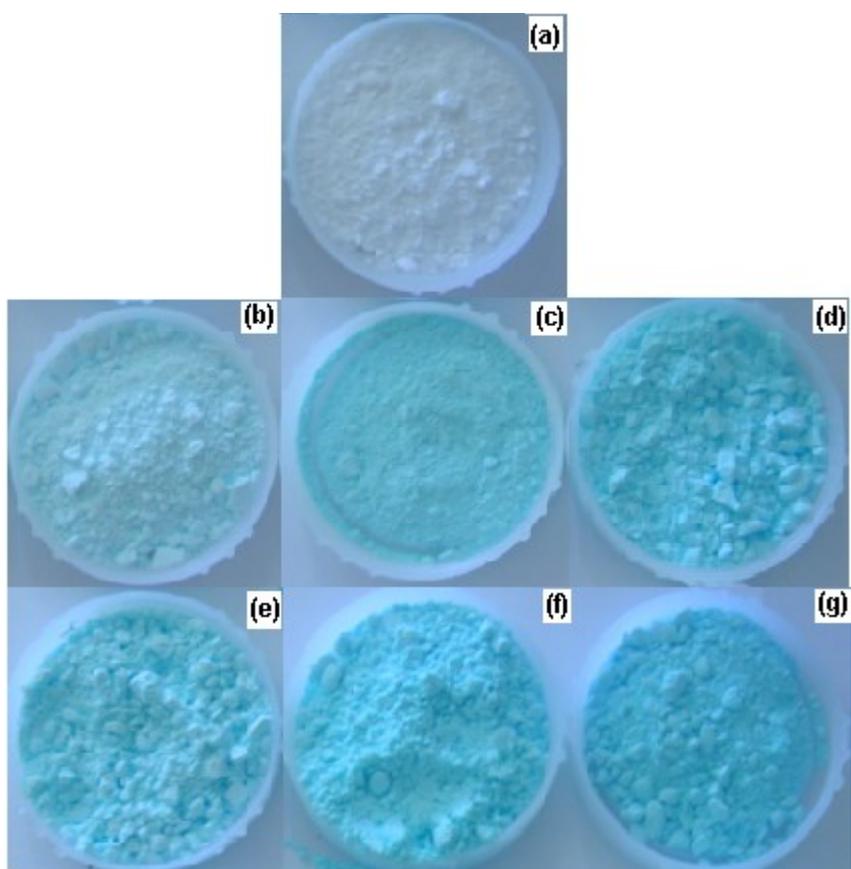
Observa-se na Figura 4.9 que este fosfato apresenta uma superfície plana, bem definida, na qual se podem ver seguimentos característicos em forma de blocos.



**Figura 4.9** – Micrografias das partículas do fosfato de cálcio com adição do surfactante. A barra representa 10 µm.

## 4.2 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio dopado com cobre

O fosfato de cálcio puro tem cor branca e os fosfatos de cálcio dopados com cobre apresentaram cor azul, cuja intensidade da cor aumentou com o teor de cobre no sólido. A cor foi atribuída à presença do cobre, que devido a presença de uma camada  $d$  parcialmente preenchido, onde é possível promover elétrons entre os estados espectroscópico de um mesmo nível  $d$  de maior energia, correspondendo a uma diferença de energia relativamente pequena, ocorrendo a absorção na região do visível<sup>135</sup>. Na Figura 4.10 encontram-se as macrofotografias dos pós obtidos.



**Figura 4.9** – Macrofotografia dos fosfatos de cálcio dopados com cobre (a) fosfato puro; e a dopagem de cobre com os teores: (b) 5%; (c) 10%; (d) 20%; (e) 30%; (f) 40% e (g) 50%.

### 4.2.1 Difração de Raios-X

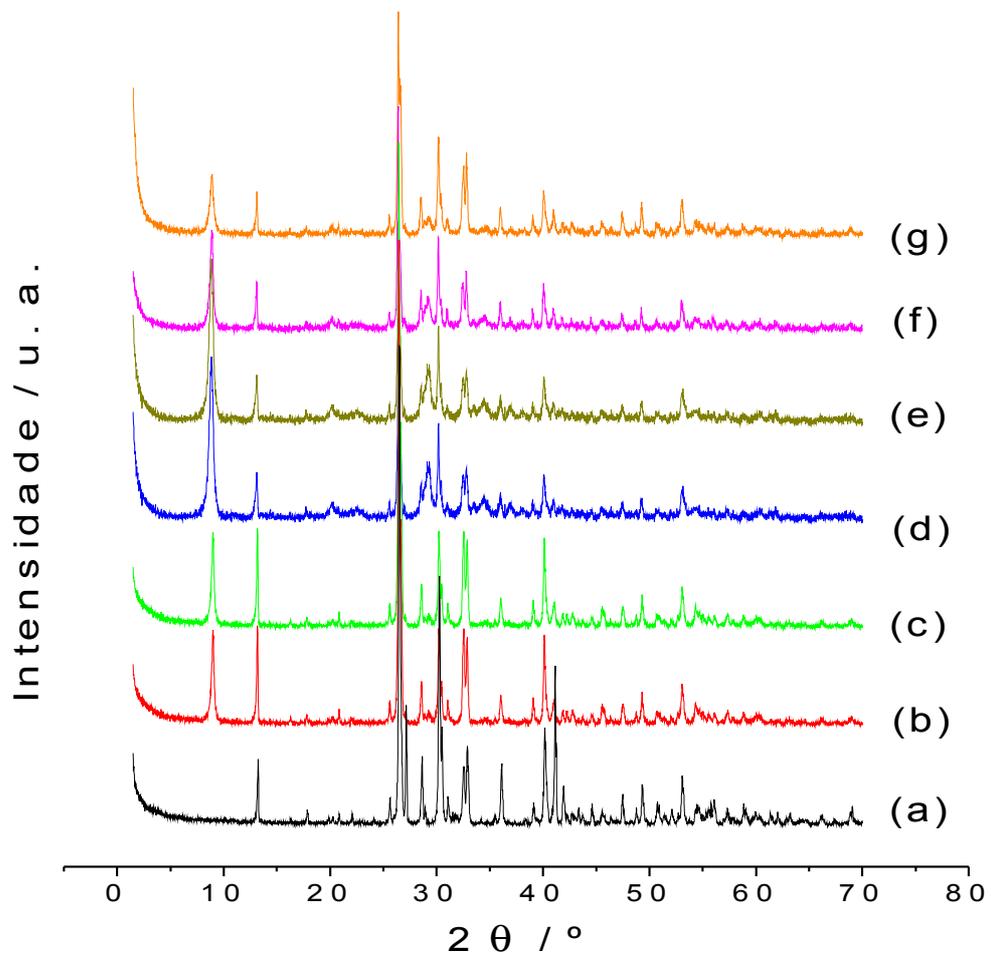
Na figura 4.11, encontra-se os difratogramas do fosfato de cálcio puro ( $\text{CaHPO}_4$ ), e dos fosfatos dopados com cobre,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4$  com  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  e  $0,5$ .

Podemos observar que após a adição do cobre na estrutura, Figura 4.11 (b) à (g), que há a formação de um novo pico em  $2\theta = 8,85^\circ$ , com distância interlamelar igual a  $9,98 \text{ \AA}$  e o segundo pico corresponde ao da monetita em  $2\theta = 13,18^\circ$ , com distância interlamelar igual a  $7,45 \text{ \AA}$ . Acredita-se que esta primeira reflexão é característico do novo material que está sendo formado, apresentando dois espaços interlamelares, representado na Figura 4.12, uma vez que neste material há apenas cálcio e cobre em sua composição, e não é encontrado nenhum fosfato de cobre, nem de cálcio com pico nesta região<sup>27, 136</sup>.

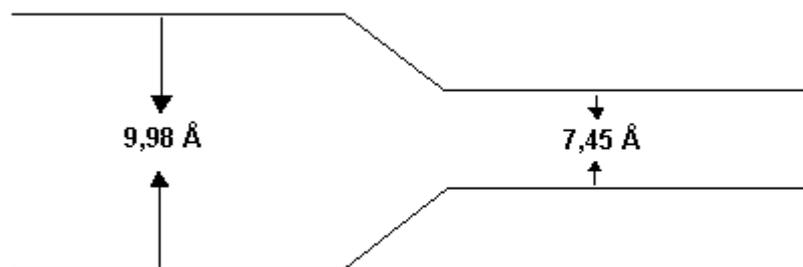
Podemos observar também que nos DRX dos fosfatos dopados (Figuras 4.11 (b) – (g)), que nenhuma mudança significativa ocorreu em outras regiões do difratograma.

Duas suposições poderiam ser feitas: primeiro, formação de duas fases ou segundo formação de uma fase heterogênea composta de domínios com cobre contendo espaçamento de  $9,98 \text{ \AA}$  e com cálcio com distância de  $7,45 \text{ \AA}$ .

Essas proposições foram verificadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 4.11** – Difratoogramas de Raio-X do fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g)



**Figura 4.12** – Esquema sugerido para os dois planos da estrutura do fosfato de cálcio dopado com cobre

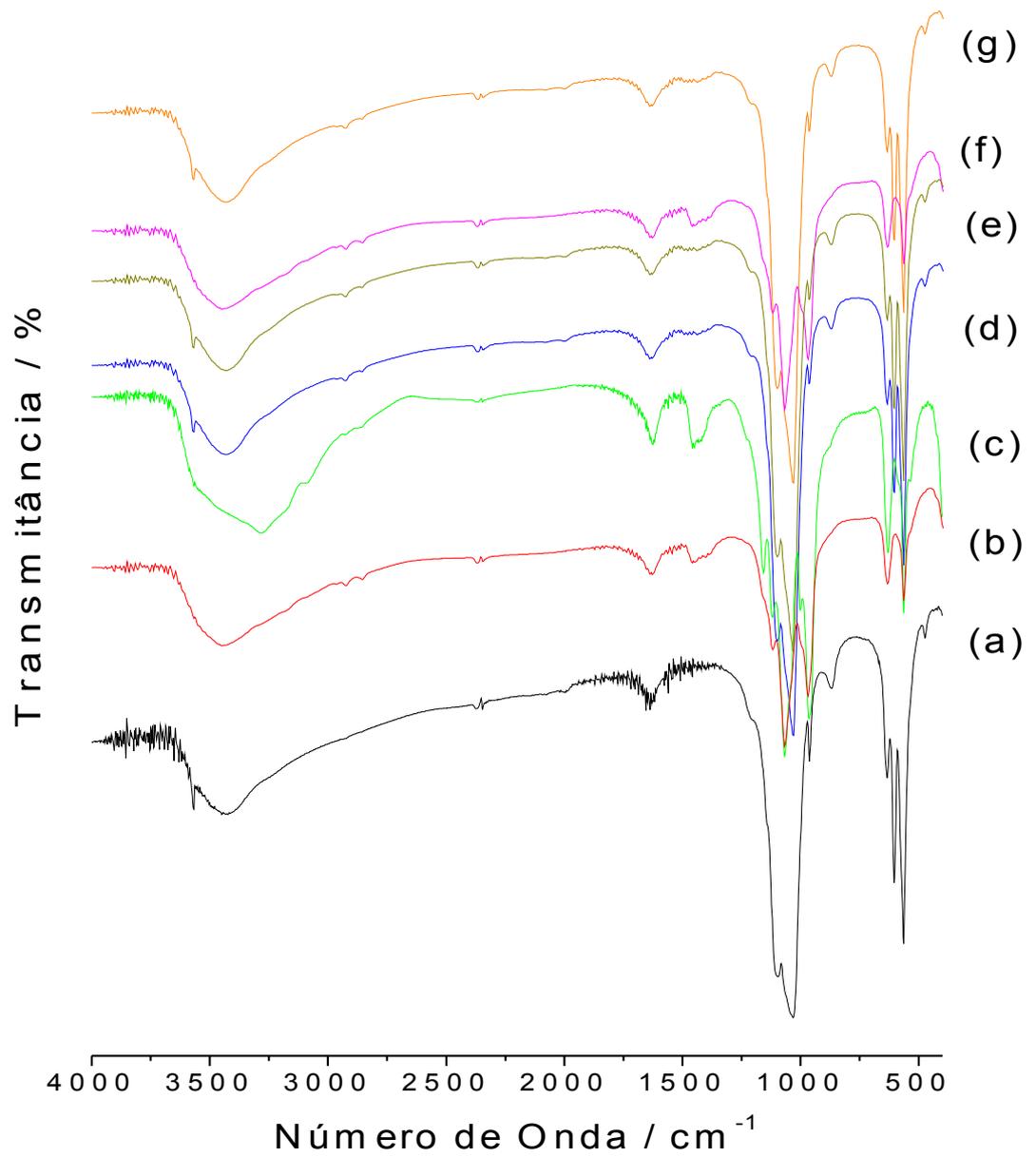
#### 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais sintetizados são apresentados nas figuras 4.13 e 4.14.

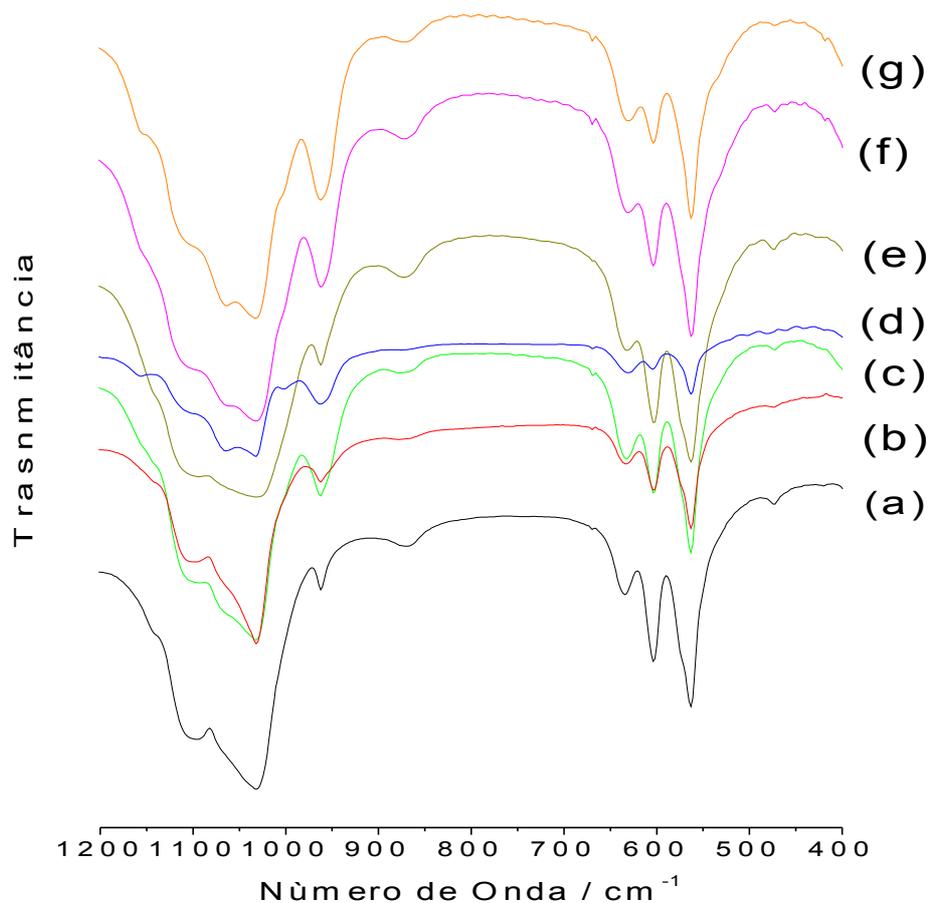
Conforme se observa em 4.13 (a-g) na região de  $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ , não houve mudança significativa comparando com os dados em 4.13a, apenas a banda referente à presença de  $\text{NH}_3^+$  próximo à  $1400\text{ cm}^{-1}$  (4.13 (b) a (g)). As possíveis variações poderiam surgir em região abaixo de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , com o deslocamento da banda atribuída ao estiramento P-O. Assim, foi feito um aumento nos espectros na região do infravermelho, na região abaixo de  $1200\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ , conforme Figura 4.14 <sup>136</sup>.

Novamente se observa com a aproximação da figura, que nesta região, nenhuma mudança ocorreu após a adição do cobre na estrutura do fosfato de cálcio.

As atribuições das bandas presentes nestes espectros são mostradas na Tabela 4.1, da seção 4.1.3.



**Figura 4.13** – Espectros na região do infravermelho para o fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g)



**Figura 4.14** – Espectros na região do infravermelho para o fosfato de cálcio puro (a) e dopados com cobre: 5% (b); 10% (c); 20% (d); 30% (e); 40% (f) e 50% (g)

#### 4.2.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram utilizadas para investigarmos a estabilidade térmica dos fosfatos de cálcio dopados com cobre.

Os dados obtidos foram comparados com os valores disponíveis da literatura para a monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ), uma vez que o fosfato dopado corresponde à estrutura deste fosfato.

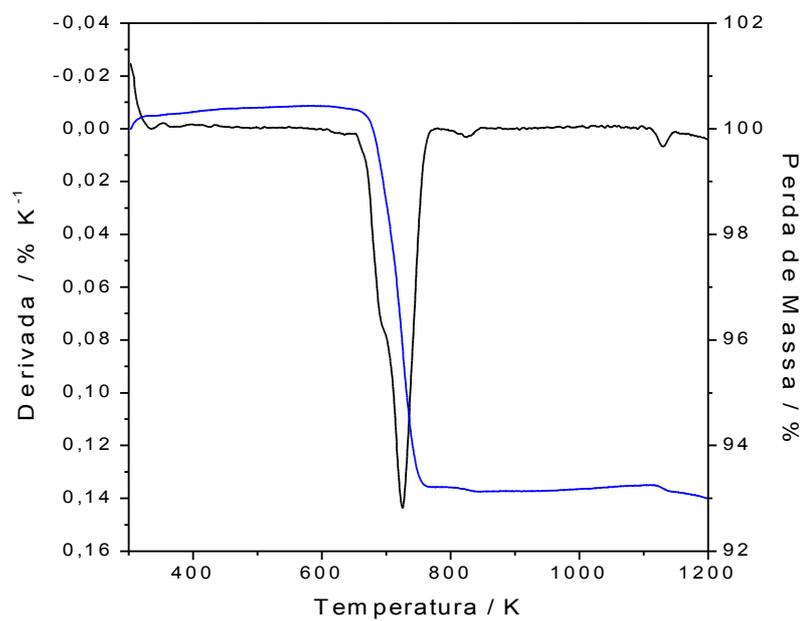
O primeiro evento de decomposição da monetita acontece entre 593 e 613 K, transformando-se em  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , através da condensação do grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$ , conforme a equação 4.5:



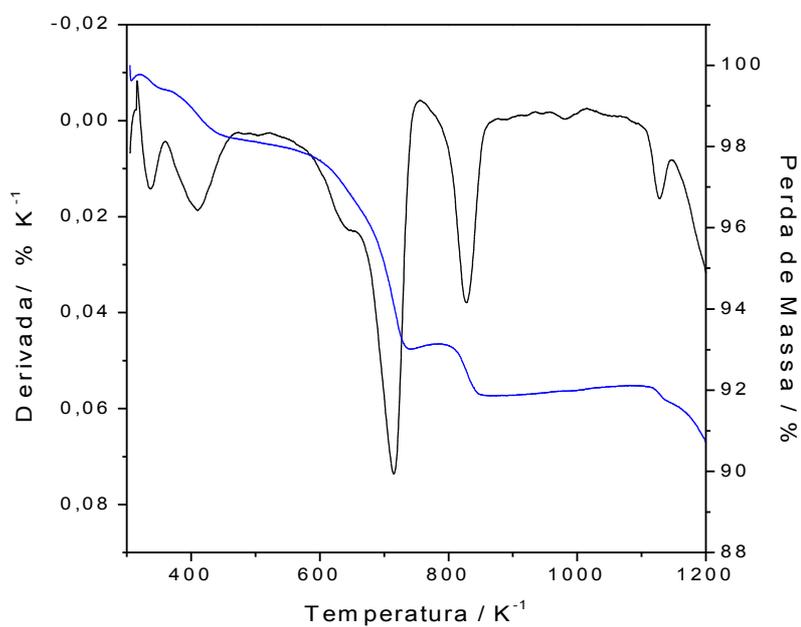
Equação 4.5

Um segundo evento de mudança de fase em 973 K, onde o  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  é transformado para a forma  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Um terceiro e último evento em 1473 K, é correspondente à transformação para  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , que é a forma mais estável termicamente dentre os fosfatos de cálcio<sup>27, 124, 137-140</sup>.

Nas Figuras 4.15 à 4.18, encontram-se as curvas termogravimétricas e suas derivadas atribuídas aos fosfatos dopados em composições de 5, 10, 30 e 50%, que correspondem à  $\text{Ca}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{HPO}_4$  e  $\text{Ca}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{HPO}_4$ , respectivamente.



**Figura 4.15** – Curva termogravimétrica e sua derivada do  $\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{HPO}_4$



**Figura 4.16** – Curva termogravimétrica e sua derivada do  $\text{Ca}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{HPO}_4$

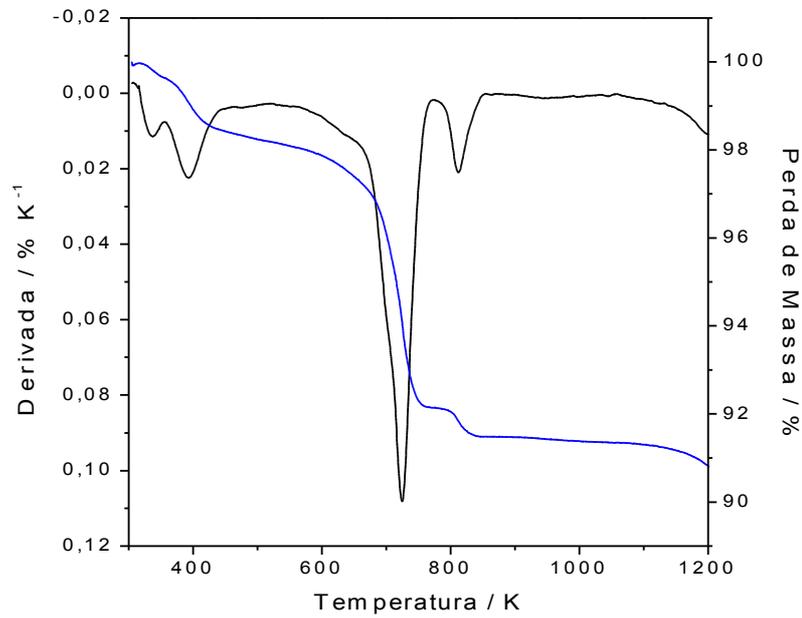


Figura 4.17 – Curva termogravimétrica e sua derivada do  $\text{Ca}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{HPO}_4$

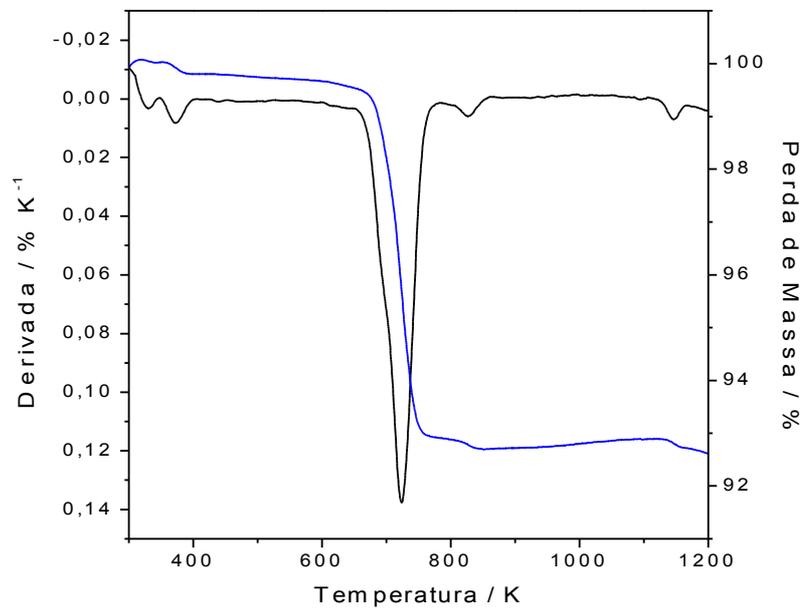
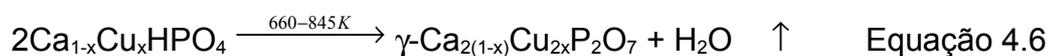


Figura 4.18 – Curva termogravimétrica e sua derivada do  $\text{Ca}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{HPO}_4$

Podemos observar nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 que as decomposições ocorrem abaixo de 450 K, é devido à água fisicamente adsorvida. As etapas de perda de massa associadas à saída de água fisissorvida devem ser desconsideradas para efeito de comparação de estabilidade térmica das matrizes dopadas.

Assim, considerando apenas os eventos de decomposição, o primeiro evento ocorre entre 660 e 745 K em todos os casos, que correspondem ao início da condensação dos grupos  $\text{HPO}_4^{2-}$ , terminando com o segundo evento, entre 795 e 845 K. Estes dois eventos correspondem à transformação total em  $\gamma\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$ , conforme a equação:



O terceiro evento se inicia a partir de 1120 K, pode estar associado à fusão do cobre, uma vez que os ortofosfatos de cobre fundem em torno de 1150 K<sup>141, 142</sup>, e a perda de massa deve estar relacionada à liberação de oxigênio. Ball<sup>141</sup> cita que os fosfatos de cobre(II) liberam oxigênio logo em seguida a fusão ocorrer, sendo esta constatado por ele.

Ao desconsiderarmos as perdas iniciais, correspondentes à água fisissorvida, todos os outros eventos de decomposição são correspondentes entre si. Ainda sem considerar a água fisissorvida, a decomposição varia de 5 a 7,2% para os fosfatos dopados. O valor teórico era de 6,6%.

Ao compararmos estes resultados com os valores descritos na literatura observamos que os fosfatos dopados com cobre são mais estáveis termicamente que a monetita.

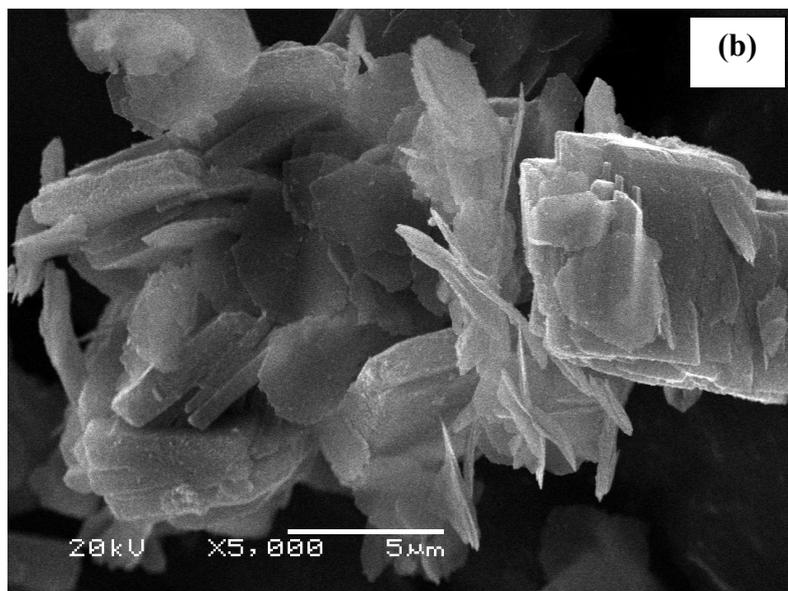
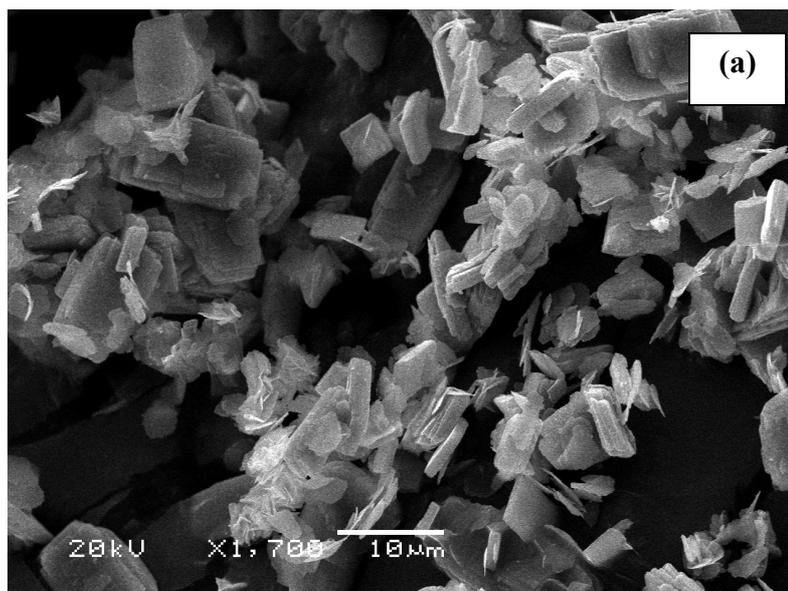
Assim, os fosfatos mistos são estáveis termicamente até 600 K e estes sofre uma transformação com saída de água estrutural e estes tornam-se totalmente instáveis após 1100 K ao ocorrer a fusão.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 4.19 à 4.22 estão os dados de microscopia eletrônica para os fosfatos dopados com 5, 10, 30 e 50% de cobre.

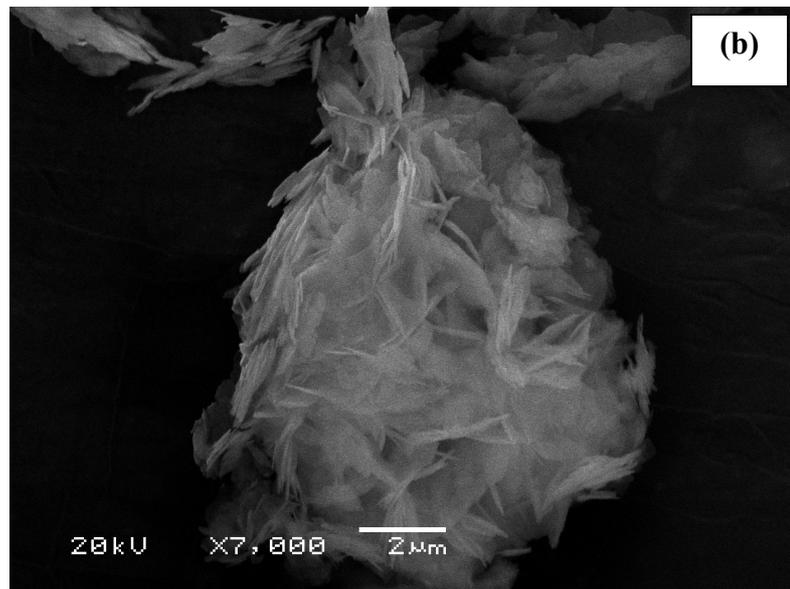
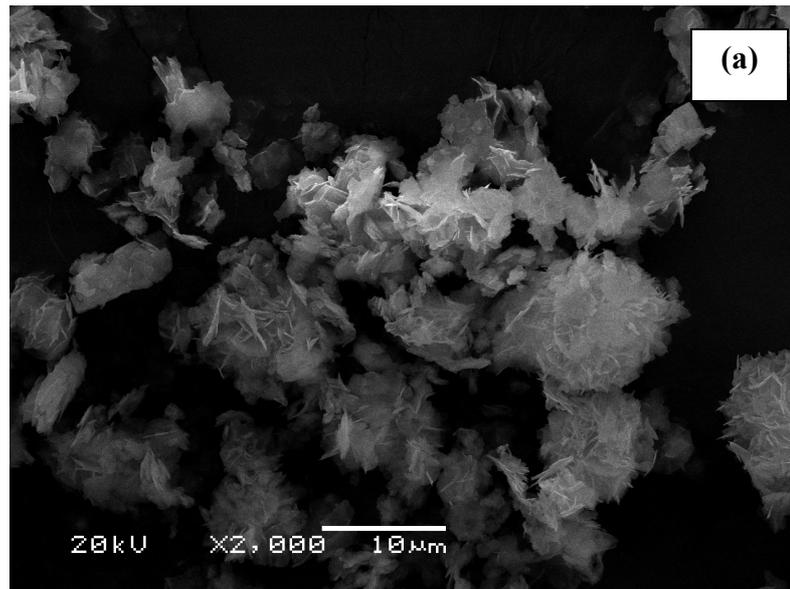
Na Figura 4.19, que corresponde ao fosfato dopado com 5 % de cobre, podemos observar na Figura 4.19 (a), que as partículas possuem morfologia plana em forma de blocos. Ao aproximar mais a imagem (Figura 4.19 (b)), observamos que estes blocos são formados por folhas empilhadas, sugerindo a formação de uma fase lamelar conforme os dados de difração de Raios-X.

Em todas as imagens observou-se a formação de uma única fase.



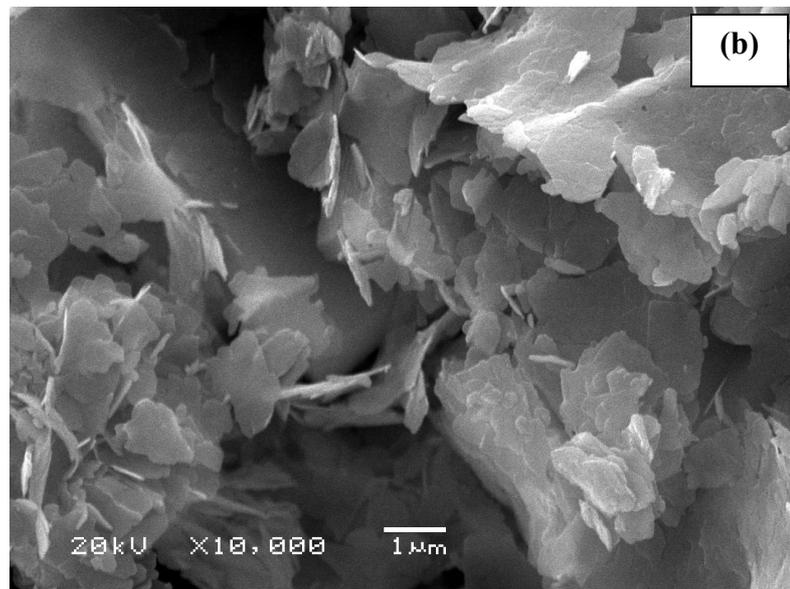
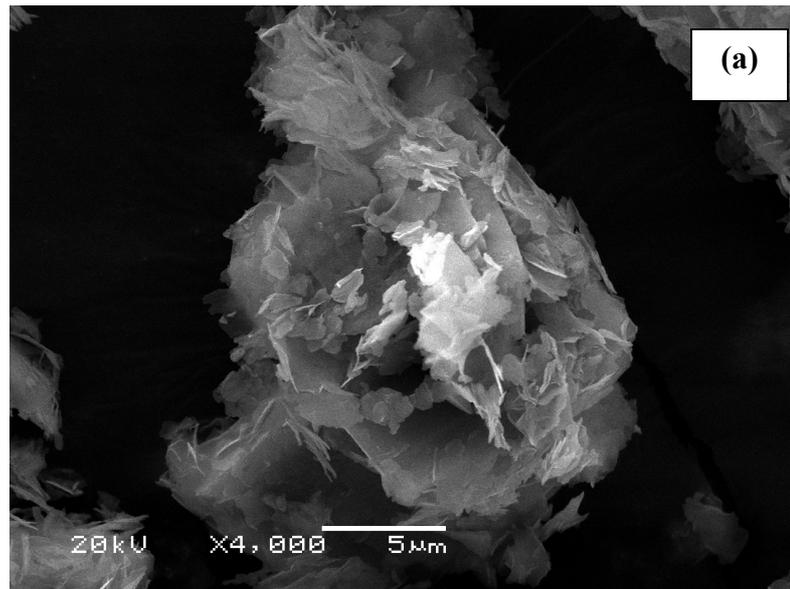
**Figura 4.19** – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre1, onde a barra representa 10 μm (a) e 5 μm (b).

Na Figura 4.20, encontra-se a micrografia referente ao fosfato dopado com 10% de cobre, onde também podemos observar que as partículas possuem forma de folhas, porém formando aglomerados, diferenciando assim do fosfato dopado com 5%.



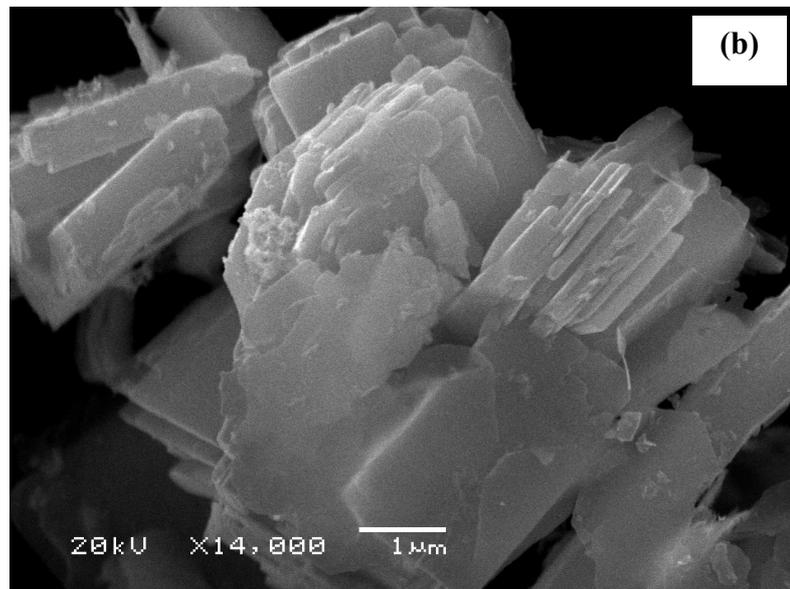
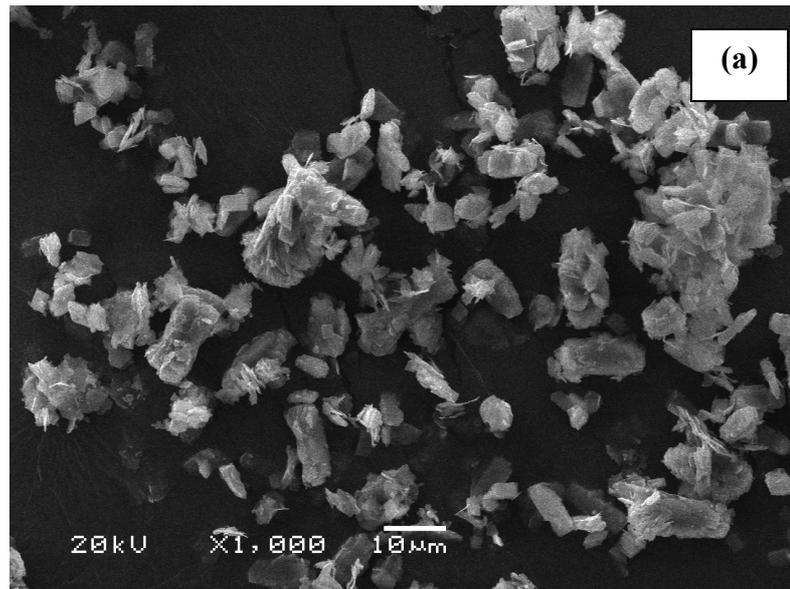
**Figura 4.20** – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre<sub>2</sub>, onde a barra representa 10 µm (a) e 2 µm (b).

Na Figura 4.21, atribuída ao fosfato dopado com 30% de cobre, observamos novamente a presença das folhas, sendo esta micrografia muito semelhante à apresentada na Figura 4.20. Na micrografia mostrada na Figura 4.21 (b), a formação lamelar é ainda melhor visualizada.



**Figura 4.21** – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre<sub>4</sub>, onde a barra representa 5 µm (a) e 1 µm (b).

Na Figura 4.22, encontram-se as micrografias, que correspondem ao fosfato de cálcio dopado com 50% de cobre, onde podemos observar nas imagens que há formação de blocos a partir de folhas, sendo estes semelhantes aos apresentados na Figura 4.19.



**Figura 4.22** – Micrografia eletrônica de Varredura do Cobre6, onde a barra representa 10  $\mu\text{m}$  (a) e 1  $\mu\text{m}$  (b).

#### 4.2.5 Área Superficial

A determinação da área específica dos fosfatos de cálcio dopados com cobre é essencial para a caracterização textural do material sintetizado. Ela foi determinada através do método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)<sup>116</sup>. Encontra-se

na Tabela 4.2, os valores encontrado para as áreas específicas dos materiais sintetizados.

**Tabela 4.2** – Valores de área superficial para os fosfato dopados com cobre

<b>Amostra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup> / g)</b>
Cobre1	2,17
Cobre2	19,07
Cobre4	12,75
Cobre6	5,26

### 4.3 Troca Iônica com Cobre

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando uma certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida como isoterma de adsorção.

Genericamente as isotermas de adsorção sólido – líquido podem ser classificadas baseado na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES<sup>143</sup>, em quatro classes: **S**, **L**, **H**, e **C**, que são classificadas em subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta, conforme ilustrado na Figura 4.23. Vejamos a caracterização de cada uma dessas classes:

**L** ( Langmuir ) : Concavidade para baixo, são as mais comuns e representam adsorção em monocamadas.

**S** : Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H : Representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.

C : Comum em adsorventes microporosos, possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

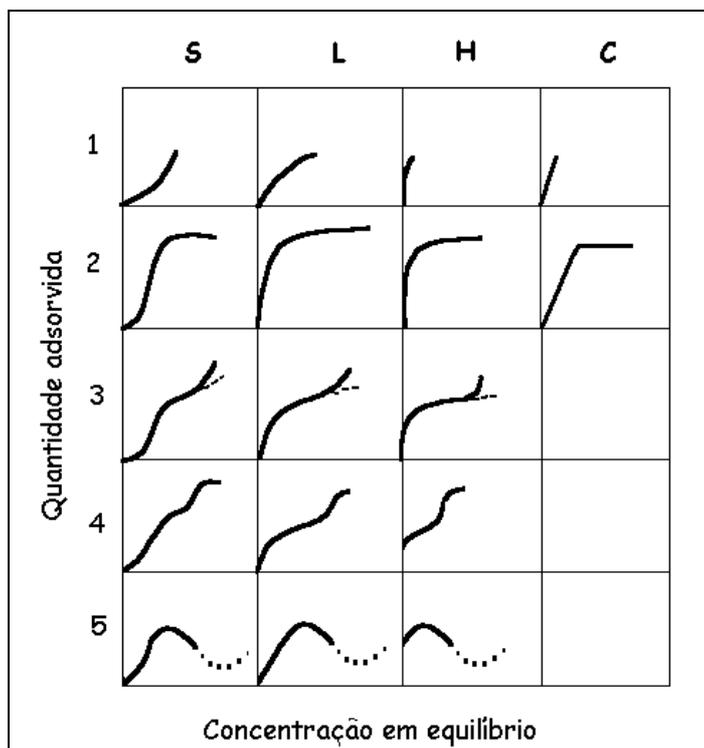
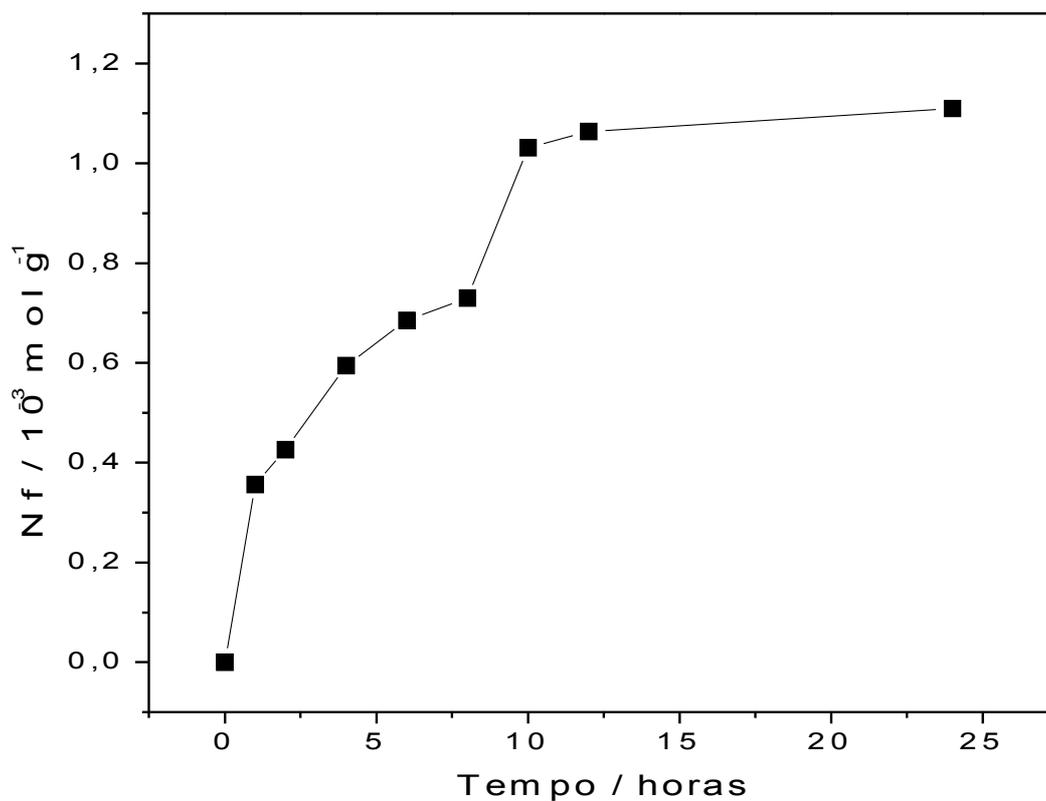


Figura 4.23 - Classificação das isotermas segundo Gilles<sup>141</sup>.

As reações de troca iônica são sensíveis a diversos fatores como a temperatura da reação, tempo de reação, pH do meio, concentração dos reagentes, morfologia do adsorventes, entre outros. Um estudo sistemático de alguns desses fatores foi realizado para o processo de troca catiônica envolvendo o cobre (II).

#### 4.3.1 Influência do Tempo

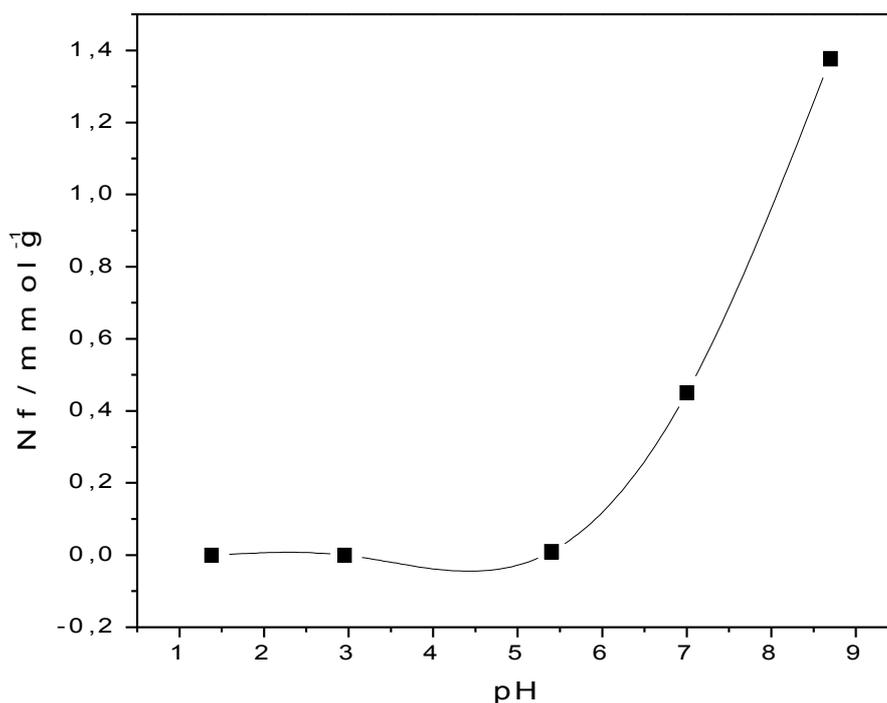
A influência do tempo é utilizada para determinarmos o tempo de equilíbrio onde ocorre a maior capacidade de troca iônica do cobre com a matriz de fosfato de cálcio. Foram utilizados os tempos de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 horas. Os resultados obtidos estão na Figura 4.24. Ao analisarmos o gráfico, podemos observar que a reação praticamente entra em equilíbrio cinético após 10 horas.



**Figura 4.24** - Influência do tempo na troca iônica de cobre em fosfato de cálcio a 298 K e 1 atm.

#### 4.3.2 Influência do pH

Para verificarmos a influência do pH na troca iônica do cobre com o fosfato de cálcio, utilizamos cinco tampões em pH diferentes: 1,38; 2,95; 5,40; 7,00 e 8,70, estes dados são mostrados na Figura 4.24. No pH 1,38 e 2,95, não ocorreu a troca devido a esfoliação da matriz, tornando-a assim instável nestas condições. No pH 8,70 onde ocorre a maior capacidade de troca do cobre com a matriz do fosfato, justifica-se devido este pH ser o mais estável para a matriz da hidroxiapatita.



**Figura 4.25** - Influência do pH na troca iônica de cobre em fosfato de cálcio a 298 K e 1 atm.

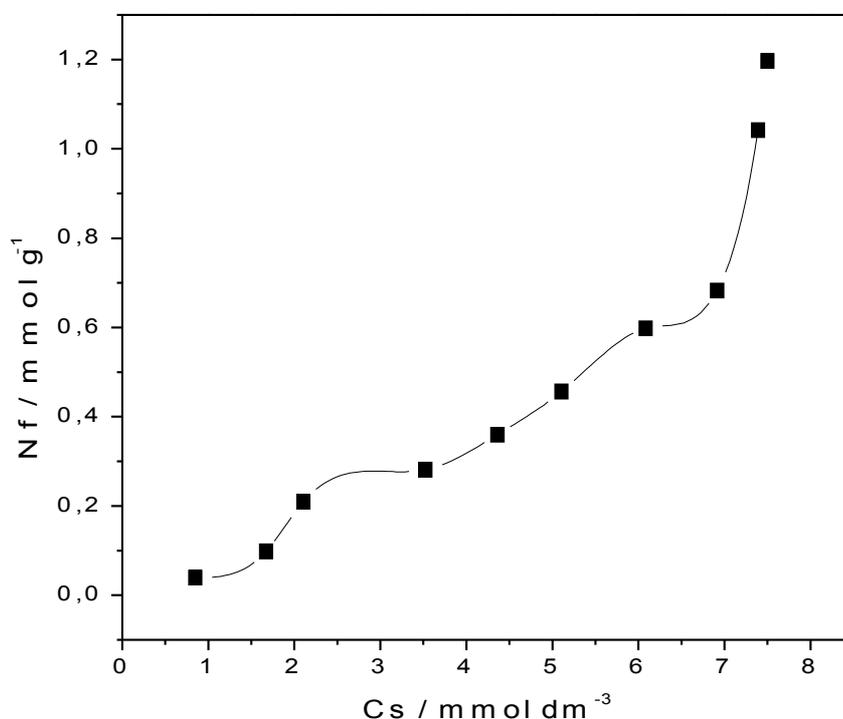
### 4.3.3 Influência da Concentração

Após a obtenção dos dados referentes à influência de tempo e pH, analisaremos agora a influência da concentração. A influência da concentração foi verificada variando a concentração do sal metálico entre  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .

Assim, as soluções contendo cobre foram colocadas em contato com o fosfato de cálcio, por um tempo de 10 horas e pH 8,70, sob agitação constante.

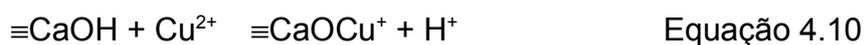
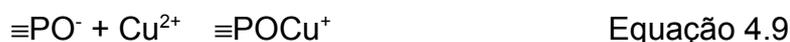
A Figura 4.26 mostra a isoterma de troca iônica que pode ser classificada conforme Gilles, no tipo 3S.

**Figura 4.26** - Influência da concentração na troca iônica de cobre em fosfato de



cálcio a 298 K e 1 atm.

A extensão da troca iônica é tal, que torna-se difícil de avaliar nos sistemas estudados com os fosfatos, o seu mecanismo porque pode ocorrer a desprotonação (equação 4.8-4.10), coprecipitação (equação 4.11 e 4.12), e possivelmente outras reações podem mascarar a concentração de cálcio nas soluções finais<sup>100</sup>.





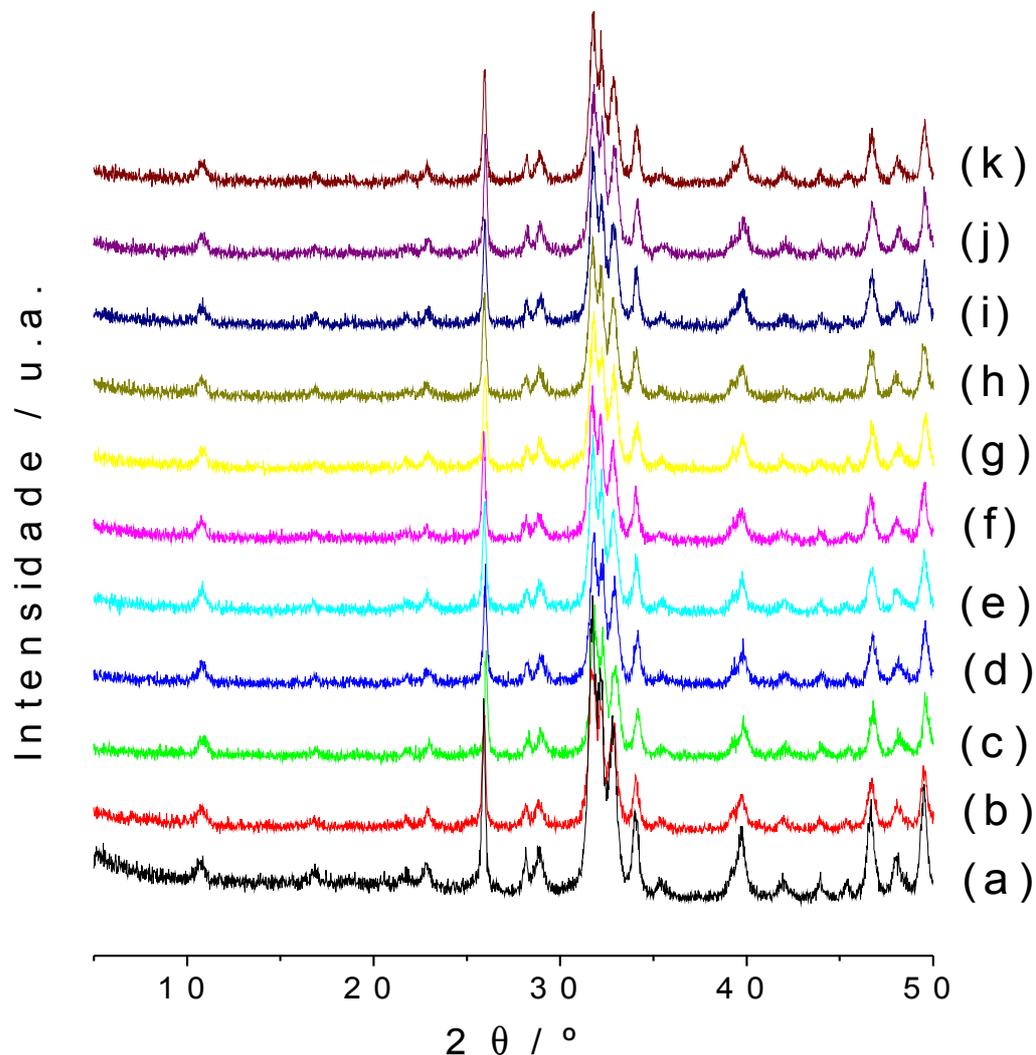
#### 4.3.4 Caracterização do Fosfato de Cálcio após a troca iônica

Após o processo de troca iônica, o sólido foi separado do sobrenadante através do processo de filtração simples utilizando papel de filtro. Os sólidos foram secos e caracterizados e estes foram comparados com o material de partida para a verificação de possíveis mudanças.

##### 4.3.4.1 Difração de Raios-X

Na Figura 4.27 encontram-se os difratogramas do fosfato de cálcio antes (a) e após a troca iônica (b) à (k). Podemos observar que nenhuma mudança pode ser observada nos difratogramas<sup>119-121</sup>.

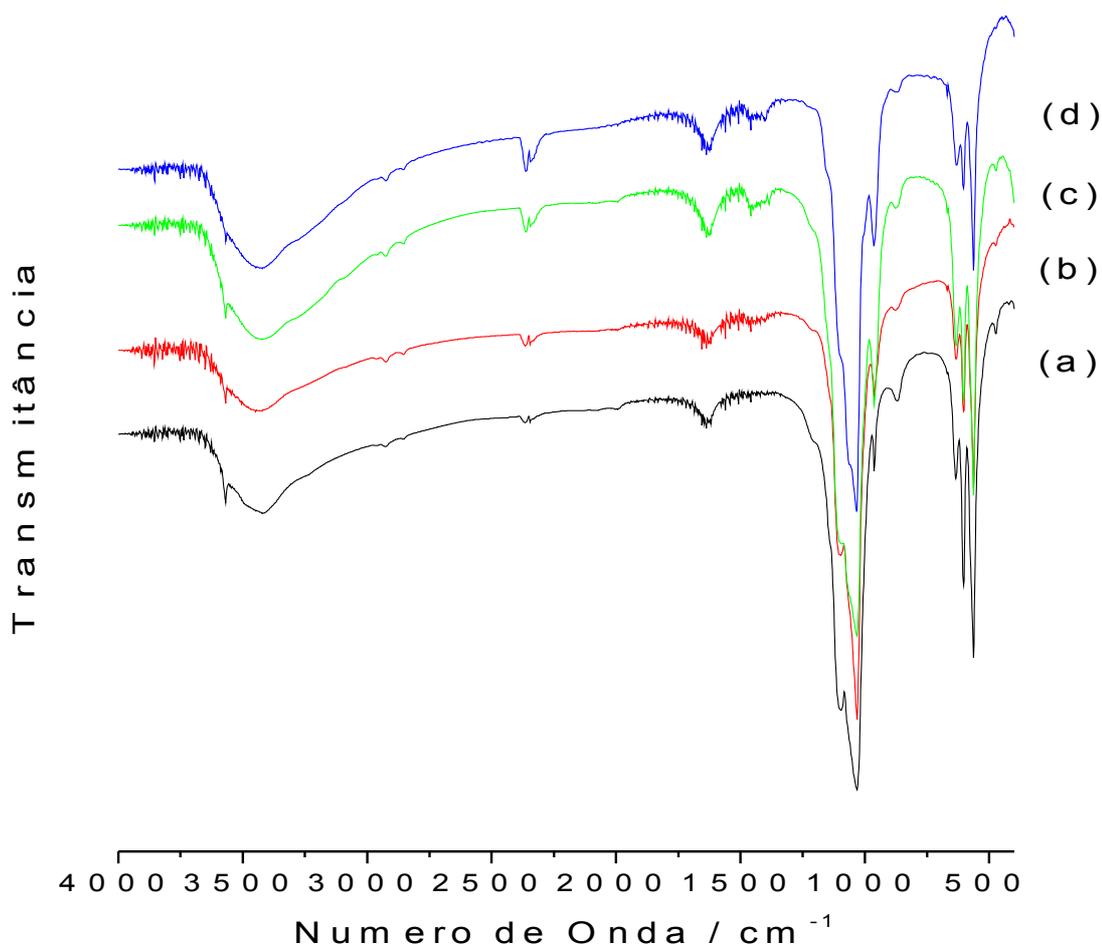
Figura 4.27 – Difratoograma de Raios-X do fosfato de cálcio antes (a) e após a troca



iônica: (b) 0,039 mmol g<sup>-1</sup>; (c) 0,10 mmol g<sup>-1</sup>; (d) 0,21 mmol g<sup>-1</sup>; (e) 0,28 mmol g<sup>-1</sup>; (f) 0,36 mmol g<sup>-1</sup>; (g) 0,46 mmol g<sup>-1</sup>; (h) 0,60 mmol g<sup>-1</sup>; (i) 0,68 mmol g<sup>-1</sup>; (j) 1,04 mmol g<sup>-1</sup> e (k) 1,20 mmol g<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

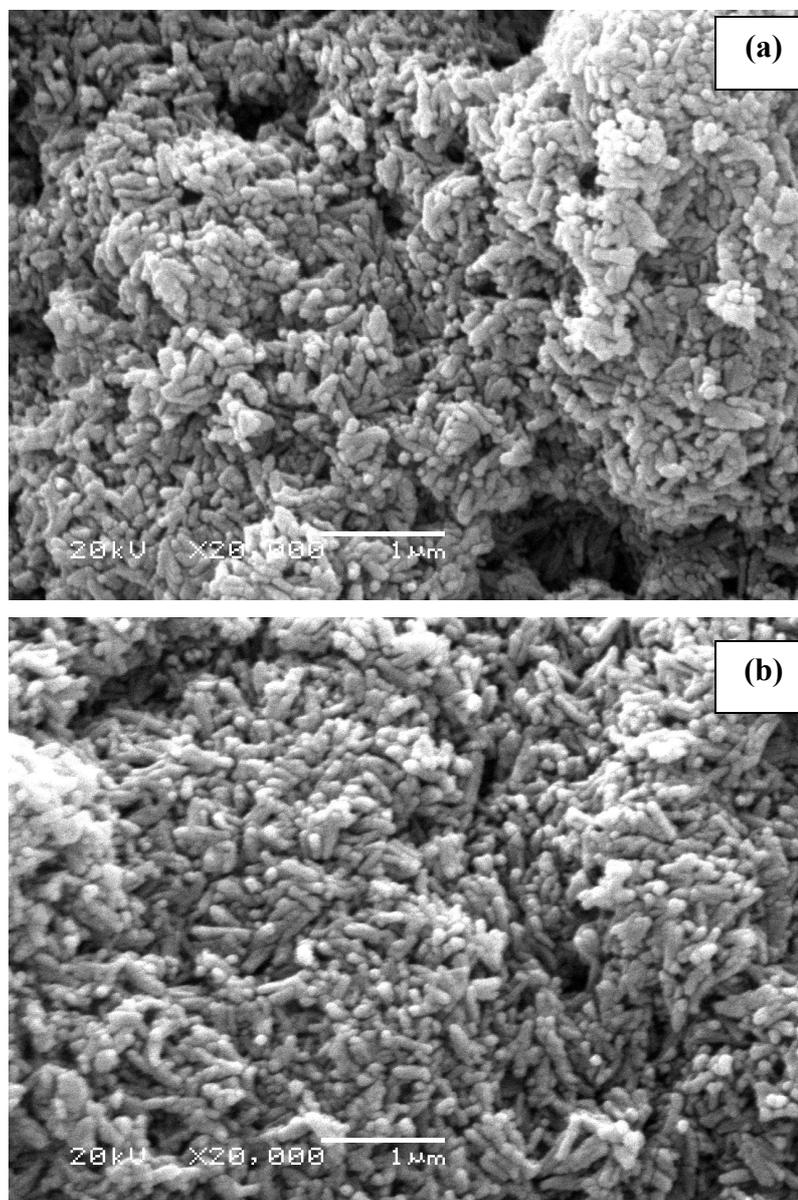
Podemos observar também, através dos espectros na região do infravermelho, através da Figura 4.28, que nenhuma mudança ocorreu após a troca iônica do cobre na matriz<sup>130-132</sup>. Os dados correspondentes à absorção na matriz de fosfato de cálcio puro encontram-se na Tabela 4.1, na seção 4.1.3.



**Figura 4.28** – Espectros na região do Infravermelho do fosfato de cálcio puro (a) e troca com cobre (b) 0,21 mmol g<sup>-1</sup>; (c) 0,60 mmol g<sup>-1</sup> e (d) 1,20 mmol g<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

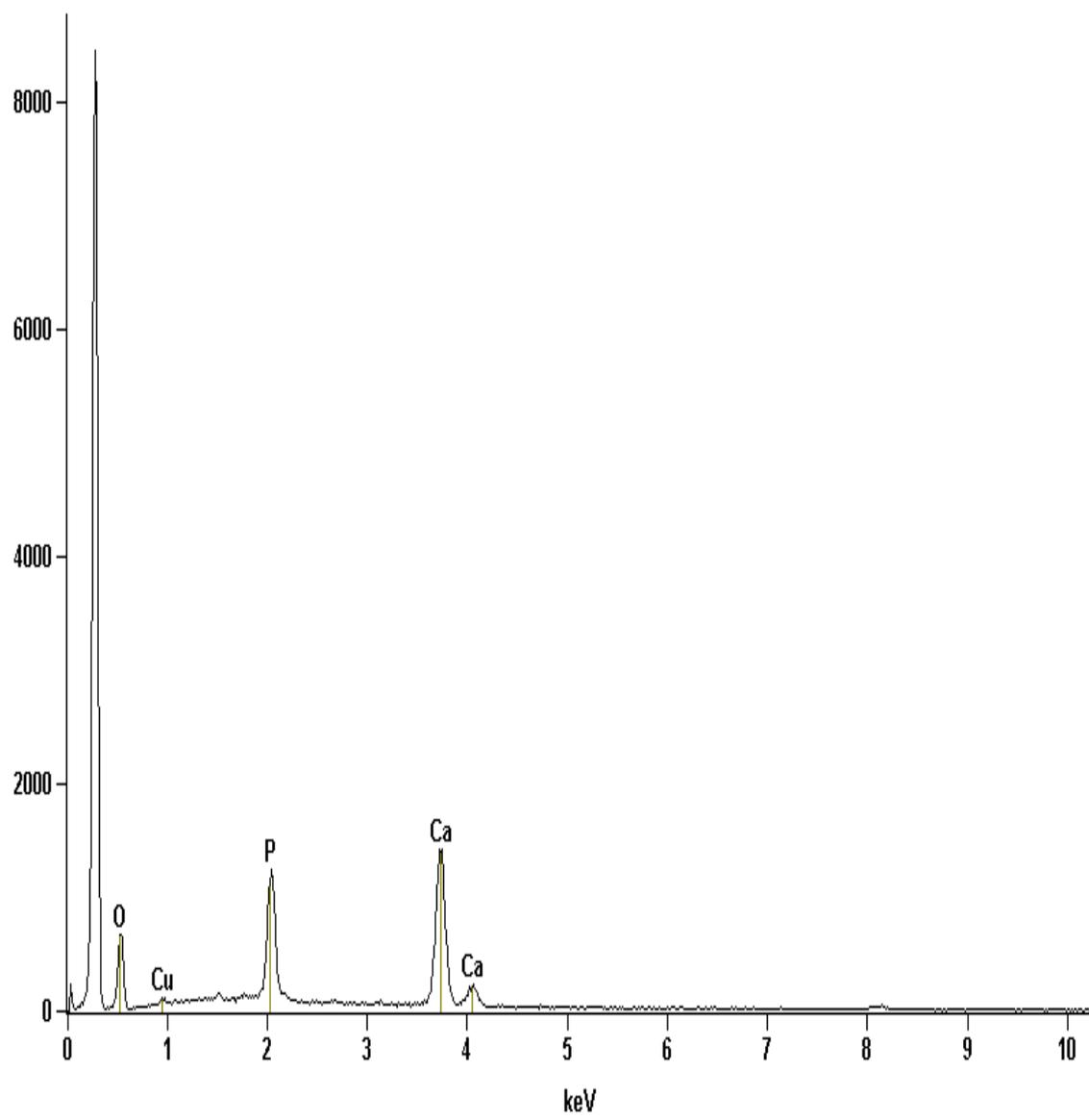
Na Figura 4.29, temos as micrografias do fosfato de cálcio puro (a) e trocado com cobre (b), onde podemos observar que nenhuma mudança ocorreu com as partículas do fosfato de cálcio após a troca iônica.



**Figura 4.29** – Micrografias do fosfato de cálcio puro (a) e trocado com cobre (b) 1,20 mmol g<sup>-1</sup>

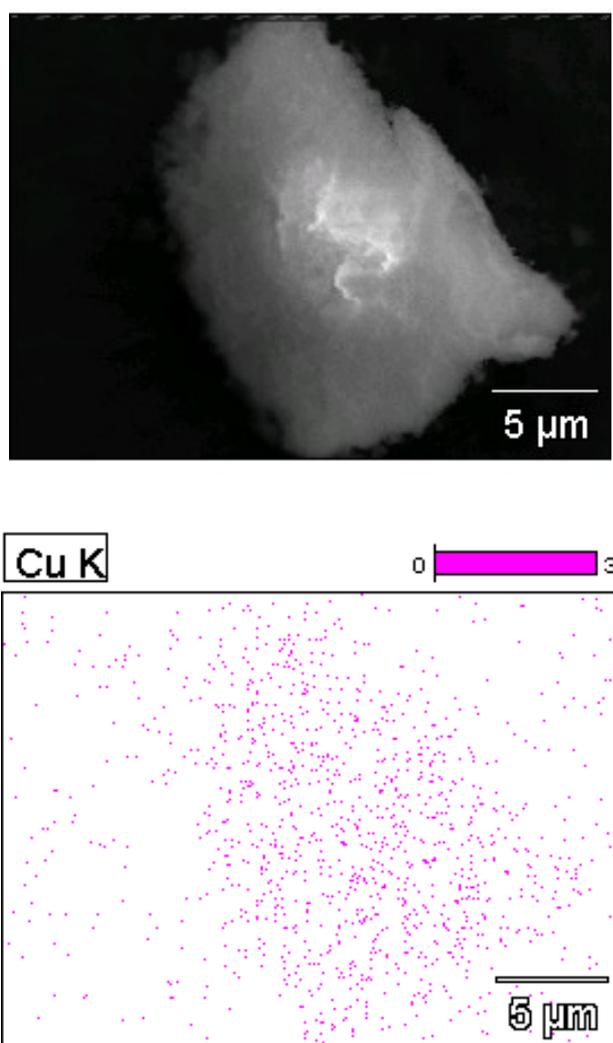
#### 4.3.4.4 Mapeamento do Cobre

No espectro de EDS mostrado na Figura 4.30 indica a presença dos elementos presentes na matriz após a troca iônica. O pico que aparece abaixo de 1 keV refere-se ao cobre, comprovando assim que a troca iônica ocorreu, e que o metal permaneceu na matriz.



**Figura 4.30** – Espectro de EDS do fosfato de cálcio trocado com cobre, 1,20 mmol g<sup>-1</sup>

O mapeamento do Cobre encontra-se na Figura 4.31, comprovando mais uma vez, que após a troca iônica o metal permaneceu na matriz, onde a parte rósea representa os elétrons do cobre fixados na matriz após a troca iônica.



**Figura 4.31** – Mapeamento do cobre no fosfato de cálcio após a troca iônica, 1,20 mmol g<sup>-1</sup>

## **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

## 5.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Os fosfatos de cálcio puro e dopados com cobre foram obtidos pelo método da precipitação a partir dos sais precursores e caracterizados. O fosfato puro, obtido sem o uso do surfactante orgânico foi aplicado na remoção de cobre em meio aquoso. De acordo com as caracterizações e a troca iônica conclui-se que:

1. A reação entre o  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e o  $\text{CaCl}_2$ , pelo método da precipitação, mesmo partindo de uma razão molar  $\text{Ca/P} = 1$ , obtém-se a hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .
2. Com a adição do surfactante orgânico nestas mesmas condições, obtém-se a monetita.
3. Os fosfatos dopados apresentam a estrutura semelhante à da monetita  $\text{CaHPO}_4$ , onde podemos representar a série como  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4$ .
4. Os fosfatos dopados apresentam estrutura com duplas lamelas, com espaçamentos 9,98 e 7,45 Å.
5. Os fosfatos dopados são mais estáveis termicamente que o fosfato de cálcio correspondente, a monetita.
6. A morfologia dos fosfatos dopados é completamente diferente do fosfato de cálcio puro.
7. O fosfato de cálcio sem a adição do surfactante é um excelente trocador iônico, com capacidade de troca iônica de  $1,20 \text{ mmol g}^{-1}$ , sendo este valor, maior que os disponíveis para troca do cobre com a hidroxiapatita na literatura.

8. A troca iônica nos fosfatos de cálcio aumentam em pH alcalino, que corresponde ao pH de maior estabilidade da hidroxiapatita.
9. Após a troca iônica, nenhuma mudança foi observada na estrutura do fosfato, através das técnicas de DRX, IV e MEV.

São sugeridos, como seqüência do presente estudo, os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos:

Realizar um estudo sistemático variando a quantidade do surfactante na síntese da monetita;

Utilizar outros surfactantes na síntese da monetita;

Realizar o ensaio de estabilidade do fosfato misto em vários pHs (faixa ácida e básica);

Intercalar moléculas orgânicas nos fosfatos mistos e na monetita;

Aplicar os fosfatos mistos em catálise heterogênea;

Realizar a troca iônica envolvendo outros metais de transição como  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ ;

Realizar a troca iônica na monetita sem o direcionador;

Determinar os dados termodinâmicos da troca iônica na monetita e na hidroxiapatita.

## **CAPÍTULO 6**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Galembeck, E. C. O. Lima, M. M. Beppu, R. M. Sasaki, N. C. Masson, V. A. R. Monteiro, E. F. Souza. Polyphosphate nanoparticles and gels. In: E. Pelizzetti (ed) – *Fine Nanoparticles Science and Technology, from Micro to Nanoparticles*. Dordrecht, Klumer, **1996**, p. 267.
- [2] J. D. Lee. *Química Inorgânica não tão Consica*. 4. ed. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, **1999**, p. 261.
- [3] A. D. F. Toy, E. N. Walsh. *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*. 2. ed. Washington, ACS, **1987**.
- [4] W. H. van Riemsdijk, J. Lyklema. The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphate bonding in soils. *Colloid and Surface*, 1, 33, **1980**.
- [5] J. Ando. Tricalcium Phosphate and its Variation. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 31, 196, **1958**.
- [6] F. B. Bagambisa, U. Joos, W. Schilli. Mechanisms and Structure of the bond Between Bone and Hydroxyapatite Ceramics *J. Biomed. Mater. Res.*, 27, 1047, **1993**.
- [7] U. Ripamonti, Osteoinduction in porous hydroxyapatite implanted in heterotopic sites of different animal models, *Biomaterials*, 17, 31, **1996**.
- [8] D. L. Layman, R. C. Andoin. An in vitro system for studying osteointegration of dental implants utilizing cells grown on dense hydroxyapatite disks. *J. Biomed. Mater. Res.*, 40, 282, **1998**.
- [9] E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves. Biocerâmicas: Tendências e perspectiva de uma área interdisciplinar. *Quím. Nova*. 23, 518, **2000**.
- [10] L. L. Hench. Bioceramics - From Concept to Clinic *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1487, **1991**.
- [11] D. F. Williams. In: *Definitions in biomaterials*; Elsevier, Amsterdam, **1987**, p. 66-71.
- [12] D. F. Williams. In: *Concise Encyclopedia of medical & dental materials*; D. Williams, Pergamon Press, Oxford, **1990**, p. 52.

- [13] M. N. Helmus, K. Tweden. "Materials Selection", In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, Vol. 2., **1995**, p. 1429-1463.
- [14] M. H. P. Silva. *Recobrimento de Titânio em Hidroxiapatita: Desenvolvimento do Processo de Deposição Eletrolítica e Caracterização In Vitro*. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, **1999**, 166 p.
- [15] J. B. Park. In: *Biomaterials: an introduction*; Plenum Press, New York, **1980**, p. 4.
- [16] H. Aoki. *Transactions JWRI*, 17, 107, **1988**. In: E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves. Biocerâmicas: Tendências e perspectiva de uma área interdisciplinar. *Quím. Nova*. 23, 518, **2000**.
- [17] L.L. Hench, J. Wilson. *Introduction to bioceramics*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda., **1993**, p. 1-15.
- [18] H. Dresman. *Beitr. Klin. Chir.*, 9, 804, **1894**. In: E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves. Biocerâmicas: Tendências e perspectiva de uma área interdisciplinar. *Quím. Nova*. 23, 518, **2000**.
- [19] S. F. Hulbert, F. W. Cooke. Attachment of prostheses to the musculo-skeletal system by tissue ingrowth and mechanical interlocking. *Biom. Mater. Symp.*, 4, 1, **1970**.
- [20] Y. W. Gu, A. U. J. Yap, P. Cheang and K. A. Khor. Effects of incorporation of HA/ZrO<sub>2</sub> into glass ionomer cement (GIC), *Biomaterials*, 26, 713, **2005**.
- [21] Q. Zhang, Y. Leng. Electrochemical activation of titanium for biomimetic coating of calcium phosphate, *Biomaterials*, 26, 3853, **2005**.
- [22] A. M. Pietak, J. W. Reid, M. Sayer. Electron spin resonance in silicon substituted apatite and tricalcium phosphate, *Biomaterials*, 26, 3819, **2005**.
- [23] C. Zou, W. Weng, X. Deng, K. Cheng, X. Liu, P. Du, G. Shen, Gaorong Han. Preparation and characterization of porous  $\beta$ -tricalcium phosphate/collagen composites with an integrated structure, *Biomaterials*, 26, 5276, **2005**.
- [24] H. H. K. Xu, C. G. Simon. Fast setting calcium phosphate–chitosan scaffold: mechanical properties and biocompatibility, *Biomaterials*, 26, 1337, **2005**.
- [25] M. Vallet-Regi; *Anales de Química*, 93, 6, **1997**. In: E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves. Biocerâmicas: Tendências e perspectiva de uma área interdisciplinar. *Quím. Nova*. 23, 518, **2000**.
- [26] J. Wilson. Biocompatibility and tissue response to implants. *Anales de Química*, 93, 15, **1997**.
- [27] J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, New York, **1994**.

- [28] B. Mavis, A. C. Tas. Dip coating of calcium hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 989, **2000**.
- [29] C. B. A. Lima, C. Airoidi. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate, *Solid State Science*, 6, 1245, **2004**.
- [30] G. Thomas, H. Dehbi. Effect of water on monetite: synthesis in the solid state. *Mater. Chem. Phys.*, 15, 1, **1986**.
- [31] Y. S. Hsu, E. Chang, H. S. Liu. Hydrothermally-grown Monetite (CaHPO<sub>4</sub>) on Hydroxyapatite. *Ceram. Inter.*, 24, 249, **1998**.
- [32] W. Suchanek, M. Yoshimura. Preparation of fibrous, porous hydroxyapatite ceramics from hydroxyapatite whiskers *J. Am. Ceram. Soc.*, 81,765, **1998**.
- [33] J. Livage, O. Barboux, M. T. Vandendorre, C. Schmutz, F. Taulelle. Sol-Gel Synthesis of Phosphates *J. Non-Cryst. Solids*. 147, 18, **1992**.
- [34] W. Weng, J. L. Baptista. Preparation and characterization of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method, *J. Am. Ceram. Soc*, 82, 27, **1999**.
- [35] C. Lai, S. Tang, Y. Wang, K. Wei. Formation of calcium phosphate nanoparticles in reverse microemulsions. *Materials Letters*, 59, 210, **2005**.
- [36] Y. Wang, C. Lai, K. Wei, S. Tang. Influence of temperature, ripening time, and cosurfactant on solvothermal synthesis of calcium phosphate nanobelts. *Materials Letters*, 59, 1098, **2005**.
- [37] S. Loher, E. J. Stark, M. Maciejewski, A. Baiker, S. E. Pratsinis, D. Reichardt, F. Maspero, F. Krumeich, D. Günther. Fluoro-Apatit and Calcium Phosphate Nanoparticles by Flame Synthesis. *Chem. Mater.*, 17, 36, **2005**.
- [38] M. N. Helmus, K. Tweden. "Materials Selection", In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, Vol. 1., **1995**, p. 27-59.
- [39] P. Frayssinet, J. L. Trouillet, N. Rouquet, E. Azimus, A. Autefage. Osseointegration of Macroporous Calcium-Phosphate Ceramics having a different chemical-composition. *Biomaterials*, 14, 423, **1993**.
- [40] M. Bohmer, J. Lemaitre, A. P. Legrand, J. B. d'Espinose, B. Belgrand. Synthesis, X-ray diffraction and solid-state P-31 magic angle spinning NMR study of alpha-tricalcium orthophosphate. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 7, 457, **1996**.
- [41] T. J. Gao, T. K. Tuominen, T. S. Lindholm, B. Kommonen, T. C. Lindholm. Morphological and biomechanical difference in healing in segmental tibial defects implanted with Biocoral(R) or tricalcium phosphate cylinders *Biomaterials*, 18, 219, **1997**.

- [42] C. Lavernia, J. M. Shoenung. Calcium-Phosphate Ceramics As Bone Substitutes *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 95, **1991**.
- [43] L. Terry, Q. Y. Ma, S. J. Traina. Lead immobilization from aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Env. Sci. and Tech.*, 29, **1994**.
- [44] A. S. Posner. *Crystal Chemistry of Bone Mineral*, Physiological Reviews, 49, 4, **1969**.
- [45] A. S. Posner. The mineral of bone, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 200, 87, **1985**.
- [46] F. C. M. Driessens, M. G. Boltong, O. Bermúdez, J. A. Planell. Formulation and settings times of some orthophosphate cements: a pilot study. *J. Mater. Sci.: Mat. Medicine*, 93, 503, **1993**.
- [47] L. C. Chow, Development of shelf-setting calcium phosphate cements. *J. Ceramic. Soc. Jap.*, 99, 954, **1991**.
- [48] F. C. M. Driessens, E. Fernández, M. P. Ginebra, M. G. Boltong, J. A. Planell. Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements. *Anal. Quim. Int. Ed.*, 93, 38, **1997**.
- [49] L. A. Santos. Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Unicamp, **2002**.
- [50] J. Lemaitre, A. Mirtchi, A. Mortier. Calcium phosphate cement for medical use: state of the art and perspective of development. *Sil. Ind. Ceram. Sci Technol.*, 52, 141, **1987**.
- [51] W. E. Brown, L. C. Chow. *U. S. Patent 4*, 518, 430, **1985**.
- [52] K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow, Y. Ishikawa. Properties and mechanism of fast-setting calcium phosphate cements. *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine*, 6, 528, **1995**.
- [53] K. S. Tenhuisen, P. W. Brown. The kinetics of calcium deficient and stoichiometric hydroxyapatite formation from  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ . *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine*, 7, 309, **1996**.
- [54] Y. Fusake, E. D. Eanes, S. Takagi, L. C. Chown, W. E. Brown. Setting reactions and compressive strengths os calcium phosphate cements. *J. Dent. Res.*, 69, 1852, **1990**.
- [55] Y. C. Hong, J. T. Wahng, C. Y. Hong, W. E. Brown, L. C. Chown. The periapical tissue reactions to a calcium phosphate cement in the teeth of monkeys. *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 485, **1991**.

- [56] A. Mirtchi, J. Lemaitre, N. Terao. Calcium phosphate cements: study of the  $\alpha$ -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate system. *Biomaterials*, 10, 475, **1989**.
- [57] A. Mirtchi, J. Lemaitre, E. C. Muting. Calcium phosphate cements: study of the  $\alpha$ -TCP-DCPD-CC cements. *Adv. Mat. and Proc.*, 2, 83, **1990**.
- [58] M. Bohner, J. Lemaitre, T. A. Ring. Effects of sulfate, pyrophosphate, and citrate ions on the physicochemical properties of cements made of  $\alpha$ -tricalcium phosphate-phosphoric acid-water mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1427, **1996**.
- [59] O. Bermudez, M. G. Boltrong, F. C. M. Driessnes, J. A. Planell. Compressive strength and diametral tensile strength of some calcium – orthophosphate cements: a pilot study. *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine*, 4, 389, **1993**.
- [60] G. Lenárt; G. Bidló, J. Pinter. Some basic problems in the examination of the calcium hydrogen phosphate of bone. *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 83, 263, **1972**.
- [61] K. L. Muenzenberg, M. Gebhardt. Brushite, octacalcium phosphate, and carbonate containing apatite in bone. *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 90, 271, **1973**.
- [62] R. A. Young, W. E. Brown. Structures of biological minerals; In Nancollas GH (ed): Biological Mineralization and Demineralization, Dahelm Konferenzen, **1981**. Berlin, Springer-Verlag, **1982**, p. 101-141; In: J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, New York, **1994**.
- [63] [www.breinling.de/ phosphates/monetite.htm](http://www.breinling.de/phosphates/monetite.htm) acessada em 13/04/2005
- [64] [www.nanopolis.net/ excerpts.php?page=hs](http://www.nanopolis.net/excerpts.php?page=hs) acessada em 13/04/2005
- [65] M. Catti, G. Ferrari, S. A. Mason. Low-temperature ordering of hydrogen atoms in  $\text{CaHPO}_4$  (monetite), P1 ou P1? A novel neutron diffraction study. *Acta Cryst.*, B33, 1223, **1977**.
- [66] G. MacLennan, C. A. Beevers. The crystal structure of dicalcium phosphate,  $\text{CaHPO}_4$ . *Acta Cryst.*, 8, 579, **1955**.
- [67] R. W. Mooney, M. A. Aia. Alkaline Earth Phosphate. *Chem. Rev.*, 61, 433, **1961**.
- [68] W. A. Denne, D. W. Jones. *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1, 347, **1971**.
- [69] M. Catti, G. Ferraris, S. A. Mason. Hydrogen-bonding in crystalline state -  $\text{CaHPO}_4$  (monetite), p1bar or p1 - novel neutron-diffraction study, *Acta Crystallogr.*, B33, 1223, **1977**.

- [70] M. Catti, G. Ferraris, S. A. Mason. Low-temperature ordering of hydrogen-atoms in  $\text{CaHPO}_4$  (monetite) - x-ray and neutron-diffraction study at 145 K, *Acta Crystallogr.*, B36, 254, **1980**.
- [71] L. Tortet, J. R. Gavarri, G. Nihoul, A. J. Dianoux. Study of Protonic Mobility in  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Brushite) and  $\text{CaHPO}_4$  (Monetite) by Infrared Spectroscopy and Neutron Scattering, *J. Solid State Chem.*, 136, 6, **1997**.
- [72] M. Catti, G. Ferraris, S. A. Mason. Low-Temperature ordering of hydrogen atoms in  $\text{CaHPO}_4$  (monetite): X-ray and neutron diffraction study at 145 K. *Acta Cryst.*, B36, 254, **1980**.
- [73] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Baley, K. L. Churney, R. L. Nuttall. NBS tables of chemical thermodynamic properties – selections for inorganic and  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  organic substances in SI unit. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, vol. 11, Sup. 2., **1982**. In: J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, New York, **1994**.
- [74] E. P. Egan Jr, Z. T. Wakefield. Low temperature Heat Capacity and Entropy of Anhydrous Dicalcium Phosphate, 10 to 310 K. *J. Chem. Eng. Data*, 9, 541, **1964**.
- [75] A. J. Tovborg, J. Rathelev. Calcium hydrogen orthophosphate 2-hydrate and calcium hydrogen orthophosphate. *Inorganic Synthesis*, 4, 19, **1953**.
- [76] I. M. Vasserman, N. I. Silant'eva. Preparation of calcium hydrogen phosphate of stoichiometric composition. *Russ J. Inorg. Chem.*, 10, 717, **1965**.
- [77] H. McDowell, W. E. Brown, J. R. Sutter. Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation, *Inorg. Chem*, 10, 1638, **1971**.
- [78] A. O. McIntosh, W. L. Jablonski. X-ray powder of the calcium phosphates. *Analytical Chem.*, 28, 1424, **1956**.
- [79] S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek, M. Yoshimura. Hydrothermal synthesis of monetita and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate, *Intern. J. Inorg. Mater.*, 3, 997, **2001**.
- [80] U. Gbureck, S. Dembski, R. thull, J. E. Barralet. Factors influencing calcium phosphate cement shelf-life, *Biomaterials*, 263, 3691, **2005**.
- [81] M. H. P. Silva, J. H. C. Lima, G. A. Soares, C. N. Ellas, M. C. Andrade, S. M. Best, I. R. Gilson. Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surf. and Coatings Technology*, 137, 270, **2001**.

- [82] E. Fernández, F. J. Gil, M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell. Production and characterization of new calcium phosphate bone cements in the  $\text{CaHPO}_4$ - $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  system: pH, workability and setting times, *J. Mater. Sci.: Mat. Med*, 19, 223, **1999**.
- [83] M. H. P. Silva, A. M. R. Monteiro, J. A. C. Neto, S. M. O. Morais, F. F. P. Santos. Nano-sized apatite coatings on niobium substrates, *Key Eng. Mater.*, 254, 439, **2003**.
- [84] Y. S. Hsu, E. Chang, H. S. Liu. Hydrothermally-grown Monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) on Hydroxyapatite, *Ceram. Int.*, 24, 249, **1998**.
- [85] J. A. Lapre, H. T. De Vries, R. V. D. Meer. Dietary calcium phosphate inhibits cytotoxicity of fecal water, *Am. J. Physical Gastrointest. Liver Physical*, 261, G907, **1991**.
- [86] S. Arsalane, M. Kacimi, M. Ziyad, G. Coudurier, J.M. Millet, J.C. Védrine, *Appl. Catal.*, 114, 243, **1994**.
- [87] A. Benarafa, M. Kacimi, G. Coudurier. *Appl. Catal. A General*, 196, 25, **2000**.
- [88] A. Benarafa, M. Kacimi, G. Coudurier, M. Ziyad. Characterization of the active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium-copper and calcium-sodium-copper phosphates, *Applied Catalysis A: General*, 196, 25, **2000**.
- [89] N. Khan, V. A. Morozov, S. S. Khasanov, B. I. Lazoryak. Synthesis and crystal structure of calcium copper phosphate,  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ , *Mater. Res. Bull.*, 32, 1211, **1997**.
- [90] V. I. Erikov, D. M. Romanova. Valence and coordination of copper ions in semiconducting Copper Calcium Phosphate Glasses, *Glass Physics Chemistry*, 28, 33, **2002**.
- [91] B. L. Lazoryak, V. A. Morozov, M. S. Safonov, S. S. Khasanov. Redox reactions in double calcium and iron phosphates, *Mater. Res. Bull.*, 30, 1269, **1995**.
- [92] B. L. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. S. Khasanov, Shekhtman. Crystal Structures and Characterization of  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  and  $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$ , *J. Solid State Chem.*, 122, 15, **1996**.
- [93] E. O. Skogley, A. Dobermann. Synthetic ion-exchange resins: Soil and environmental studies. *J. Environ. Qual.*, 25, 13, **1996**.
- [94] B. A. Adams, E. L. Holmes. Absorptive properties of synthetic resins, *J. Soc. Chem. Ind*, 54, 1, **1935**.

- [95] K. Dorfner. *Ion exchangers*. Walter de Gruyter, New York, USA, pp. 7-187, 397-407, 409-442, **1991**.
- [96] G. N. Vayssilov. Structural and physicochemical features of titanium silicalites, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 39, 209, **1997**.
- [97] Y. Gushikem, E. O. Silva. Cation exchange of divalent metal ions on zirconium (IV) phosphosilicate cation exchanger, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1, 84, **1990**.
- [98] K. G. Varshney, A. Gupta, K. C. Singhal. Synthetic, analytical and kinetic studies on a crystalline and thermally stable phase of antimony(v) arsenosilicate cation-exchanger *Colloids Surfaces*, 82, 37, **1994**.
- [99] M. Abe. , *Solv. Extr. Ion Exchanger*, 3, 149, **1985**.
- [100] Y. Xu, F. W. Schwartz, S. J. Traina. Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on Hydroxyapatite Surfaces, *Envirom. Sci. Tech.*, 28, 1472, **1994**.
- [101] X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca, L. M. Peurrung. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite, *Envirom. Sci. Tech.*, 31, 624, **1997**.
- [102] J. S. Freitas, G. C. Salomão, M. F. T. Gomes. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna, *Eclét. Quim.*, 25, 85, **2000**.
- [103] E. Mavropoulos, N. C. C. Rocha, J. C. Moreira, L. C. Bertolino, A. M. Rossi.  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  Íons Uptake by Brazilian Phosphate Rocks, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 62, **2005**.
- [104] R. F. Farias, L. M. Nunes, C. Airoidi, The ion-exchange capacity of Ti and Zr lamellar hydrogenphosphates - TG measurements. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 60, 517, **2000**.
- [105] C. Airoidi, L. M. Nunes. Calorimetric determinations of  $Ba^{2+}$  and  $La^{3+}$  in the ion-exchange process involving pure and modified  $\alpha$ -titanium phosphates, *Langmuir*, 16, 1436, **2000**.
- [106] M. G. Fonseca, M. M. Oliveira, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Airoidi. Natural vermiculite as na exchanger support for heavy cátions in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 50, **2005**.
- [107] T. Undabeytia, E. Morillo, C. Maqueda. Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide, *Clays Clay Miner.*, 31, 485, **1996**.

- [108] M. Vaca-Mier, R. L. Callejas, R. Ghe, B. E. J. Cisneros, P. J. J. Alvarez. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange, *Water Res.*, 35, 373, **2001**.
- [109] F. P. Padilha, J. S. Freitas, M. F. T. Gomes. Remoção de metais pesados usando carboapatita sintética, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 48, 98, **1999**.
- [110] D. S. Misra. Interaction of some alkali metal citrates with hydroxyapatites Ion-exchange adsorption and role of charge balance, *Colloids Surf. A*, 141, 173, **1998**.
- [111] J. Jeanjean, U. Vincent, M. Fedoroff. Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions, *J. Solid State Chem.*, 108, 68, **1994**.
- [112] T. Susuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa. Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 77, 1059, **1981**.
- [113] T. Susuki, T. Hatsushika, M. Miyake. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 78, 3605, **1982**.
- [114] T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake. Synthetic Hydroxyapatite as Inorganic Cation Exchangers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 80, 3157, **1984**.
- [115] H. V. Keer, *Principles of Solid State*, John Wiley, New York, **1993**.
- [116] S. Brunauer, P. H. Emmett, T. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, **1938**.
- [117] M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, R. S. A. Machado Jr., L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espínola, C. Airoidi. Zinc Phyllosilicate containing amino pendent groups, *J. Soli State Chem.*, 177, 2316, **2004**.
- [118] A. Morrita. Manual de Preparação de Soluções e Solventes, Edgard Blücher, São Paulo, **1995**.
- [119] S. V. Dorozhkin. Solid-Phase Conversion of Nonstoichiometric Hydroxyapatite into Two-Phase Calcium Phosphate, *Russ. J. App. Chem.*, 75, 1897, **2002**.
- [120] L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regi. Controlled Crystalization of Calcium Phosphate Apatites, *Chem. Mater.*, 12, 2460, **2000**.
- [121] J. S. V., R. E. f. Q. Nogueira, J. F. V. Neto, J. I. L. A. Júnior, D. O. Lima, T. D. Pinheiro, M. H. P. da Silva. Síntese de Apatitas Nanométricas em Diferentes valores de pH para aplicações Biomédicas. *Trabalho Completo apresentado no 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. João Pessoa – PB, 2205-2215, **2003**.

- [122] B. Dickens, J. S. Bowen, W. E. Brown. A refinement of the crystal structure of  $\text{CaHPO}_4$  (monetita). *Acta Cryst.*, 28, 797, **1972**.
- [123] G. MacLennan, C. A. Beevers. The Crystal structure of dicalcium phosphate  $\text{CaHPO}_4$ . *Acta Cryst.*, 8, 579, **1955**.
- [124] A. O. McIntosh, W. L. Jablonski. X-Ray diffraction patterns of the Calcium Phosphates. *Analytical Chemistry*, 28, 1424, **1956**.
- [125] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer, Berlin, **1983**.
- [126] W. P. Aue, A. H. Roufosse, M. J. Glimcher, R. G. Griffin. Solid-State Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies of synthetic phases of Calcium Phosphate: Potential Models of Bone Mineral, *Biomaterials*, 23, 6110, **1984**.
- [127] J. L. Miquel, L. Facchini, A. P. Legrand, C. Rey, J. Lemaitre. Solid State NMR to Study Calcium Phosphate Ceramics, *Colloids and Surfaces*, 45, 427, **1990**.
- [128] A. P. Legrand, H. Hommel, H. Taïbi, J. L. Miquel, P. Tougne. Contribution of Solid State NMR Spectroscopy to the Characterization of Materials, *Colloids and Surfaces*, 45, 391, **1990**.
- [129] J. L. Miquel, L. Facchini, A. P. Legrand, X. Marchandise, P. Lecouffe, M. Chanavaz, M. Donazzan, C. Rey, J. Lemaitre. Characterization and conversion study into natural living bone of calcium phosphate bioceramics by solid state NMR Spectroscopy, *Clinical Materials*, 5, 115, **1990**.
- [130] V. Ramakrishnan; G. Aruldas. *Infrared Physics*. 26, 353, **1986**.
- [131] H. A. Szymanski, R. Erickson. *Infrared band handbook*. New York:IFI/Plenum, nº 2, **1970**.
- [132] J. Arends, J. Christoffersen. A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution. *J. Crystal Growth*, 84, 515, **1987**.
- [133] N. Baccan, J. C. Andrade, et al. *Química Analítica Quantitativa elementar*. 2. ed. Campinas: Unicamp, **1985**.
- [134] Y. Wang, C. Lai, K. Wei, S. Tang. Influence of temperature, ripening time, and cosurfactant on solvothermal synthesis of calcium phosphate nanobelts, *Materials Letters*, 59, 1098, **2005**.
- [135] J. D. Lee. *Química Inorgânica não tão Consica*. 4. ed. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, **1999**, p. 333.
- [136] A. Pazini. *Contribuição ao estudo de fosfatos de elementos de transição*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, **1989**, Mestrado.

- [137] G. Beredn, A. J. Hegedüs. Thermoanalytische untersuchung von sekundärem calciumphosphardihydrat, *Thermochim. Acta*, 11, 367, **1975**.
- [138] N. W. Wikholm, R. A. Beebe, J. S. Kittelberger. Kinetics of the conversion of Monetite to Calcium Pyrophosphate, *J. Phys. Chem.*, 79, 853, **1975**.
- [139] J. G. Rabatin, R. H. Gale, A. E. Newkirk. The mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Phys. Chem.*, 64, 491, **1960**.
- [140] J. Pysiak, E. A. Prodan, V. V. Samuskevich, B. Pacewska, N. A. Shkorik. Thermal transformation of  $\text{NH}_4\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (where  $\text{M}^{\text{II}}$  is Mg, Mn, Co, Cu) *Thermochim. Acta*, 222, 91, **1993**.
- [141] M. B. Ball. Phase equilibrium relationship in the systems  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ . *J. Chem. Soc.*, 1113, **1968**.
- [142] M. Brunel-Laügt, J. C. Guitel. Structure cristalline de  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ . *Acta Crystallographica*, B33, 3465, 1977.
- [143] C. H. Gilles, D. Smith. *J. Colloid Interf. Sci.*, 47, 755, **1974**.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)