

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA DE
SUPERFÍCIE**



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS INORGÂNICOS-ORGÂNICO
FORMADOS A PARTIR DE REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA E
MONETITA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Autor: Oberto Grangeiro da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Junho/ 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E QUÍMICA DE
SUPERFÍCIE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS INORGÂNICOS-ORGÂNICO
FORMADOS A PARTIR DE REAÇÕES DE SILANIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA E
MONETITA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
OBERTO GRANGEIRO DA SILVA e apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em Química.*

Junho/ 2006

“Deus não escolhe os capacitados mais capacita os escolhidos”

Ao grande Deus dedico este trabalho em um humilde ato de agradecimento pelas grandes obras em minha vida acadêmica. Agradeço ainda por ter colocado ao meu lado as pessoas certas durante esta caminhada.

Dedico ainda este trabalho aos meus pais, Tarcizio (in memória) e Marie, que me direcionaram nos bons caminhos da vida valorizando a dignidade e o respeito. A minha esposa, Edilene, que sempre esteve presente nos momentos de alegrias e dificuldades. Aos meus irmãos e irmã a quem tanto amo.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *À Profa. Dra Maria Gardênia da Fonseca por sua orientação, pela confiança e oportunidade a mim prestada, permitindo a realização deste e de outros trabalhos;*
- ✓ *Aos professores do LCCQS, Dra. Luiza Nokuto Hirota Arakaki, Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, Dr. Severino Francisco de Oliveira e Dr. Ilauro de Souza Lima por toda colaboração, apoio e incentivo;*
- ✓ *À Profa Dra Vandeci Dias dos Santos (UEPB) e seu esposo Prof. Dr. Afrânio Gabriel (UFRN) pelos incentivos e grande amizade;*
- ✓ *A todos os colegas do laboratório, que fazem ou fizeram parte da equipe durante o desenvolvimento deste: Albaneide, Ana Paula, Ricardo, Vera, Edson, Kaline, Ulysses, Michele, Cássio, Ramon, Cláudia, Franklin, Valdir, André, Victor Hugo, Jaqueline, Evandro e Evelyne;*
- ✓ *Aos funcionários Marcos Pequeno, Rogério e Lucia pelo apoio oferecido;*
- ✓ *Aos amigos Albaneide, Ana Paula, Ricardo, Emanuel (LTM), Ulysses e Vera pela grande amizade;*
- ✓ *À CAPES pelo apoio financeiro;*
- ✓ *Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/Unicamp na pessoa do Prof. Dr. Cláudio Aioldi;*
- ✓ *Ao amigo Edson do IQ/Unicamp (LATMAT) pelo encaminhamento das minhas amostras*

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânico formados a partir de reações de silanização da hidroxiapatita e monetita

Autor: Oberto Grangeiro da Silva

Orientador: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Palavras chaves: hidroxiapatita, monetita, materiais híbridos, silanização.

Este trabalho descreve a síntese e a modificação química dos fosfatos de cálcio hidroxiapatita (Hap) e monetita (FOS) através de reações de silanização com derivados organosilanos $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$, em que R corresponde aos grupos orgânicos $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, e $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, para originar os nanomateriais, denominados Hap(FOS)Sil1, Hap(FOS)Sil2, e Hap(FOS)Sil3, respectivamente. Os fosfatos precursores e derivados das reações de silanização foram caracterizados pelas técnicas de análise química, difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, RMN do estado sólido de ^{31}P e ^{13}C , termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização dos materiais pela técnica de DRX mostrou que não ocorreu alteração significativa na cristalinidade da matriz para todas as reações de modificação, indicando a imobilização dos silanos ocorrendo apenas na superfície de ambos os fosfatos. A quantidade de grupos ancorados nas superfícies foram $0,75 \pm 0,05$, $2,35 \pm 0,14$ e $2,48 \pm 0,18$ mmol g^{-1} para HApSilx (x = 1, 2, 3), respectivamente, enquanto para série FOSSilx os valores foram $0,32 \pm 0,05$, $0,54 \pm 0,05$ e $1,21 \pm 0,10$ mmol g^{-1} . As curvas termogravimétricas mostraram um aumento de perda de massa de 7,7, 24,3 e 41,5 % para a seqüência de compostos HapRx, respectivamente, enquanto para a matriz precursora uma perda de apenas 2,3 % foi detectada. Para série FOSSilx (onde x = 1, 2 ou 3), as perdas de massa foram 6,6, 8,0 e 11,4 %, respectivamente na faixa de 300 a 1200 K, e de 4% para o sólido precursor. Assim, as perdas de massa adicionais correspondem a saída dos grupos orgânicos ancorados na superfície inorgânica e são uma indicação adicional para as reações de modificação. Esses resultados concordaram com os dados de análises elementar dos compostos. Os centros básicos distribuídos na superfície externa apresentaram habilidade para adsorver cátions de cobre divalentes em solução aquosa. Os graus de adsorção obtidos através de processo em batelada mostraram um melhor desempenho para os nanomateriais sintetizados comparados com os sólidos precursores.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of inorganic-organic hybrids formed through silylation reactions of hydroxyapatite and monetite

Autor: Oberto Grangeiro da Silva

Supervisor: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Keywords: hydroxyapatite, monetite, hybrid materials, silylation.

This work describes the synthesis and characterization of calcium phosphates such as hydroxyapatite (Hap) and monetite (FOS) through silylation reactions with organosilane derivatives $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$, being R the corresponding organic moieties $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, to yield organofunctionalized nanomaterials, named as Hap(FOS)Sil1, Hap(FOS)Sil2, and Hap(FOS)Sil3, respectively. The precursor and products were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, and ^{31}P and ^{13}C NMR in solid state and scanning electronic microscopy (SEM). The direct reaction between each alkyltrimethoxysilane and phosphates resulted in the silylation, being expected the occurrence of the external surface, as indicated by the XRD diffraction patterns, where no drastic changes were detected, suggesting some alterations in plan spacing of precursor phosphate. The amounts of grafting groups onto surfaces were 0.75 ± 0.05 , 2.35 ± 0.14 , and 2.48 ± 0.18 mmol g^{-1} for HApSilx (x = 1, 2, 3) surfaces, respectively, while for FOSSilx the values were 0.32 ± 0.05 , 0.54 ± 0.05 , and 1.21 ± 0.10 mmol g^{-1} . The thermogravimetric curves presented increases in mass loss of 7.7, 24.3, and 41.5% for the sequence of HapSilx compounds, respectively, while it was detected a loss of only 2.3% for the precursor matrix. For FOSSilx (where x = 1, 2, or 3), the mass losses were 6.6, 8.0, and 11.4%, respectively in the 300 to 1200 K range, while for the precursor monetite only 4% was observed. Thus, the additional mass loss corresponds to the organic moieties attached to the inorganic backbone and an additional support for this argument comes from the agreement data related to the elemental analysis of these compounds. The organic basic centers distributed onto external surface have ability in adsorbing divalent copper cations from aqueous solution. The degree of adsorption obtained from batchwise process showed the best performance of these synthesized nanomaterials, when compared with the pristine phosphates.

ÍNDICE

1.0 INTRODUÇÃO.....	02
1.1 Revisão da Literatura.....	05
1.1.1 Ortofosfatos de Cálcio.....	05
1.1.1.1 Hidroxiapatita	10
1.1.1.1.1 Origem e propriedades.....	10
1.1.1.1.2 Estrutura.....	12
1.1.1.1.3 Aplicações.....	17
1.1.1.2 Fosfato dicálcio anidro (Monetita).....	18
1.1.1.2.1 Origem e Propriedades.....	18
1.1.1.2.2 Estrutura.....	20
1.1.1.2.3 Aplicações.....	22
1.1.2 Troca Iônica.....	24
1.1.2.1 Troca iônica em fosfatos de cálcio.....	26
1.1.3 Materiais Híbridos Orgânico- Inorgânicos.....	29
1.1.3.1 Métodos de obtenção.....	30
1.1.3.2 Aplicações.....	31
2.0 OBJETIVOS.....	35

3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Reagentes.....	37
3.2 Solventes Utilizados.....	37
3.3 Purificação dos Solventes.....	37
3.4 Preparação e Padronização de Soluções.....	38
3.5 Síntese da hidroxiapatita e monetita.....	38
3.6 Troca iônica nos fosfatos de cálcio Puro.....	40
3.7 Rota de Síntese dos Fosfatos de Cálcio Modificada Organicamente.....	41
3.8 Ensaios de adsorção de cobre nos híbridos orgânico-inorgânico.....	42
3.9 Caracterizações.....	43
3.9.1 Difração de Raio-X.....	43
3.9.2 Análise elementar.....	43
3.9.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	43
3.9.4 Análise Térmica.....	43
3.9.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética no Estado Sólido.....	44
3.9.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio.....	46
4.1.1 Difração de Raios-X.....	46

4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P no estado sólido.....	48
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	49
4.1.4 Termogravimetria.....	52
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.2 Imobilização dos agentes Sililantes na Superfície dos Fosfatos de Cálcio...	57
4.2.1 Análise Elementar.....	58
4.2.2 Difratomia de Raios-X.....	61
4.2.3 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho.....	64
4.2.4 Termogravimetria.....	67
4.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C no estado sólido.....	68
4.3 Troca Iônica com Cobre.....	70
4.3.1 Influência do Tempo.....	72
5.0 CONCLUSÕES.....	76
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - <i>Curvas isotérmicas de solubilidade de vários ortofosfatos em água.....</i>	09
Figura 1.2 - <i>A estrutura da Hidroxiapatita - célula unitária.....</i>	13
Figura 1.3 - <i>Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c.....</i>	14
Figura 1.4 - <i>Estrutura cristalina do DCPA visto abaixo do eixo b. Os dois íons Ca^{2+} e HPO_4^{2-} estão unidos para formar cadeias lineares junto ao plano[101].....</i>	21
Figura 1.5 – <i>Projeção da estrutura de fases da monetita em baixas (P_1) e altas (P_1) temperatura, para a estrutura do plano normal de b dos dados do tetraedro mostrado para PO_4 e ligação de H.....</i>	22
Figura 1.6 - <i>Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada A) heterogênea e B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organosilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.....</i>	31
Figura 3.1 - <i>Sistema utilizado para síntese da Hidroxiapatita e Monetita.....</i>	40
Figura 3.2 - <i>Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.....</i>	41
Figura 3.3 - <i>Sistema utilizado para síntese dos Fosfatos de Cálcio Modificada Organicamente.....</i>	42
Figura 4.1 – <i>Difratograma do fosfato de cálcio – hidroxiapatita.....</i>	47
Figura 4.2 – <i>Difratograma do fosfato de cálcio – monetita.....</i>	47
Figura 4.3 – <i>Espectro de RMN de ^{31}P para a Hidroxiapatita.....</i>	48

Figura 4.4 – Espectro de RMN de ^{31}P para a Monetita.....	49
Figura 4.5 – Espectro na região do Infravermelho para a Hidroxiapatita.....	50
Figura 4.6 – Espectro na região do Infravermelho para a Monetita.....	51
Figura 4.7 – Curva termogravimétrica e sua derivada da Hidroxiapatita.....	53
Figura 4.8 – Curva termogravimétrica e sua derivada da Monetita.....	53
Figura 4.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a hidroxiapatita. A barra representa $1\ \mu\text{m}$	55
Figura 4.10 – Micrografia da hidroxiapatita, apresentando as medidas do tamanho das partículas. A barra representa $0,5\ \mu\text{m}$	56
Figura 4.11 – Micrografias das partículas da monetita. A barra representa $10\ \mu\text{m}$	57
Figura 4.12 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da silanização da superfície da hidroxiapatita.....	60
Figura 4.13 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da silanização da superfície da monetita.....	60
Figura 4.14 - Difratogramas de Raios-X para hidroxiapatita pura (a) e modificada pelos silanos. (b) Sil1, (c) Sil2, (d) Sil3.....	61
Figura 4.15 - Espectros na região do infravermelho para a monetita pura (a) e modificada pelos silanos (b) Sil1, (c) Sil2 e (d) Sil3.....	62
Figura 4.16 - Ilustração mostrando a silanização superficial da monetita FOS-Sil3....	63
Figura 4.17 - Espectros na região do infravermelho da monetita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c) e SIL3 (d).....	64

Figura 4.18 - Espectros na região do infravermelho da hidroxiapatita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c) e SIL3 (d).....65

Figura 4.19 – Curvas termogravimétricas da hidroxiapatita modificada com os silanos SIL1 (a), SIL2 (b) e SIL3 (c).....67

Figura 4.20 – Curvas termogravimétricas da monetita modificada com os silanos SIL1 (a), SIL2 (b) e SIL3 (c).....67

Figura 4.21 – RMN ^{13}C das hidroxiapatitas organofuncionalizadas (a) HAp-Sil1, (b) HAp-Sil2 e (c) HAp-Sil3.....69

Figura 4.22 – RMN ^{13}C das monetitas organofuncionalizadas (a) FOS-Sil1, (b) FOS-Sil2 e (c) FOS-Sil3.....70

Figura 4.23 - Classificação das isotermas segundo Gilles.....71

Figura 4.24 - Influência do tempo na troca iônica da hidroxiapatita pura a 298 K e 1 atm.....72

Figura 4.25 - Influência do tempo na troca iônica da monetita pura a 298 K e 1 atm.....73

Figura 4.26 – Isotermas de adsorção de nitrato de cobre em monetita modificada a 298 K e 1 atm.....74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Exemplos de Alguns Ortofosfatos de Cálcio.....	06
Tabela 1.2 – Relação entre capacidade de troca da Hap, raios iônicos e eletronegatividade.....	24
Tabela 1.3 – Capacidade de Troca Iônica (mmol.g ⁻¹) de alguns materiais derivados dos fosfatos de cálcio.....	28
Tabela 4.1 - Bandas de absorção na região do infravermelho da Hidroxiapatita.....	51
Tabela 4.2 - Bandas de absorção na região do infravermelho da Monetita.....	52
Tabela 4.3 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (teórica) das hidroxiapatitas organofuncionalizadas..	59
Tabela 4.4 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (teórica) das monetitas organofuncionalizadas.....	59

SÍMBOLOS E ABREVIações

Hap.....	Hidroxiapatita
Fap.....	Fluorapatita
Clap.....	Cloroapatita
D CPA.....	Fosfato dicálcio anidro
D CPD.....	Fosfato dicálcio dihidratado
O CP.....	Fosfato octacálcio
Ca – dHap.....	Hidroxiapatita deficiente em cálcio
ACP.....	Fosfato de cálcio amorfo
α - TCP.....	Fosfato α - tricálcio
β - TCP.....	Fosfato β - tricálcio
TecCP.....	Fosfato tetracálcio
$^{\circ}$ C.....	Graus Celcius
μ m.....	Unidade micrômetro
M.....	Metal
R.....	Radical alquil
pH.....	Potencial hidrogeniônico
Å.....	Unidade Angstrom
DRX.....	Difratometria de Raios – X
K.....	Temperatura em Kelvin
mol.....	Unidade mol
dm ³	Unidade decímetro cúbico
mg.....	Unidade miligrama
mmol.....	Unidade milimol
g.....	Unidade grama
L.....	Grupo ligante
X.....	Grupo funcional
EDTA.....	Etilenodiaminotetracetato (sal sódico)
cm ³	Unidade centímetro cúbico

min.....Unidade minuto
h.....Hora
Nf.....Quantidade de material adsorvido
Ni.....Quantidade de cátion metálico inicial
Ns.....Quantidade de cátion metálico após o equilíbrio
Abs.....Absorbância
FOS.....Monetita
Sil1.....Aminopropiltrimetoxissilano
Sil2.....Propiletilenodiaminotrimetoxissilano
Sil3.....Propildietilenotriaminotrimetoxissilano
Hap – Sil1.....Hidroxiapatita silanizada com o silano Sil1
Hap – Sil2.....Hidroxiapatita silanizada com o silano Sil2
Hap – Sil3.....Hidroxiapatita silanizada com o silano Sil3
FOS – Sil1.....Monetita silanizada com o silano Sil1
FOS – Sil2.....Monetita silanizada com o silano Sil2
FOS – Sil3.....Monetita silanizada com o silano Sil3
RMN.....Ressonância magnética nuclear
CP.....Polarização cruzada
MAS.....Rotação do ângulo mágico
s.....segundo
TG.....Termogravimetria
DTG.....Derivada termogravimétrica
 δDeformação angular
v.....Deformação axial
nm.....Unidade nanômetro

Capítulo I

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos compostos convencionais, resultando assim na necessidade de novas sínteses, como é o caso dos híbridos orgânico-inorgânicos, também conhecidos como nanocompósitos. Esses materiais são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de espécies químicas multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e, portanto, a combinação adequada de cada um dos componentes tem levado à formação de estruturas que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância ^[1]. Na própria natureza existem híbridos orgânicos-inorgânicos admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de “automontagem” envolvendo interações eletrostáticas, ligações de pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals ^[2]. Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza apresentam uma arquitetura molecular e sinérgica perfeitas entre os seus componentes. Alguns exemplos típicos são o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonita (CaCO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, os ossos, os dentes e as conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias ^[2]. Supõe-se que seguindo esta bioinspiração, os pesquisadores começaram a estudar uma forma de reproduzir estas propriedades, tentando aproximar-se do nível de controle da estrutura e propriedades dos compósitos naturais, numa tentativa de obter materiais avançados.

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse entre pesquisadores nos últimos cinquenta anos, foi sem dúvida, a possibilidade de se modificar a superfície de um polímero, aparentemente inerte, através de reações simples ou complexas, e se aproveita das propriedades físico-químicas dos compostos resultantes, tornando-os úteis em várias aplicações tecnológicas. Dentre

os materiais de características poliméricas destacam-se os orgânicos como: celulose, poliéster, poliamina, uretana, dextrana, agarose, etc e os inorgânicos como a sílica, zeólitos, vidro, argilominerais, hidroxiapatita e uma variedade de óxidos inorgânicos, etc ^[3].

Dentre essas superfícies inorgânicas sobressai à sílica gel, que continua sendo muito procurada para efetivação dos vários processos envolvidos na modificação química, com o intuito de se vislumbrar aplicações tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico ^[4,5]. De maneira idêntica à sílica, inúmeros materiais naturais ou sintéticos, como exemplo os minerais, também dispõem de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham papel fundamental na habilidade em reagir. No caso particular dos sólidos lamelares, como alguns ortofosfatos de cálcio, a sua arquitetura na forma de folhas superpostas permite modificações químicas, que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares, no caso dos sólidos com deficiência de carga devido à substituição iônica.

O que se pretende com modificação de polímeros, denominados também de suportes, é que o agente modificador tenha uma efetiva ligação com a superfície, de modo que, se este suporte se envolver em uma série de reações, após atingir a etapa final desejada, a estrutura polimérica original permanecerá inalterada. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos suportes para a imobilização. Na maioria das vezes, os métodos utilizados envolvem uma combinação de um ou mais tipos de ligações, visando a fixação de um substrato na superfície. Estes métodos podem ser designados como: a) ligação covalente; b) adsorção; c) policondensação e d) revestimento do suporte ^[6]. Deve salientar que em muitos casos, podem ocorrer mais de um tipo de reação no processo de imobilização, inclusive simultaneamente. Durante a imobilização por covalência, por exemplo, podem ocorrer policondensações ou mesmo adsorção de alguns substratos na superfície do suporte.

Dentre a grande variedade de rotas experimentais para modificação de superfícies, as reações de silanização, envolvendo diferentes sólidos inorgânicos, vêm sendo investigadas ao longo dos últimos anos. Os agentes sililantes possibilitam a fixação de moléculas covalentemente em superfícies ^[4].

Dessa forma a modificação química de sólidos inorgânicos, como a hidroxiapatita e a monetita com agentes sililantes nitrogenados poderá ser direcionada para áreas como cromatografia, catálise heterogênea, troca iônica, biotecnologia, eletroquímica e na pré-concentração de espécies químicas poluentes. A diversidade de possíveis reações desses agentes modificadores com a superfície de ortofosfatos de cálcio levam a inúmeras alterações químicas das mesmas, a um controle acurado das propriedades que se pretende criar no material e, finalmente, à capacidade de desenhar cuidadosamente a superfície de interesse que une um só material, propriedades distintas. Neste trabalho a síntese dessas matrizes será direcionada para troca iônica de cátions metálicos, em especial o cobre.

1.1 Revisão da Literatura

1.1.1 Ortofosfatos de Cálcio

Com a exceção do pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a maioria dos fosfatos de cálcio são presentes *in vivo* na forma de ortofosfatos de cálcio. Devido à importância deles em medicamentos, agricultura (fertilizantes), farmácia (cremes dentais), colunas cromatográficas e na indústria de alimentos (elementos aditivos) [7], estes fosfatos foram intensamente estudados por Van Wazer [8], Kanazawa [9], e mais recentemente por Elliot [10] que escreveu um tópico em particular para a hidroxiapatita.

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-} [10]. Os fosfatos que contém os íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , geralmente, constituem os fosfatos de cálcio biologicamente importantes, enquanto que aqueles apenas com íons H_2PO_4^- normalmente não são encontrados em condições fisiológicas, mas são comercialmente importantes como componentes em fertilizantes [11]. Alguns fosfatos são hidratados, e aqueles que pertencem aos ortofosfatos cálcicos com estrutura apatítica, ou simplesmente apatitas, têm a fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, em que X pode ser o íon fluoreto (originando a flúor-apatita, FAp), o íon hidroxila (hidroxiapatita, HAp) ou o íon cloreto (cloroapatita, ClAp). Este grupo de minerais foi denominado apatita, do grego apataw, que significa enganar, porque freqüentemente eram confundidos com minerais pertencentes a outros grupos tais como água-marinha, olivina, ametista, etc [12]. Exemplos de alguns ortofosfatos de cálcio são apresentados na Tabela 1.1 bem como suas fórmulas químicas, razão Ca/P, parâmetros de rede e suas respectivas abreviações internacionais.

Os ortofosfatos de cálcio podem ser distinguidos em duas categorias diferentes: (i) aqueles obtidos por precipitação em solução aquosa à temperatura ambiente (fosfatos de temperatura baixa) compreendendo o DCPA, DCPD, OCP, Ca-dHap, ACP e (ii) aqueles obtidos à temperatura elevada (fosfatos de temperatura alta), pertencem a essa categoria os fosfatos α -TCP, β -TCP, Hap, TecCP [7].

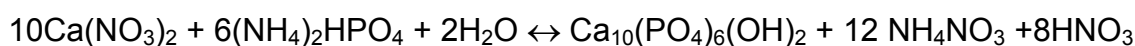
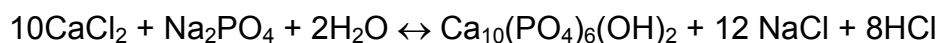
Tabela 1.1 – Exemplos de alguns ortofosfatos de cálcio

Nome	Fórmula	Ca/P	Símbolo	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede	Grupo espacial	Fonte
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	Hap	hexagonal	$a=b=9,432\text{Å}$ e $c=6,88\text{Å}$	$P6_3/m$	13
Cloroapatita	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$	1,67	Clap	hexagonal	$a=b=9,598\text{Å}$ e $c=6,776\text{Å}$	$P6_3/m$	14
Fruoroapatita	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	1,67	Fap	hexagonal	$a=b=9,367\text{Å}$ e $c=6,884\text{Å}$	$P6_3/m$	15
Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	OCP	triclinica	$a=19,692\text{Å}$, $b=9,523\text{Å}$, $c=6,835\text{Å}$ e $\alpha=90,15^\circ$, $\beta=92,54^\circ$, $\gamma=108,65^\circ$	$P1$	16
Fosfato tetracálcio	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00	terCP	monoclinica	$a=7,023\text{Å}$, $b=11,986\text{Å}$, $c=9,473\text{Å}$ e $\beta=90,90^\circ$	$P2_1$	17
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,50	ACP				
Fosfato dicálcio dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	DCPD	monoclinica	$a=5,812\text{Å}$, $b=15,18\text{Å}$, $c=6,239\text{Å}$ e $\beta=116,42^\circ$	Ia	18
Fosfato dicálcio anidro	CaHPO_4	1,00	DCPA	triclinica	$a=6,91\text{Å}$, $b=6,627\text{Å}$, $c=6,998\text{Å}$ e $\alpha=96,34^\circ$, $\beta=103,82^\circ$, $\gamma=88,33^\circ$	$P1$	19
Fosfato α -tricálcio	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	α -TCP	monoclinica	$a=12,887\text{Å}$, $b=27,280\text{Å}$, $c=15,219\text{Å}$ e $\beta=126,20^\circ$	$P2_1/a$	20
Fosfato β -tricálcio	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	β -TCP	romboedral	$a=10,439\text{Å}$ e $c=37,375\text{Å}$	$R3c$	21

A síntese dos fosfatos de cálcio envolve vários métodos como precipitações em soluções aquosas [22,23], reações no estado sólido [24,25], métodos hidrotérmicos [26,27] e processo sol-gel [28,29] descritos a seguir.

i) Precipitação em solução aquosa.

Esta síntese ocorre entre a mistura de uma solução aquosa de sais de cálcio, geralmente cloretos, nitratos ou carbonatos, e os sais de fosfatos ou ácido fosfórico.



A grande vantagem dessa metodologia é o uso de temperatura relativamente baixa, obtenção de partículas pequenas (< 10 μm) e cristalinidade similar aos tecidos naturais. Entretanto, alguns inconvenientes podem ser citados tais como a baixa cristalinidade do material final e cinética de formação lenta.

ii) Reação no estado sólido

Este método preparativo utiliza-se um ortofosfato de cálcio como fonte de material de partida, que é misturado com carbonato de cálcio e aquecido a altas temperaturas (>900 $^{\circ}\text{C}$):



As grandes vantagens desse método são a alta velocidade do processo de formação e a cristalinidade do fosfato final. Entretanto, o custo elevado de energia, devido à utilização de altas temperaturas, normalmente é um parâmetro a ser considerado.

iii) Métodos hidrotérmicos

Este método é idêntico ao de precipitação em solução aquosa, porém são utilizadas nesta síntese pressões e temperaturas moderadamente elevadas. As grandes vantagens dessa rota são a rápida velocidade do processo de formação,

aliada à alta cristalinidade do fosfato com partículas de tamanho nanométrico ou milimétrico, sendo possível à obtenção de materiais porosos.

iv) Processo sol – gel.

O processo sol-gel é baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Ele consiste em um processo químico realizado a baixas temperaturas, e que sob condições apropriadas, originando um gel úmido, que após etapas tais como envelhecimento e secagem, forma um produto sólido. Dependendo do tipo de secagem podemos obter materiais porosos (chamados de xerogel), ultraporosos (aerogel) ou densos (cerâmicas ou vidros).

Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ (em que R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butyl, etc.). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela sua reação com água, gerando um hidróxido M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A próxima etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede MO_n . Entre os óxidos mais sintetizados pelo processo sol-gel cita-se o SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 , WO_3 , etc.

Este processo facilita o controle estequiométrico da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas.

Os fosfatos de cálcio têm sido bastante empregados como biocerâmica por apresentarem ausência de toxicidade local ou sistêmica, ausência à resposta de corpos estranhos ou inflamações, e aparente habilidade em se ligar ao tecido hospedeiro. Tais características positivas podem ser explicadas pela sua natureza química, 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 ^[22]. Geralmente, esses fosfatos são sólidos brancos ou amarelos, exceto quando dopados com íons coloridos. Possuem baixa solubilidade em água, chegando mesmo a insolúveis, porém são solúveis em ácidos.

Uma das propriedades mais importantes dos ortofosfatos de cálcio é a solubilidade em água, porque o seu comportamento *in vivo* pode ser antecipado pelo conhecimento dessa propriedade ^[30]. Se a solubilidade de um ortofosfato, por exemplo, Hap, é menor que a parte mineral do osso, a degradação é extremamente lenta. Porém, se a solubilidade de um ortofosfato de cálcio for maior que a da parte mineral do osso, este é degradado rapidamente. Então, usando as diferentes curvas isotérmicas de solubilidade dos ortofosfatos de cálcio (Figura 1.1), *in vivo*, pode-se prever a taxa de degradação dos ortofosfatos de cálcio dentro da ordem (pH 7,0.) como TetCP = α -TCP > DCPD > DCPA > OCP > β -TCP > Ca-dHap > Hap

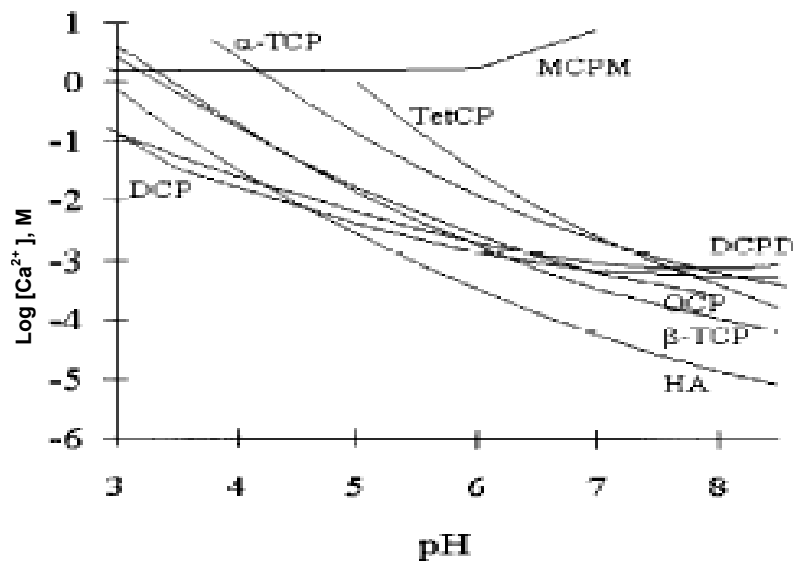


Figura 1.1 - Curvas isotérmicas de solubilidade de vários ortofosfatos em água ^[31]. A solubilidade é expressa no total de íons de cálcio em solução

A solubilidade *in vitro* dos ortofosfatos de cálcio é normalmente medida em soluções tampão e depende, entre outros fatores, do pH, natureza do tampão, da concentração iônica, do grau de saturação da solução tampão e da composição e cristalinidade do ortofosfato de cálcio. A ordem de solubilidade de vários ortofosfatos de cálcio é: DCPA > terCP > α -TCP > β -TCP > Hap [32]. Esta ordem reflete a influência da composição e das propriedades cristalográficas na solubilidade dos fosfatos de cálcio.

Como as aplicações dos ortofosfatos de cálcio envolvem contato com água e outros componentes presentes nos fluidos dentro do corpo, é importante entender as suas estabilidades em solução aquosa, a qual é dependente do pH à temperatura ambiente. Em valores pH inferior a 5, a fase mais estável é o fosfato dicálcio anidro, monetite (CaHPO_4). Em pH entre 5 e 9, o fosfato de octacálcio, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a hidroxiapatita deficiente em cálcio, $\text{Ca}_{10+x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\text{nH}_2\text{O}$ são as fases mais estáveis e em pH superior à 9, a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [32].

O enfoque deste trabalho será voltado, principalmente, para as propriedades da hidroxiapatita e da monetita, pois são materiais ainda não explorados nas reações de silanização, porém apresentam em suas estruturas grupos hidroxilas capazes de reagir com agentes sililantes nitrogenados.

1.1.1.1 Hidroxiapatita

1.1.1.1.1 Origem e propriedades

A hidroxiapatita (Hap), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa óssea e dentária [33], dependendo da espécie, tipo de osso, dieta, entre outros [34]. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, tornando-a substituta do osso humano em implantes e próteses [32]. Isso ocorre através do favorecimento do crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra, por estabelecer ligações

de natureza química com o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas. No entanto, as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial, o que justifica o grande interesse em sua produção [35]. A hidroxiapatita é, portanto, o material utilizado pelos vertebrados para compor o esqueleto devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais através da sua liberação ou armazenamento [36]. Devido ao interesse químico e suas propriedades físicas, as hidroxiapatitas sintéticas encontram várias aplicações, não só como um biomaterial, mas também como um adsorvente para cromatografia para separação de proteínas e enzimas [37], como um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos [38-39], como catalisador para desidrogenação e desidratação de álcoois [40], e como adsorvente na remoção de cátions divalentes dissolvidos em solução. Nesse último aspecto, a hidroxiapatita tem sido considerada como um possível sólido para imobilização de metais poluentes, particularmente o Pb^{2+} em solução aquosa [41-42].

A hidroxiapatita ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a fluorapatita, com os íons OH^- ocupando os sítios do F^- [43]. Esses minerais ocorrem como constituintes de várias rochas ígneas e metamórficas, especialmente em calcários cristalinos [44].

Originalmente, todas as apatitas terrestres se encontravam presentes em rochas ígneas. Através do tempo geológico, a extensa e contínua lixiviação dessas rochas primárias pelas águas tem sido uma fonte para a formação de fosfato de cálcio biológico, na forma de apatita [41].

O esqueleto de algumas espécies marinhas contém carbonato de cálcio, enquanto a maioria contém fosfato de cálcio. Os esqueletos que não são reabsorvidos no ciclo da vida carnívoro do mar depositam-se no fundo de mares,

oceanos e lagos formando depósitos minerais. Alguns autores acreditam que depósitos de apatitas podem também ser formada por precipitação direta da água do mar, e alguns dos depósitos de carbonatos de cálcio são convertidos em apatita pela reação direta com fosfato dissolvido [41].

A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual à 1,67. Porém, outras composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5 [35].

As técnicas para a síntese de hidroxiapatitas são, geralmente, divididas em altas e baixas temperaturas. As sínteses a altas temperaturas envolvem, normalmente, reações no estado sólido e conduzem a apatitas com alto grau de pureza e cristalinidade, porém com áreas específicas baixas. As sínteses a temperaturas inferiores [45,10,46] usam técnicas tradicionais de co-precipitação, em solução aquosa, hidrólise e envelhecimento de precursores. Essa metodologia, geralmente, produz materiais não-estequeométricos, também conhecidos como hidroxiapatita deficiente em cálcio (razão molar $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} \neq 1,67$ com fórmula química $\text{Ca}_{10+x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\text{nH}_2\text{O}$, cujo $0 < x < 1$, $n=0-2,5$). Essas hidroxiapatitas apresentam cristalinidade baixa e áreas específicas mais elevadas.

1.1.1.1.2 Estrutura

A hidroxiapatita cristaliza-se no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ e dimensões de célula unitária $a=b=9,42 \text{ \AA}$ e $c= 6,88 \text{ \AA}$ [13, 10, 47, 48]. A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_I) e seis no sítio II (Ca_{II}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4^- e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz conseqüências importantes para as hidroxiapatitas que

contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza ^[11].

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo c, Figura 1.3). As colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) estão ligados entre si por íons fosfato. Os átomos de oxigênio dos íons hidroxila estão situados a 0.9 Å abaixo do plano formado pelos triângulos de cálcio e a ligação O-H forma um ângulo de aproximadamente 30° com a direção c (Figura 1.3). Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção c e os outros dois são paralelos a esta direção ^[11].

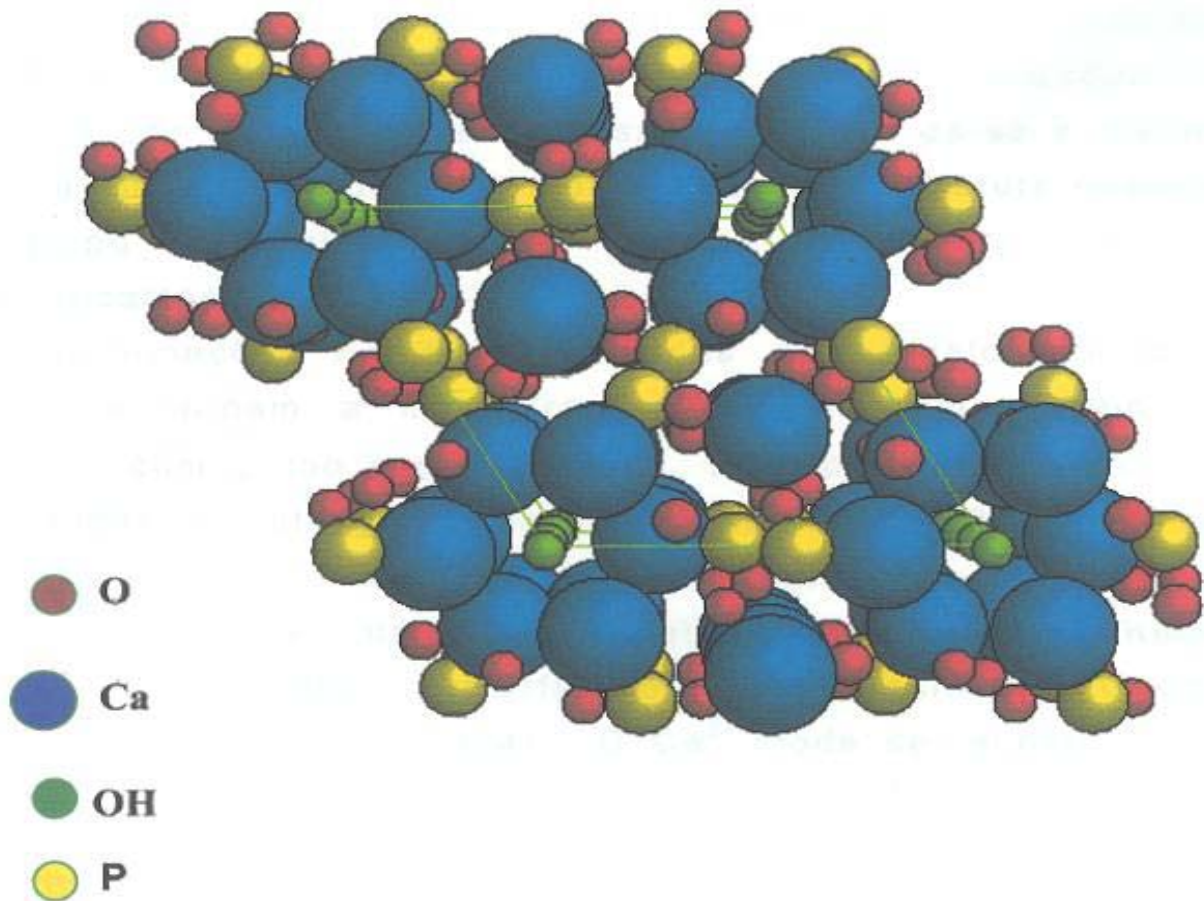


Figura 1.2 - A estrutura da Hidroxiapatita - célula unitária.

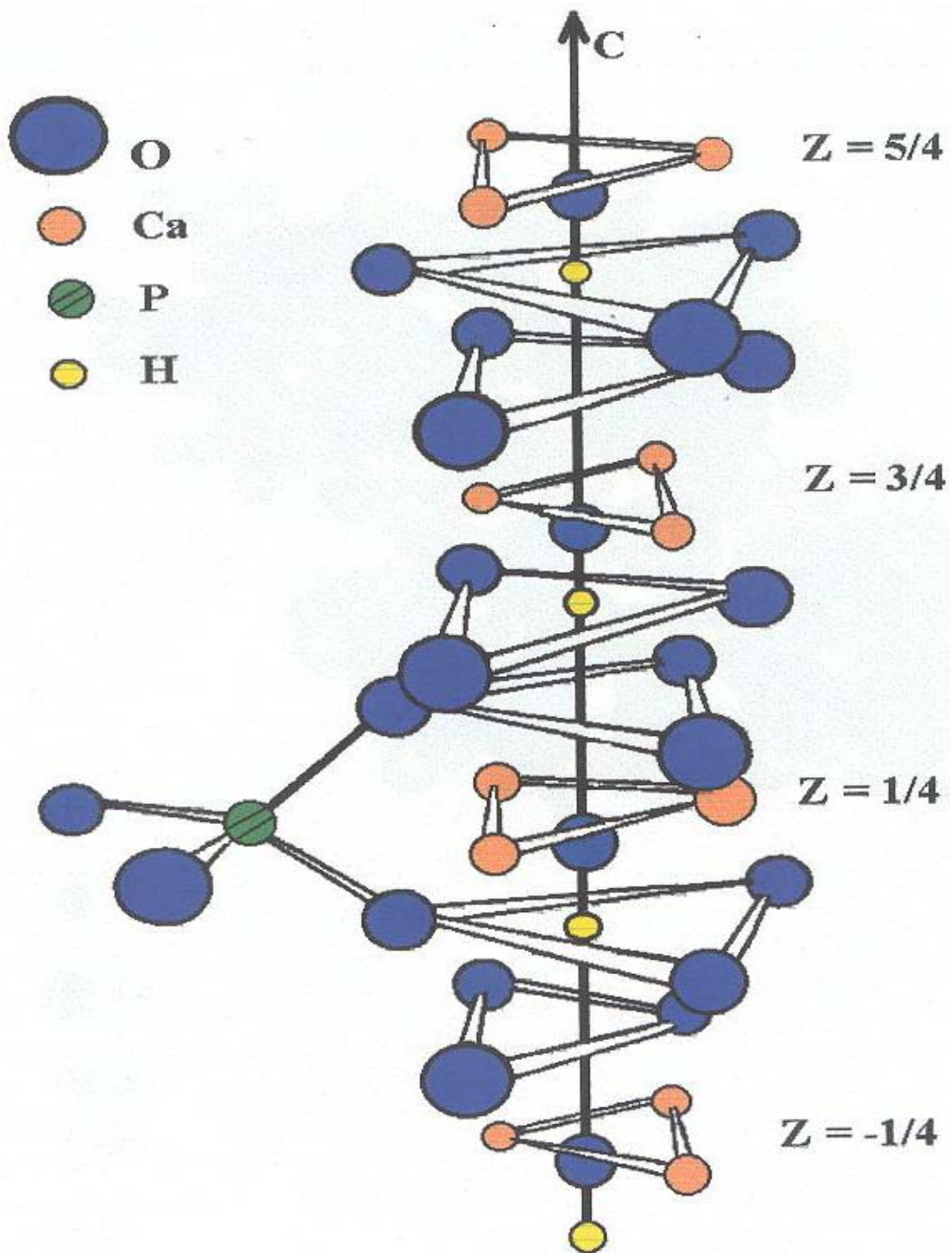


Figura 1.3 - Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c.

Os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} estão arranjados, de tal forma que, possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal, com diâmetro de 2 Å, é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca(I). Em cada célula unitária, encontram-se dois canais ocupados por íons Ca(I) que estão localizados em $z=0$ e $z=1/2$ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca(II) e estão localizados em $z=1/4$ e $z=3/4$. No interior desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclinica. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis [11].

Deformações na rede causadas pelo deslocamento das hidroxilas tornam a estrutura monoclinica um arranjo mais fechado (grupo espacial $P2_1/b$) com parâmetros de rede $a = 9.4214(8)$ Å, $b = 2$ Å, $c = 6.8814(7)$ Å, $\gamma = 120^\circ$, com duas ou muitas vezes as unidades de fórmula por unidade de cela como na estrutura hexagonal. Exceto a posição do grupo OH, todas as outras posições atômicas na hidroxiapatita, são essencialmente iguais com às da fluorapatita [49].

Uma propriedade característica da HAp é sua habilidade para sofrer substituições isomorfas (iso ou heteroiônica), que pode ser definido como uma substituição de um íon por outro em uma rede cristalina sem rompimento da estrutura original. Apatitas são capazes de acomodar vários substituintes, ainda mantendo sua estrutura básica [34]. O íon de cálcio (II) pode ser substituído parcialmente por cátions monovalentes (Na^+ , K^+) [50], divalentes (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) [51-52] e trivalentes (Y^{3+}) [53]. Entre as substituições aniônicas, são substituições significantes as de OH^- por CO_3^{2-} [54], F^- [55,56], Cl^- [56], e PO_4^{3-} por CO_3^{2-} [57], AsO_4^{3-} e VO_4^{3-} [58]. Algumas substituições ocorrem simultaneamente com outras [59-60] para que se mantenha o equilíbrio de cargas na apatita, por exemplo, PO_4^{3-} por CO_3^{2-} junto com Ca^{2+} por Na^+ . Os ânions trivalentes do fosfato não podem aceitar vacâncias, provavelmente porque estes são bastante grandes e essas vacâncias desestabilizariam a rede [61]. Por outro lado, os sítios do cátion podem aceitar vacâncias, até um máximo de dois sítios além dos dez existentes nas apatitas estequiométricas [61].

A aplicabilidade da HAp no campo biomédico, relaciona-se à sua capacidade estrutural para agir como uma anfitriã para diferentes espécies químicas. O exemplo mais comum é a preparação da HAp substituída por carbonato ^[58,61] e HAp substituída por fluoreto ^[59,60]. Outro método potencial para melhorar a atividade biológica da HAp é a incorporação de grupos silicatos em sua estrutura ^[62].

As propriedades da HAp afetadas através de substituintes são: parâmetros de rede (dimensões dos eixos *a* e *c*), tamanhos e forma do cristal, tensão cristalina, cristalinidade, propriedades espectrais de absorção no infravermelho e estabilidade térmica ^[63].

O tipo e quantidade de substituições iônicas na fase da apatita do osso variam do nível massa. Embora estes níveis de substituição não serem extensos, apresentam um papel principal na bioquímica de tecidos duros. Certos metais, como alumínio, ferro, cádmio e chumbo são conhecidos por causar patologias nos ossos humanos e animais. Foram reportados estudos relativos aos efeitos em desordens de alumínio em osso de indivíduos, com doença renal crônica, sujeitos à diálise ^[64,65]. O chumbo quando inalado na forma de pó ou absorvido pela pele, conduz ao envenenamento ^[66], causa uma doença conhecida como plumbismo, o mecanismo envolvido pode ser atribuído a substituição isomorfa de Ca^{2+} por Pb^{2+} no osso, conduzindo a formação de soluções sólidas de HAp e chumbo- HAp. Também, a interação de cádmio com apatitas biológicas é responsável por uma doença óssea, com efeito, semelhante ao da osteoporose ^[67].

O efeito dos substituintes nos parâmetros de rede de HAp depende do tamanho iônico e da quantidade. Normalmente, se o substituinte é maior que o íon substituído (por exemplo, Sr^{2+} para Ca^{2+} ou Cl^- para OH^-), o efeito é ampliar um ou ambos os parâmetros ^[67]. Em alguns casos de substituição, *a* e *c* são simultaneamente afetados, na mesma ou em direções opostas.

Do ponto de vista biológico, o flúor é uma das impurezas mais importantes da hidroxiapatita dos tecidos calcificados. Nas hidroxiapatitas de ossos e dentes, os carbonatos ocupam sítios dos íons fosfato e dos íons OH^- numa razão de 10:1. Nas

carboapatitas sintéticas do tipo A, os íons carbonato localizam-se em canais e ocupam os mesmos sítios que os íons hidroxila. Nas carboapatitas do tipo B, os íons carbonato ocupam os sítios dos íons fosfatos. As carboapatitas do tipo B têm composição similar ao tecido ósseo e dentário ^[68]. Os grupos carbonatos não alteram a cristalinidade da hidroxiapatita, mas podem acelerar os processos de dissolução da estrutura, o que é verificado nas cáries dentárias e nos processos de reabsorção óssea ^[41].

O flúor pode ser incorporado a Hap substituindo os grupos OH-, tornando a estrutura mais hexagonal, mais estável e menos solúvel que a hidroxiapatita estequiométrica. A ação do flúor na proteção de cáries dentárias e no tratamento de osteoporose tem sido muito pesquisada ^[41].

1.1.1.1.3 Aplicações

Os biomateriais são novos materiais projetados para substituir partes do corpo e permitir a recuperação de funções biológicas afetadas por doenças ou acidentes. As biocompatibilidade e biofuncionalidade são as principais características necessárias para que esses materiais exerçam essas funções. A biocompatibilidade é a aceitação do biomaterial pelo corpo, enquanto a biofuncionalidade representa a habilidade do material desempenhar a função desejada.

Devido à similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral dos tecidos ósseos, a hidroxiapatita é um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos. A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que moléculas de água e também, proteínas e colágeno sejam adsorvidas na superfície induzindo assim, a regeneração do tecido ^[36].

Na área médica - odontológica as principais aplicações da hidroxiapatita são: reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, coadjuvante na colocação de implantes metálicos, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução buco-maxilo-facial, equipamentos

percutâneos, reparo e substituição de paredes orbitais, substituição do globo-ocular e recobrimento de implantes metálicos ^[69].

No tratamento de tumores, esse biomaterial vem sendo usado como suporte de ação prolongada. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de hidroxiapatita porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo ^[38]. Sob este aspecto essa técnica é atrativa, pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente ^[39].

As aplicações da hidroxiapatita sintética não se restringem à área biomédica. Devido à sua grande afinidade por proteínas, a Hap tem sido aplicada como adsorvente em cromatografia líquida ^[70] cuja capacidade adsortiva relaciona-se à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido ^[41].

Na linha de controle ambiental, a hidroxiapatita vem sendo estudada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial ^[71]. É um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas ^[40,72]. Ainda na área ambiental, a hidroxiapatita apresenta uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais ^[73-80]. Esta aplicação tem sido objeto de inúmeras investigações devido ao alto grau de toxidez proveniente desses metais, em especial o cobre, aliado ao fato da hidroxiapatita representar um material de baixo custo que pode ser usado no controle da poluição ambiental.

1.1.1.2 Fosfato dicálcio anidro (Monetita)

1.1.1.2.1 Origem e Propriedades

O fosfato dicálcio anidro, DCPA, também é conhecido como monetita, fosfato dicálcio, ortofosfato de hidrogênio de cálcio e hidrogenofosfato de cálcio, tem fórmula CaHPO_4 . O mineral monetita foi descrito, primeiramente em 1882, em depósitos de

rochas fosfáticas na ilha de Moneta (de onde deriva o seu nome) e Mona no Oeste da Índia ^[10]. O DCPA não parece ocorrer em cálculo dentário ou em outras calcificações patológicas, no entanto, tem sido encontrado em calcificações normais. Entretanto, o DCPA foi relatado em estudos de DRX de uma fratura ^[81] e possivelmente no osso ^[82].

A monetita é pouco aplicada biologicamente, principalmente como enxerto, porém a sua maior utilização é na obtenção de novas fases de fosfatos, principalmente a hidroxiapatita, partindo apenas dela, ou da reação desta com outros fosfatos.

Dentre suas aplicações biológicas diretas, destaca-se o trabalho de Lapre e colaboradores ^[83], que utilizou a monetita como suplementação de um esteróide dietético na solubilidade ácida da biliar 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.

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 ^[84] pela adição simultânea das mesmas soluções do fosfato e do cálcio à uma mesma solução do fosfato, mas com temperatura em torno de 100°C ao invés da temperatura ambiente. O precipitado resultante deve ser lavado com H₃PO₄ diluído em pH = 3 e, finalmente, com 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 CaCl₂ e (NH₄)₂HPO₄ mais H₃PO₄ foram investigadas ^[85].

A monetita pode ser preparada também pela desidratação da brushita em H₃PO₄ diluído, por aquecimento em ponto de ebulição por 72h ^[86]. Após a filtração, o produto é lavado com volumes pequenos de água até que a solução da lavagem atinja um pH em torno de 6, então, deve-se lavar com acetona e se secar no vácuo (por 3 h à 80°C, ou então, por 60h à 50°C).

A monetita pode ser ainda obtida quando apenas a brushita é aquecida à 180°C [87]. Neste caso, o fosfato dicálcio dihidratado (brushita) pode ser obtido pela reação entre íons cálcio e fósforo a temperatura ambiente.

Jinawath e colaboradores [88] descreveram a síntese hidrotérmica da monetita e da hidroxiapatita a partir de uma suspensão do fosfato monocálcio monohidratado cristalino, em temperaturas entre 160 e 200°C. A fase do produto hidrotérmico foi determinada com a combinação do pH e da razão Ca/P das soluções aquosas.

Recentemente, Gbureck e colaboradores [89] desenvolveram um trabalho para verificar os fatores que influenciariam o tempo de estocagem (tempo de prateleira) de cimentos de fosfato de cálcio (β -fosfato tricálcio, fosfato monocálcio anidro e fosfato monocálcio dihidratado) e observaram que estes fosfatos convertem-se em sua totalidade em monetita à temperatura ambiente, quando os fosfatos são armazenados sob condições úmidas.

Sabe-se que o DCPA é menos solúvel do que DCPD sob todas as condições normais de temperatura e de pressão [10]. Porém a velocidade relativamente lenta de crescimento do cristal de DCPD [90] pode explicar porque esse cristaliza ao invés do DCPA, mesmo que seja menos estável. Esta observação enfatiza novamente a importância de fatores cinéticos em determinar qual a fase forma no sistema de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Sugeriu-se [90] que precipitados DCPD mais prontamente do sal anidro seja menos solúvel porque os íons hidratados na solução seriam incorporados mais prontamente em um cristal hidratado. Um outro aspecto é que uma estrutura hidratada tem uma energia da superfície mais baixa no estágio de nucleação, e conseqüentemente, seria favorecida termodinamicamente sobre núcleos de cristal anidro. O DCPA não é facilmente detectado por métodos de DRX [90].

1.1.1.2.2 Estrutura

O DCPA formado a temperatura ambiente é triclínico, 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 °C [19, 91-93]. As extremidades opostas do HPO_4^{2-} são

unidas a dois íons de Ca^{2+} para formar cadeias lineares que são empilhadas em forma de zig-zag, formando camadas enrugadas paralelas ao plano (010) (Figura 1.4). Os pacotes das cadeias Ca-HPO₄ resultam em camadas com possíveis arranjos de pseudo-hexagonal do Ca^{2+} e/ou colunas PO_4^{3-} . As cadeias de Ca-HPO₄ são empilhadas quase exatamente em cima uma da outra junto ao eixo b, mas com uma pequena distorção ao longo da cadeia. Os grupos HPO₄ estão localizados acima e abaixo de um íon de Ca^{2+} para formar cadeias lineares ^[11]. Assim a estrutura consiste de uma rede tridimensional de tetraedros de fosfato mantidos juntos pelos íons cálcio nos interstícios ^[91].

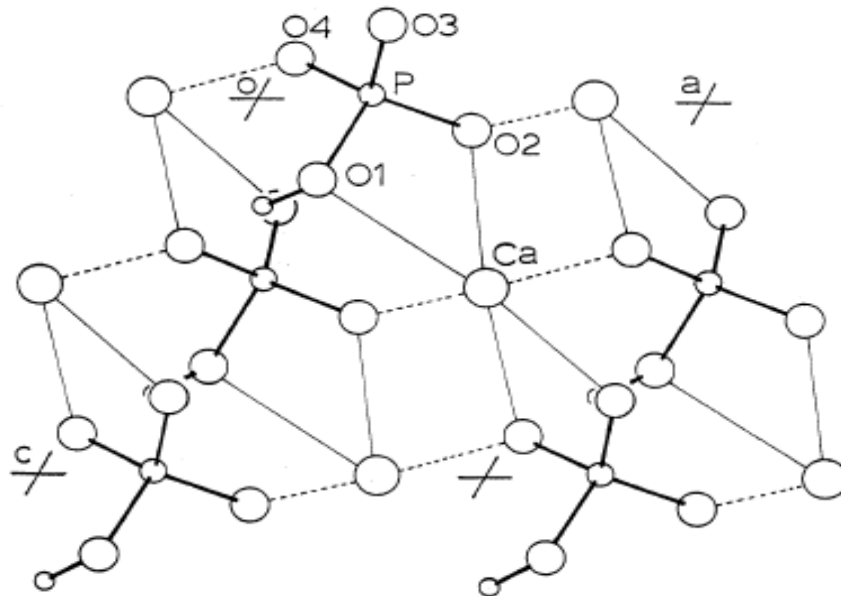


Figura 1.4 - Estrutura cristalina do DCPA ^[11] visto abaixo do eixo b. Os dois íons Ca^{2+} e HPO_4^{2-} estão unidos para formar cadeias lineares junto ao plano [101].

Pelo refinamento da estrutura baseada em difração de Raios-x de nêutron ^[92-94], foi demonstrado 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 $\bar{P}1$, respectivamente. À temperatura ambiente a monetita apresenta principalmente o grupo $\bar{P}1$ 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.

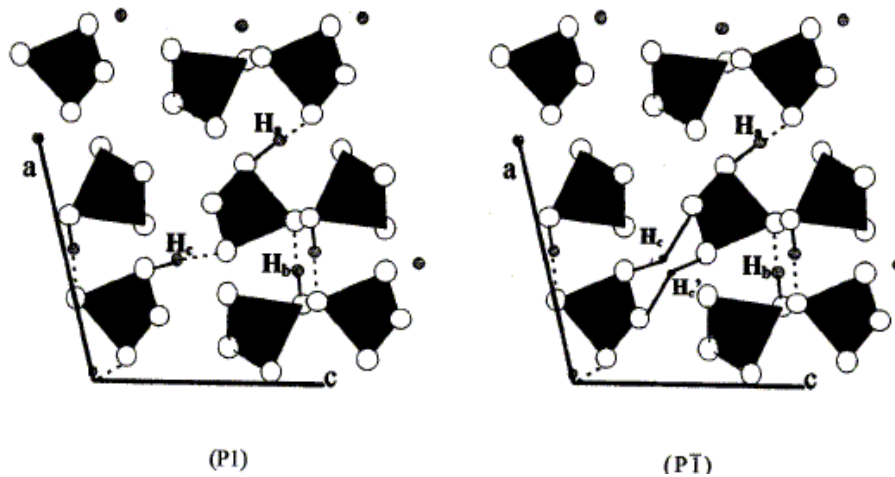


Figura 1.5 – *Projeção da estrutura de fases da monetita em baixas ($P1$) e altas ($P\bar{1}$) temperatura, para a estrutura do plano normal de b dos dados do tetraedro mostrado para PO_4 e ligação de H [95].*

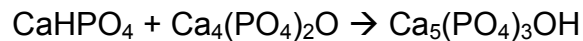
1.1.1.2.3 Aplicações

A monetita, ainda é um dos fosfatos com pouca utilização sendo mais aplicada para a obtenção de novas fases de fosfatos, principalmente a hidroxiapatita, ou da sua reação com outros fosfatos e ainda em usos biológicos.

Dentre os diversos sistemas de fosfatos de cálcio utilizados, destacaremos o sistema TerCP / 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 [96] os quais descobriram que mistura de pós de fosfato tetracálcio (TerCP) e fosfato dicálcio anidro (DCPA) formavam uma espécie de 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 TerCP-DCPA utiliza como líquido uma solução 25 mmol dm⁻³ H₃PO₄. A reação se processa totalmente em 4 horas, com praticamente todo DCPA e TerCP convertendo-se em Hap, pela reação:



A Hap 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 Hap para a diminuição do tempo de pega e aumento da resistência mecânica. A quantidade de hidroxiapatita utilizada pode chegar até 40% da composição final.

Outros fosfatos obtidos através da monetita são descritos a seguir.

Silva e colaboradores ^[97] converteram a monetita comercial recoberta eletroliticamente com substratos de titânio em hidroxiapatita/titânio após a imersão de soluções alcalinas de NaOH (0,1 mol dm⁻³), em aquecimento por 48 horas.

Fernández e colaboradores ^[98] estudou propriedades as propriedades do sistema do cimento CaHPO₄-α-Ca₃(PO₄)₂, tais como pH, tempo de composição, entre outras.

Silva e colaboradores ^[99] 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 ^[100] depositaram a monetita na superfície da hidroxiapatita utilizando CaO e P₂O₅ 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.

1.1.2 Troca Iônica

Um considerável número de compostos inorgânicos de características cristalinas tais como grafita, argilas, fosfatos, arsenatos, oxicloretos e sulfeto metálicos, óxidos de metais de transição, etc, despertam elevado interesse em virtude das inerentes propriedades químicas, destacando-se dentre elas, os comportamentos relacionados às trocas iônicas e ao processo de intercalação ^[101].

A aplicação de materiais no processo de troca iônica surgiu com o uso de produtos naturais como argilas, zeólitos e ácido húmicos no tratamento de água. No entanto, o primeiro trocador iônico utilizado comercialmente foi o gel aluminossilicato amorfo, muito embora o mesmo apresente instabilidade química diante de soluções ácidas ^[102]. Entretanto, somente na década de 30 é que o interesse pelo assunto alcançou maior divulgação com o trabalho de Adams e Holmes ^[103]. 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.

Tabela 1.2 – Relação entre capacidade de troca da Hap, raios iônicos e eletronegatividade

Propriedades	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺
Capacidade de troca *(Hap)	9,4	11,8	12,1	13,4	15,8	22,1
Eletronegatividade	1,6	1,7	1,9	1,7	1,6	1,9
Raio iônico (Å)	0,82	0,75	0,73	0,95	0,53	1,18

*200mL de solução;[M²⁺] = 200mg. L⁻¹; 1g de Hap

Conforme LeGeros e LeGeros ^[104], cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede a e c e num maior volume da célula unitária. A substituição do cálcio por um cátion menor, por exemplo, o cobre (raio iônico igual a 0.68 Å), resulta na contração dos parâmetros a e c e redução no volume da célula unitária.

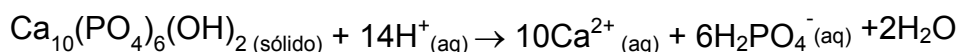
Dois mecanismos gerais foram propostos ^[34] para explicar a habilidade de certos fosfatos de cálcio, particularmente com áreas de superfície relativamente altas, atuarem como trocadores de íons metálicos:

(1) adsorção de íons na superfície do material, seguida por sua difusão no sólido, e a liberação de cátions originais;

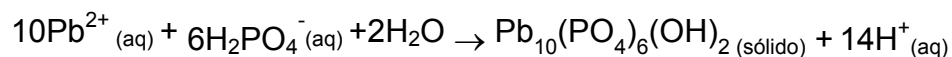
(2) dissolução do material numa solução aquosa contendo os íons doadores, seguindo-se de precipitação ou co-precipitação.

Ma et al ^[105], Xu e Schwartz ^[106] e Lower al de et ^[107] sugeriram os mecanismos de dissolução e precipitação para o imobilização de Pb²⁺ aquoso em HAp através das seguintes reações:

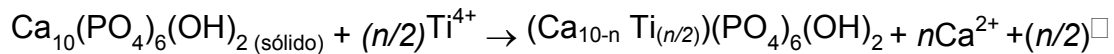
(1) processo de dissolução:



(2) processo de precipitação:



Ribeiro e colaboradores ^[34], propuseram o processo de difusão do sólido, e a liberação de íons Ca²⁺ para solução incubadora, na adsorção de íons Ti⁴⁺ na Hap. Neste caso, a substituição de Ca²⁺ por Ti⁴⁺ na rede de HAp aconteceria de acordo com a reação:



onde \square representa uma vacância.

Além Ca^{2+} , o ânion fosfato também pode ser substituído na rede da HAp. Gibson e colaboradores [62] preparam prosperamente um HAp substituído com silicone por um método de precipitação aquosa simples. Esses estudos baseavam-se no fato que a substituição de um grupo fosfato (PO_4^{3-}) por um grupo silicato (SiO_4^{4-}) em uma estrutura cristalina seria possível, provavelmente porque haveria um equilíbrio de carga elétrica por considerar o grupo de silicato mais negativo. Semelhantemente, um mecanismo que descreveria a substituição do fosfato por titanato, com um apropriado mecanismo para equilíbrio de carga, é determinado pela equação:



As propriedades dos fosfatos de cálcio que são afetadas através de substituintes são: parâmetros de rede (dimensões dos eixos a e c), tamanhos e forma do cristal, tensão cristalina, cristalinidade, propriedades espectrais de absorção no infravermelho e estabilidade térmica [63]. Quando os substituintes estão presentes simultaneamente, eles podem ter aditivos, sinergia ou efeitos opostos às propriedades cristalinas das apatitas [60, 109, 110].

1.1.2.1 Troca iônica em fosfatos de cálcio.

Xu e colaboradores [84] examinaram adsorção de zinco e cádmio em hidroxiapatitas observando os mecanismos de coprecipitação e complexação como os mecanismos mais importantes, além de troca iônica e difusão no sólido.

Chen e colaboradores [75] 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 a remoção dos metais de $0,729 \text{ mmol g}^{-1}$ para Pb^{2+} , $1,317 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cd^{2+} e $2,187 \text{ mmol g}^{-1}$ para Zn^{2+} , onde estes valores aumentaram significativamente com a mudança no pH do meio.

Freitas e colaboradores^[12] utilizaram hidroxiapatitas e carboapatitas na remoção de íons de alumínio (III), manganês (II), cobre (II), zinco (II) e cádmio (II) sendo observado que as hidroxiapatitas foram mais seletivas para remoção desses cátions do que as carboapatitas. Observou-se que o método de remoção de íons metálicos com apatitas em fases estacionárias em reatores de leito fixo é menos eficiente que o método descontínuo.

Mavrououlos^[110] utilizou rochas fosfatadas brasileiras na imobilização de Pb (II), Cu (II) e Cd (II) de soluções aquosas, constando que estes metais são principalmente imobilizados pela fluoroapatita, mas outros minerais tais como carbonatos de cálcio contribuem na reação. No caso do chumbo, dois mecanismos são propostos: a dissolução da $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ seguida pela precipitação de $(\text{Ca}, \text{Pb})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_{2,56} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ e a dissolução de CaCO_3 com formação de PbCO_3 . Este segundo mecanismo aumenta a eficiência do processo de remoção, mas contribui para tornar o chumbo com biodisponibilidade superior devido o carbonato de chumbo ser mais solúvel que a fluoropiromorfita ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Foram testadas várias amostras de rochas fosfatadas, cujos resultados descritos na Tabela 1.2, são da rocha que apresentou a maior capacidade de troca catiônica. Os mesmos ensaios foram realizados com hidroxiapatita sintética, observando-se, no entanto que a hidroxiapatita, mostrou-se mais seletiva frente a estes cátions.

Padilha e colaboradores^[111] realizaram a remoção de metais pesados usando carboapatita sintética, verificando que apenas com uma solução de relação estequiométrica 1:1 para troca de cálcio por chumbo produziu alterações no padrão dos picos do DRX.

Suzuki e colaboradores^[112] testaram a remoção de chumbo em soluções ácidas de HNO_3 com pH = 3,0 e 4,0 e HCl com pH = 3,0. A maior remoção deste metal ocorreu com a solução do ácido nítrico em pH = 3,0, sendo este valor bem próximo ao da remoção com ácido clorídrico. Na Tabela 1.3 encontram-se os dados de capacidade de troca iônica de trabalhos anteriormente descritos e presentes na

1.1.3 Materiais Híbridos Orgânico- Inorgânicos

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “*híbrido orgânico-inorgânico*” ainda não fosse mencionado ^[116]. Esse termo começou a ser usado muito recentemente, nos últimos 20 anos, com o desenvolvimento dos ORMOSILS, silicatos organicamente modificados ^[117].

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas dos precursores (não foi dito isso antes na introdução). Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro ^[118]. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados ^[118,119].

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido, inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas ^[120], usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Deste modo, compósito e híbrido se diferenciam nas dimensões e na dispersão de seus componentes ^[118]; além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos.

As propriedades de um material híbrido não são, apenas, a união das contribuições individuais de seus constituintes; mas existe um sinergismo dependente também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios ^[1].

1.1.3.1 Métodos de obtenção

A síntese de materiais híbridos pode ser feita por vários métodos como i) adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte, ii) construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte, iii) imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente e iv) síntese direta formando um produto final ^[121].

Dentre os métodos mais utilizados para síntese de híbridos inorgânico-orgânicos por reações que partem de uma matriz precursora, na qual um agente orgânico modificador é incorporado à superfície do material e/ou no espaço interlamelar, ou ainda, através do método sol-gel, no qual a fase inorgânica, quando formada, passa a incorporar simultaneamente um grupo orgânico em sua estrutura ^[122].

A escolha do método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora. Dessa forma, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como altas estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico. O material assim sintetizado reflete na sua capacidade de interagir com diversas espécies como íons, complexos metálicos, enzimas, proteínas, metaloporfirinas ou ftalocianinas ^[122].

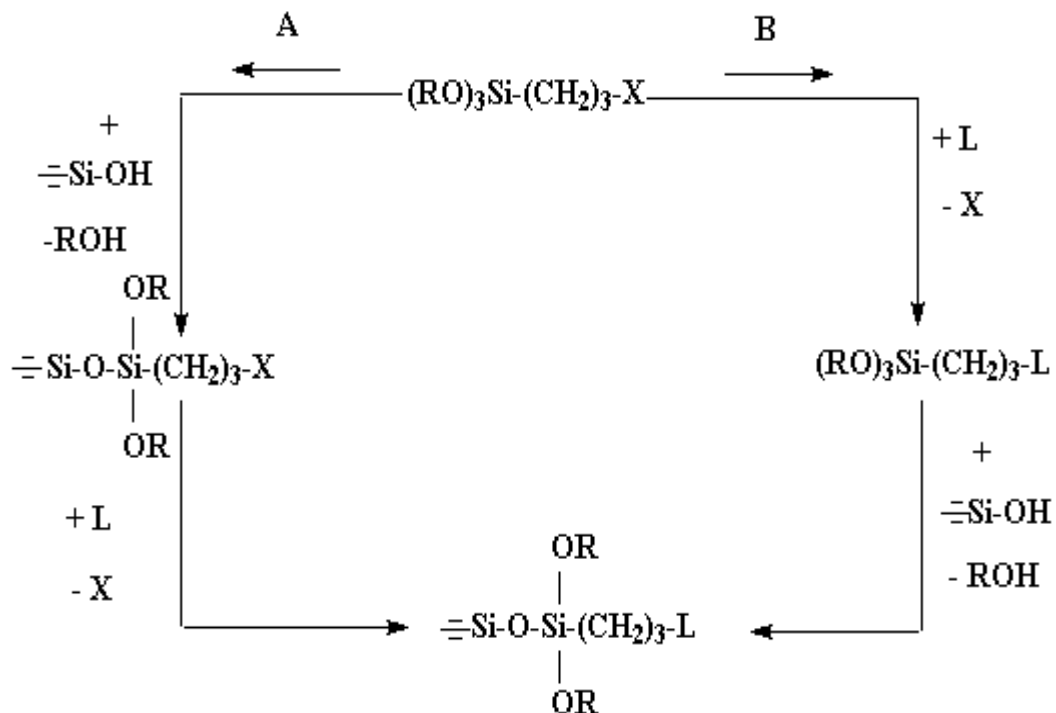


Figura 1.6 - Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada ^[123] A) heterogênea e B) homogênea. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organosilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

A organofuncionalização utilizando pode ser feita por dois métodos ou rotas partindo-se de agentes sililantes. Na primeira, para se ter a molécula desejada sobre a superfície promove-se primeiramente, a reação entre a matriz e o agente sililante e, em seguida, a reação desta superfície modificada com a espécie química, que contém o grupo coordenante, sendo este método chamado de heterogêneo. Em caso inverso, ocorre inicialmente a reação entre a espécie coordenante e o agente sililante, cuja nova molécula passa a ser ancorada na superfície do substrato inorgânico, caracterizando o método homogêneo, conforme a Figura 1.6. ^[124, 125]

1.1.3.2 Aplicações

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com a grande variedade de combinações dos componentes disponíveis,

conferindo diferentes contribuições nas propriedades do material resultante, o que possibilita modificações nas propriedades mecânicas, controle da porosidade e ajuste no balanço hidrofílico/hidrofóbico ^[126]. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica faz com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações. De um modo geral, após a imobilização no suporte, o novo material pode ser utilizado na extração de cátions metálicos de soluções aquosas ou não aquosas, catálise, trocadores iônicos, cromatografia, uso industrial, entre outros. Neste trabalho o enfoque será dado para utilização de uma superfície silianizada para extração de metais pesados.

Para que os silanos imobilizados apresentem um alto teor de adsorção, faz-se necessário que contenham centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes inorgânicas, onde o incremento de pares de elétrons, desemparelhados nas várias cadeias orgânicas, causam um aumento considerável na ação complexante dos cátions dispersos em um meio heterogêneo ^[123] (Figura 1.6). Assim, foram explorados vários tipos de ligantes contendo centros básicos como oxigênio ^[126,127], nitrogênio ^[128-129], enxofre ^[130-131] e fósforo ^[132-133]. Por outro lado, um considerável número de moléculas ancoradas contendo nitrogênio ou oxigênio e com uma menor contribuição do enxofre ou a combinação de todos, resulta em grupos complexos, cujos centros podem coordenar cátions de maneira mono ou polidentada ^[134-135]. O aumento desses grupos torna mais efetivo o agente quelante nas retiradas de cátions metálicos de soluções mais variadas, desde água potável em baixíssima concentração da ordem de mg/ml ^[136-137]; na retirada de poliânions de soluções de cloreto de sódio ^[138], na concentração de traços de cátions metálicos a partir de água do mar ou de efluentes ^[139-142].

Estudos no sentido de obter quelantes que pudessem apresentar grande potencialidade em adsorver cátions metálicos utilizaram substratos contendo uréia, metiluréia, 1,3-dimetiluréia ^[139,140], diacetamida, N-(2-piridil)acetamina e acetilacetona ^[126,127], os quais foram funcionalizados na superfície da sílica seguindo o esquema da Figura 1.5 e que devido às características das moléculas imobilizadas, complexam

facilmente cátions em solução aquosa e não aquosa. Todas essas superfícies, acrescidas daquelas imobilizadas com grupos amino ^[143] ou tiol ^[131,144], acetilidrazina ^[145] e aminopiridinas ^[146,147], tiveram determinadas as grandezas termodinâmicas dos equilíbrios de extração de cátions na interface sólido/líquido.

Capítulo II

Objetivos

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

O presente trabalho dedica-se à modificação química e caracterização dos fosfatos de cálcio hidroxiapatita e monetita através de reações de silanização.

2.2 Os objetivos específicos:

- Sintetizar fosfatos de cálcio: hidroxiapatita e monetita por reação de precipitação em solução aquosa
- Sintetizar híbridos inorgânicos–orgânicos modificados organicamente com agentes sililantes nitrogenados.
- Caracterizar estes produtos pelas técnicas de Análise elementar, Espectroscopia na região do infravermelho, Termogravimetria, Difração de Raios-X, Microscopia eletrônica de varredura e Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{31}P e ^{13}C .
- Aplicar estes novos materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa, nesta direção foi realizado um ensaio cobre em solução aquosa.

Capítulo III

Parte

Experimental

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os seguintes reagentes, sem purificação prévia, foram utilizados neste trabalho:

- ✓ 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 prata (VETEC) – AgNO_3 ;
- ✓ 3-aminopropiltrimetoxissilano (ALDRICH, 98%, PA) – $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
- ✓ propiletlenodiaminotrimetoxissilano (ALDRICH, 98%, PA)-
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- ✓ propildietilenotriaminotrimetoxissilano (ALDRICH, 98%, PA) -
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- ✓ Nitrato de cobre hexahidratado (VETEC, 98%, PA) – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2 Solventes Utilizados

Os seguintes solventes foram utilizados:

- ✓ Xileno (MERCK) – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
- ✓ Álcool etílico (CHEMCO) – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- ✓ Acetona (CHEMCO) – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
- ✓ Éter etílico (CHEMCO) – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
- ✓ Água deionizada, obtida através de deionizador Permution

3.3 Purificação dos Solventes

A acetona, o álcool etílico e o éter etílico foram tratados com óxido de cálcio calcinado a 1173K por 12h, e em seguida, refluxados, destilados e armazenados em frascos apropriados.

O xileno foi tratado com óxido de cálcio, calcinado a 1173K por 12h, e sódio metálico por uma hora antes de ser refluxado e destilado. O xileno purificado foi conservado em vidro escuro.

3.4 Preparação e Padronização de Soluções

As soluções de hidrogenofosfato de amônio $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e cloreto de cálcio $0,05/\text{L mol}$ foram preparadas dissolvendo-se 6,603 g e 7,350 g dos respectivos sais em água destilada.

A solução de EDTA $0,10 \text{ mol. dm}^{-3}$ foi preparada dissolvendo-se 37,22 g do sal etilenodiaminotetracetato dissódico (MERCK), previamente seco em estufa a 473 K durante 2 h, em 1000 cm^{-3} de água deionizada. A solução foi padronizada com solução padrão de óxido de zinco $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$, utilizando negro de eriocromo-T (Erio-T) como indicador ^[148], e guardada em recipiente de polietileno.

A solução de Cu^{2+} foi preparada partindo-se do sal de grau analítico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dissolvendo-se 2,416 g em 1000 cm^3 de água deionizada. A solução foi padronizada por titulação complexométrica com EDTA ^[148] $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$, utilizando murexida como indicador ^[148], e armazenada em recipiente de polietileno.

3.5 Síntese da Hidroxiapatita e Monetita

Entre os inúmeros métodos de preparação dos fosfatos de cálcio que tem sido sugeridos recentemente ^[22,23], adotou-se o método da precipitação ^[24] cuja metodologia tem sido amplamente difundida, além de adotar temperatura de síntese relativamente baixa e reagentes existentes no laboratório, de fácil manuseio e descarte.

A síntese da hidroxiapatita foi realizada partindo de soluções contendo $0,075 \text{ mol}$ de fosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e $0,05 \text{ mol}$ de cloreto de cálcio $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, numa razão $\text{Ca/P} = 0,67$. Em um procedimento típico, inicialmente 100 cm^3 da solução aquosa de fosfato de amônio foi adicionada a um balão de fundo redondo

(Figura 3.1) e aquecida a 373 ± 10 K em refluxo, sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota, com vazão de $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, com auxílio de um balão de adição, 500 cm^3 da solução aquosa cloreto de cálcio. Após a completa adição dessa última solução, o precipitado formado foi envelhecido sob agitação e aquecimento a 373 ± 10 K por 15 h. O sólido separado por filtração a vácuo em funil de Buckner foi lavado com água deionizada até teste negativo para íons cloreto, verificado com uma solução de AgNO_3 . Finalmente, o produto foi seco a 373 ± 10 K em estufa, por 24 horas. O sólido obtido foi denominado de Hap.

A síntese da monetita seguiu, praticamente, a mesma metodologia utilizada na síntese da hidroxiapatita. Porém, partindo de soluções contendo 0,05 mol de fosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e 0,05 mol de cloreto de cálcio $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, numa razão $\text{Ca/P} = 1,00$, as soluções de fosfato de amônio e cloreto de cálcio foram preparadas em volumes iguais a 250 cm^3 . Em seguida, quando o sistema alcançou a temperatura de 373 ± 10 K e sob agitação, as duas soluções foram adicionadas simultaneamente, com vazão de $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Após a completa adição das soluções, o precipitado formado seguiu para maturação sob agitação e aquecimento a 373 ± 10 K por 24 h. O sólido obtido foi filtrado em um funil de Buckner e lavado com água deionizada até o teste negativo para íons cloreto, verificado com uma solução de AgNO_3 . Finalmente, o produto foi seco a 373 ± 10 K em estufa, por 24 horas. O sólido obtido foi denominado de FOS.

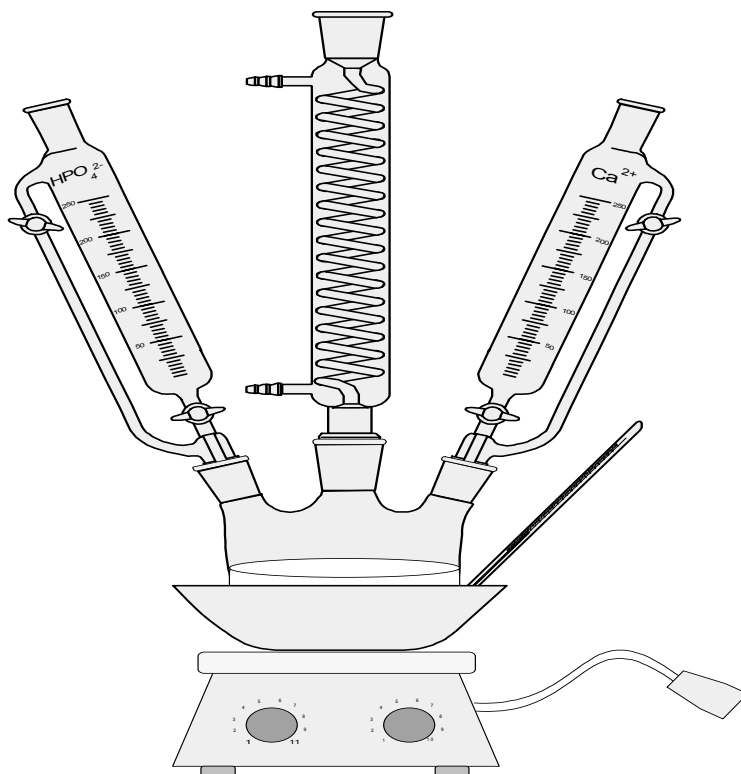


Figura 3.1 - Sistema utilizado para síntese da Hidroxiapatita e Monetita

3.6 Troca iônica nos fosfatos de cálcio Puro

A obtenção da isoterma de troca de cobre no fosfato de cálcio em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada ^[149] 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. 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 suspensos em 20,0 cm³ de soluções aquosas de concentração 0,01 mol.dm⁻³ 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 a cada 1h 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 1,0 a 5,0 ppm, conforme ilustrado na Figura 3.2. Assim, foi possível determinar a quantidade de material adsorvido (Nf) por grama de

fosfato pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (Ni) e após o equilíbrio (Ns) pela a equação: $N_f = (Ni - N_s)/m$

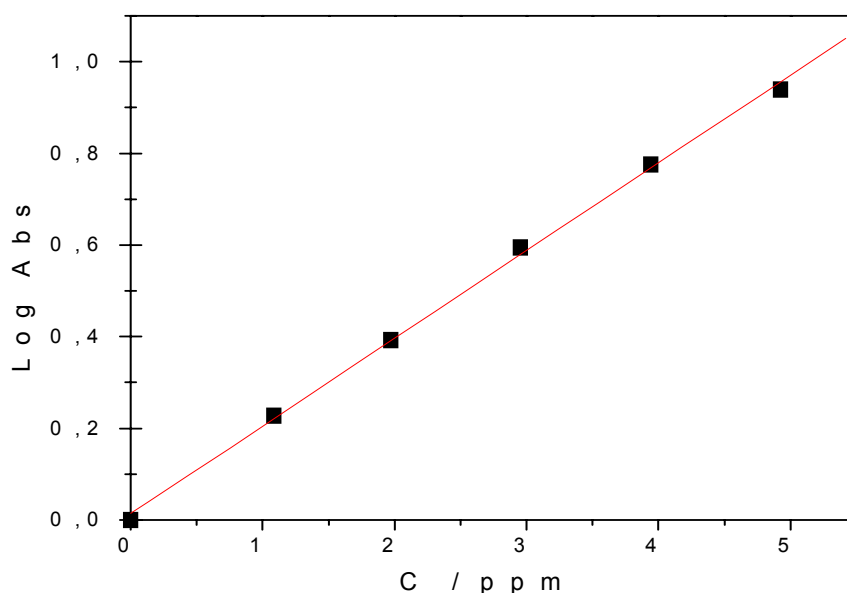


Figura 3.2 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.

3.7 Rota de Síntese dos Fosfatos de Cálcio Modificada Organicamente

Na etapa de funcionalização, 2,0 g do sólido seco a 393 K sob vácuo foram suspensos com 5 cm³ dos agentes sililantes aminopropiltrióxissilano (Sil1), propiltilenodiaminotrióxissilano (Sil2) e propildietilenotriaminotrimetóxissilano (Sil3) em 100 dm³ de xileno, em um balão de vidro redondo de três bocas com capacidade de 500 cm³, conectado com condensador de refluxo, com um topper para entrada de N₂ e com agitador mecânico (Figura 3.3). A suspensão foi mantida sob refluxo em 373 K durante 48 h, sendo, após resfriamento, filtrada e o sólido obtido lavado com xileno, etanol, acetona e éter etílico, respectivamente. As diversas matrizes obtidas foram denominadas como Hap – Sil1, Hap – Sil2 e Hap – Sil3 para a hidroxiapatita contendo os grupos aminopropil, propiltilenodiamino e propildietilenotriamino imobilizados, respectivamente. A mesma metodologia foi adotada para monetita, sendo as matrizes obtidas denominadas de FOS - Sil1, FOS – Sil2 e FOS – Sil3.

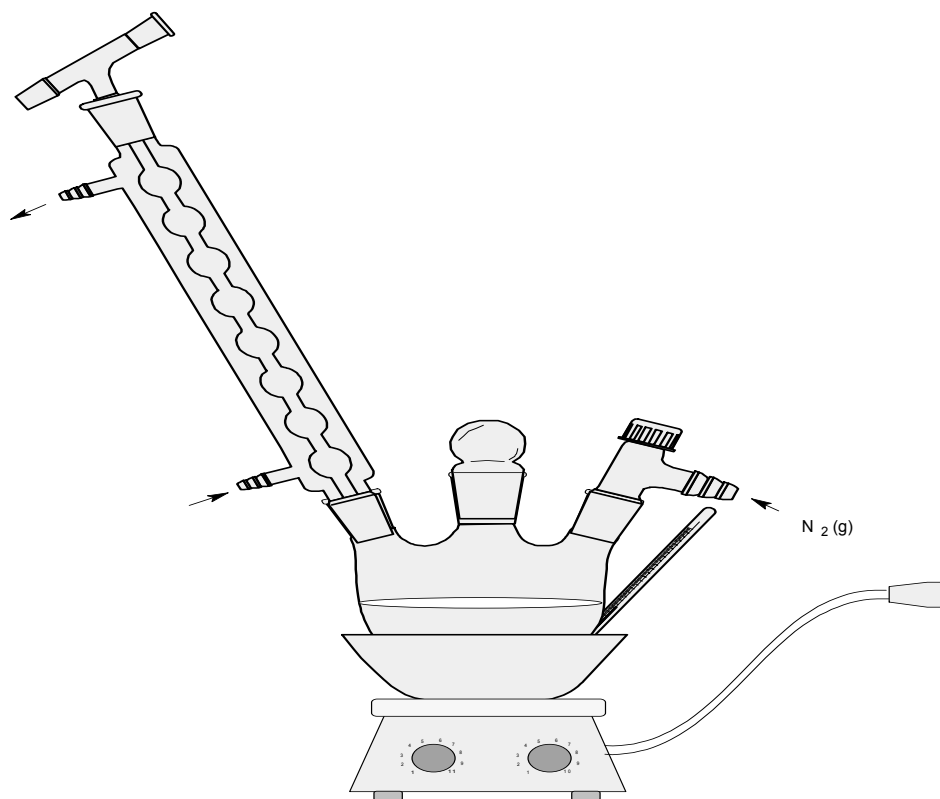


Figura 3.3 - Sistema utilizado para síntese dos Fosfatos de Cálcio Modificada Organicamente.

3.8 Ensaio de adsorção de cobre nos híbridos orgânico-inorgânico

A obtenção das isotermas de adsorção foi feita pelo método da batelada ^[149] em que amostras de aproximadamente 25 mg do sólido que foram suspensas em 20,0 cm³ de uma solução aquosa de nitrato de cobre 0,01 mol.dm⁻³. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 10 a 120 minutos, sendo alíquotas do sobrenadante removidas a cada 10 minutos. Por sua vez, as quantidades de metais remanescentes foram quantificadas por absorção atômica em um equipamento da marca GBC modelo 908 AA. Assim, foi possível determinar a quantidade de material adsorvido (Nf) por grama de fosfato modificada pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (Ni) e após o equilíbrio (Ns) pela equação: $N_f = (N_i - N_s)/m$.

3.9 Caracterizações

3.9.1 Difração de Raio-X

O difratograma de Raio-X foi obtido em um difratômetro de raio-X, modelo XD3A, marca Shimadzu, com velocidade de varredura de 0,03°/s, utilizando como fonte de radiação o $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e $2\theta = 1,5 - 70^\circ$), aceleração de voltagem 2mA 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^[150].

3.9.2 Análise elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados usando um analisador de microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400. Esta técnica foi utilizada para determinação dos grupos químicos presentes nos fosfatos modificados com os agentes sililantes.

3.9.3 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 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Esta técnica serviu para confirmação dos grupos químicos presentes no fosfato puro e nos modificados com os agentes sililantes.

3.9.4 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma Termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a 1200 K, com razão de aquecimento 0,16 K s^{-1} , em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{min.}$, em

cadinho de platina utilizando uma massa de aproximadamente 50 mg. 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 organicamente modificados.

3.9.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética no Estado Sólido.

Os espectros no estado sólido de RMN de ^{31}P e ^{13}C com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS), foram obtidas 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 μs , intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações. O ácido fosfórico foi usado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico. Os espectros de RMN foram úteis para avaliação dos grupamentos orgânicos nos materiais após o processo de organofuncionalização.

3.9.6 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 de Plasma Science. Estas medidas foram importantes para detectar a morfologia das partículas.

Capítulo VI

Resultados

e

Discussão

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio

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 4.0), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) [150].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 4.0}$$

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

Na Figura 4.1, têm-se o difratograma da hidroxiapatita. Pode-se observar um pico em $2\theta = 10,66^\circ$, que corresponde à primeira reflexão, representa o plano (100) do cristal de fosfato, com distância interplanar igual a 9,21 Å. Este valor é idêntico ao valor encontrado na literatura para a hidroxiapatita [10, 151-152].

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 à primeira reflexão, relativo ao

plano (001) do plano do cristal de fosfato, e conseqüentemente, à distância interlamelar é 7,45 Å. Este valor corresponde ao valor encontrado na literatura para a monetita (fosfato dicálcio anidro) [10, 153-154].

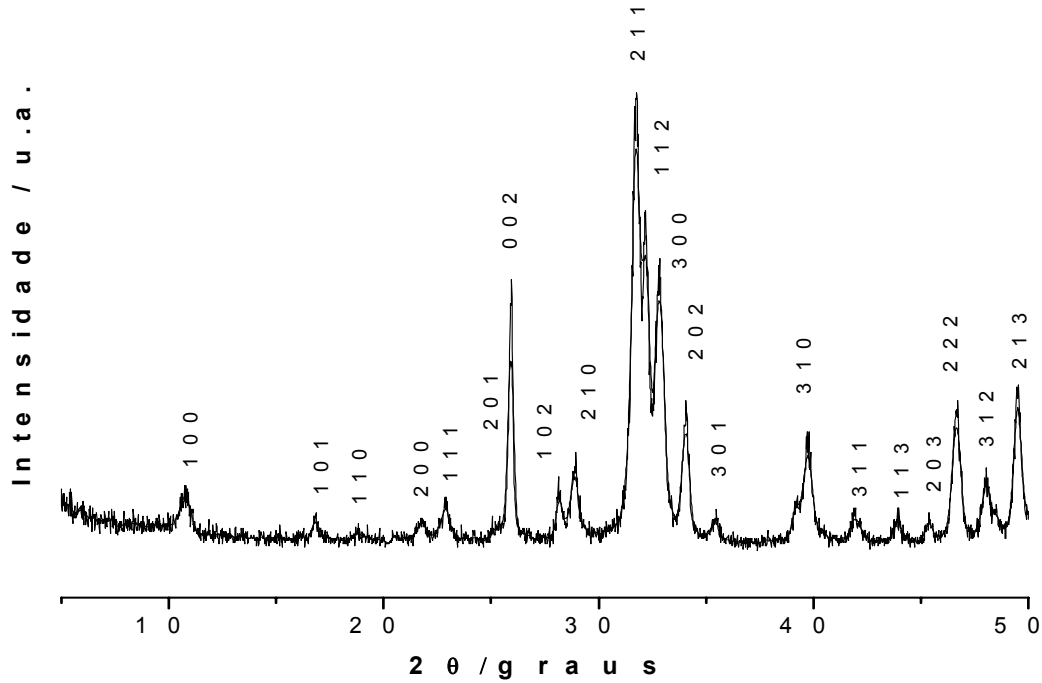


Figura 4.1 – Difratoograma do fosfato de cálcio – hidroxiapatita

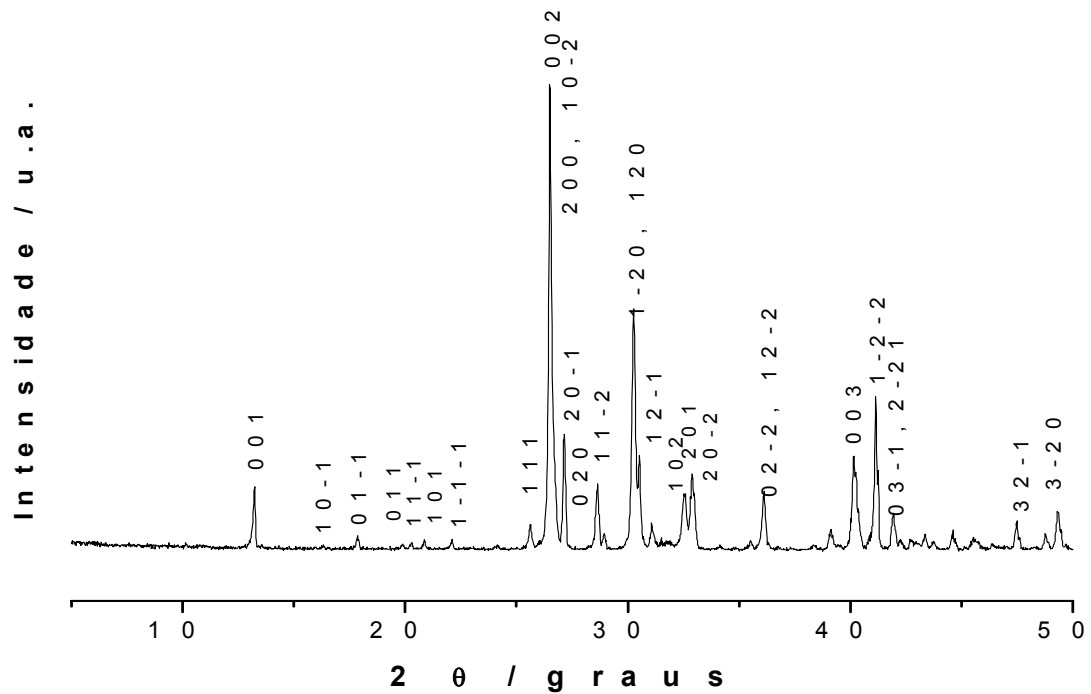


Figura 4.2 – Difratoograma do fosfato de cálcio – monetita

4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P no estado sólido

Como já mencionamos, os espectros de RMN de ^{31}P dos fosfatos, hidroxiapatita e monetita, 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 ^[155].

O espectro de RMN CP/MAS de ^{31}P da matriz de hidroxiapatita, é apresentado na Figura 4.3, que mostra um único pico de ressonância intenso em δ 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 ^[156-157]. 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 = 0,67.

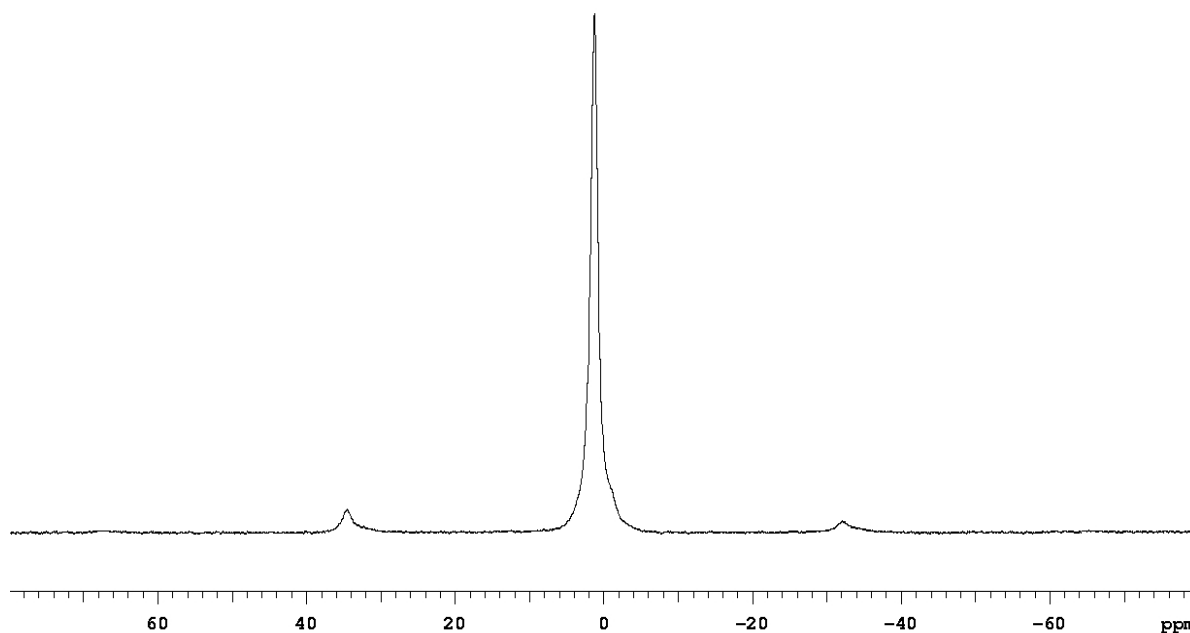


Figura 4.3 – Espectro de RMN de ^{31}P para a Hidroxiapatita

Para a matriz de monetita, o espectro de RMN de ^{31}P é mostrado na Figura 4.4, e apresenta um deslocamento químico numa região completamente diferente da matriz anterior. Para esta matriz, aparece dois deslocamentos químicos, com valores de δ iguais a $-0,2$ e $-1,5$ ppm, os quais estão corroborando com os dados de RMN descritos na literatura para o fosfato dicálcio anidro (monetita) [156-157].

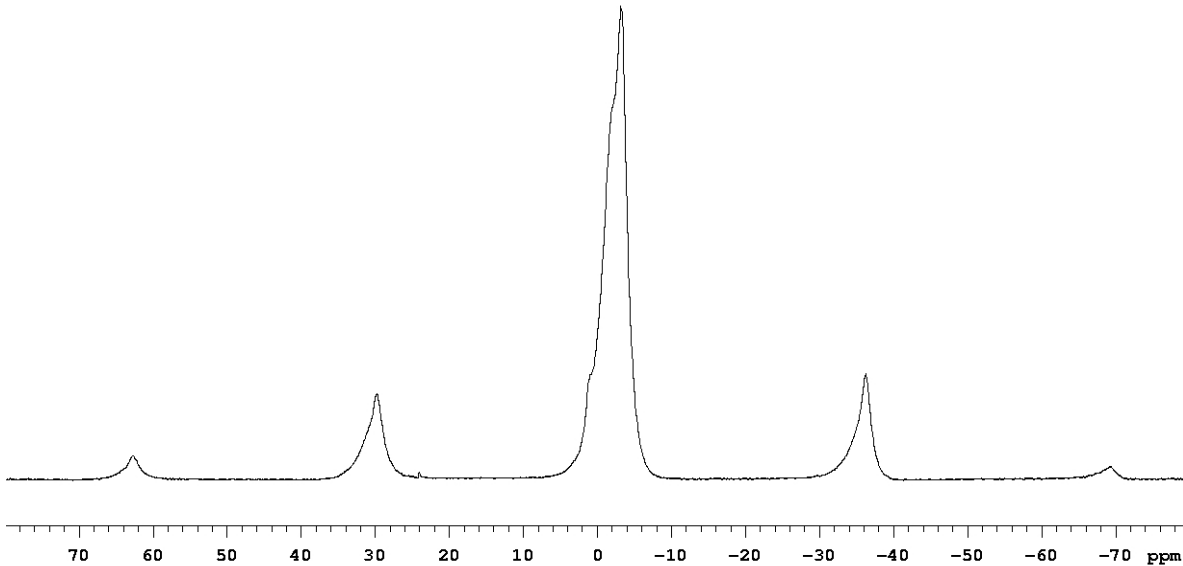


Figura 4.4 – Espectro de RMN de ^{31}P para a Monetita

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).

Nas Figuras 4.5 e 4.6 temos os espectros para a hidroxiapatita e monetita, respectivamente. Nestes espectros, observou-se uma banda em torno de 3500 cm^{-1} , que foi atribuída às vibrações de estiramento de grupos OH, tanto da água adsorvida

quanto dos grupos OH dos fosfatos, e sua deformação aparece em torno de 640 cm^{-1} [158-159].

Uma banda larga aparece na região entre 3700 e 2500 cm^{-1} atribuída à água fisicamente adsorvida e outra em torno de 1620 cm^{-1} é relativa a deformação angular do grupo OH de água fisissorvida [158-159].

Além disso, a banda em torno de 850 cm^{-1} também pode ser resultado da incorporação de íons HPO_4^{2-} que apresenta as bandas em regiões próximas [158-159]. A incorporação de 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 [160].



Outras bandas foram observadas em torno de 1100 , 1000 e 950 cm^{-1} correspondentes à deformação assimétrica de grupo PO_4^{3-} , em torno 850 cm^{-1} associada ao estiramento P-O(H) em HPO_4^{2-} . A banda visualizada próximo a 600 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica P-O de grupo PO_4^{3-} e a banda em torno de 550 cm^{-1} , correspondem à deformação assimétrica P-O(H) de grupo HPO_4^{2-} [158-159].

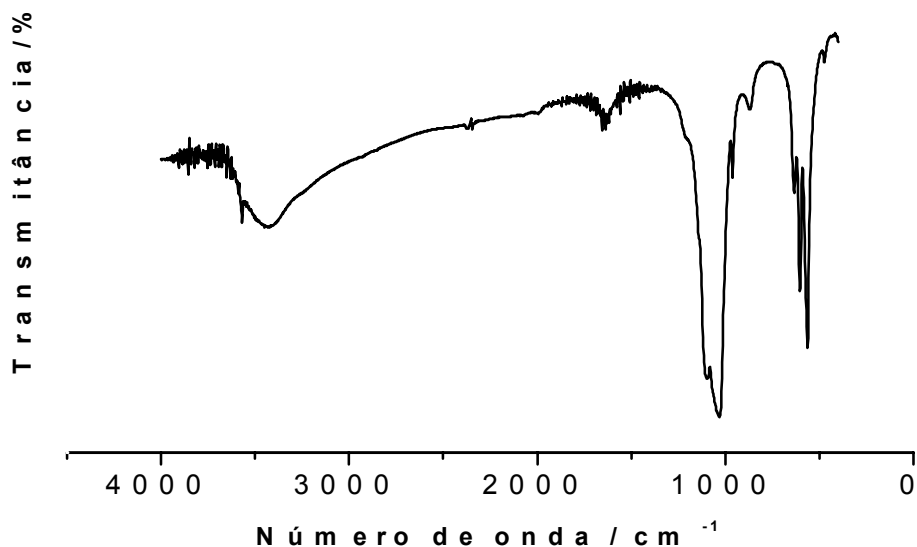


Figura 4.5 – Espectro na região do Infravermelho para a Hidroxiapatita

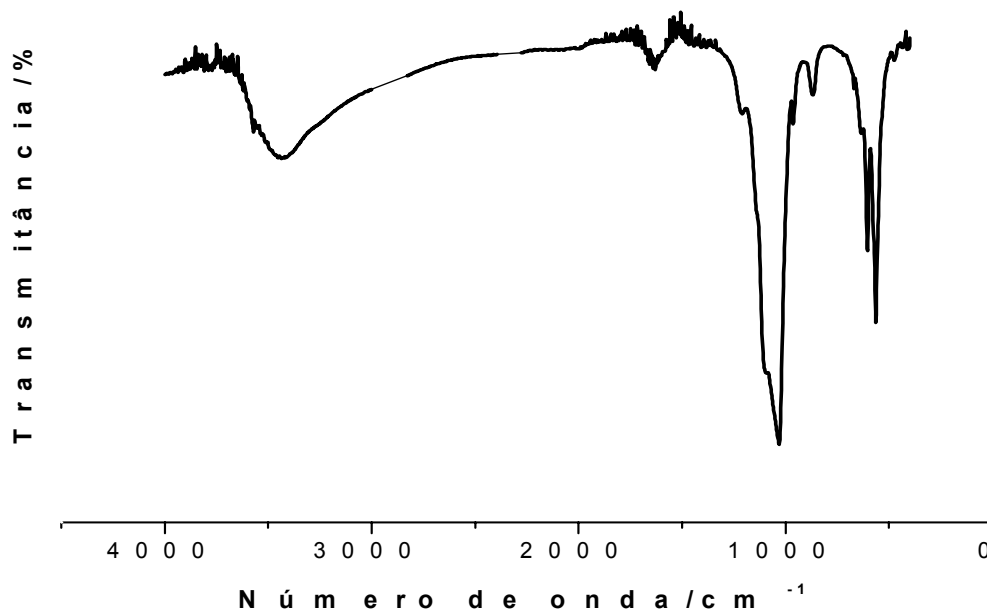


Figura 4.6 – Espectro na região do Infravermelho para a Monetita

As Tabelas 4.1 e 4.2 trazem um resumo das absorções observadas no espectro para a hidroxiapatita e para a monetita, respectivamente.

Tabela 4.1 - Bandas de absorção na região do infravermelho da Hidroxiapatita^[158-159].

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

Tabela 4.2 - Bandas de absorção na região do infravermelho da Monetita ^[158-159].

Região de Absorção (cm ⁻¹)	Designação
3600 - 3100	v O-H de H ₂ O adsorvida e O-H de grupos OH
1630	δ O-H de H ₂ O adsorvida
1110	v P-O do grupo PO ₄ ³⁻
1028	v P-O do grupo PO ₄ ³⁻
970	v P-O do grupo PO ₄ ³⁻
860	δ P-O(H) do grupo HPO ₄ ²⁻
640	δ O-H de grupo OH
600	δ P-O do grupo PO ₄ ³⁻
555, 483	δ P-O(H) do grupo HPO ₄ ²⁻

4.1.4 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram utilizadas para investigarmos o comportamento térmico dos fosfatos de cálcio.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, encontram-se as curvas termogravimétricas e suas derivadas atribuídas a hidroxiapatita e monetita, respectivamente.

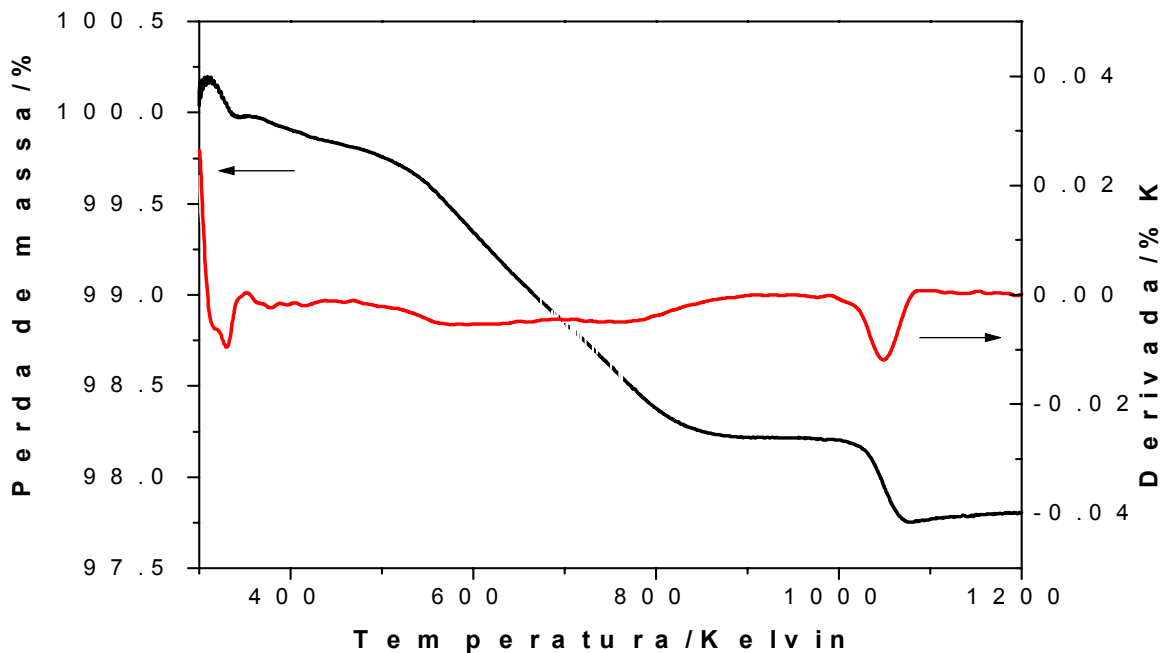


Figura 4.7 – Curva termogravimétrica TG (-) e DTG (-) da Hidroxiapatita

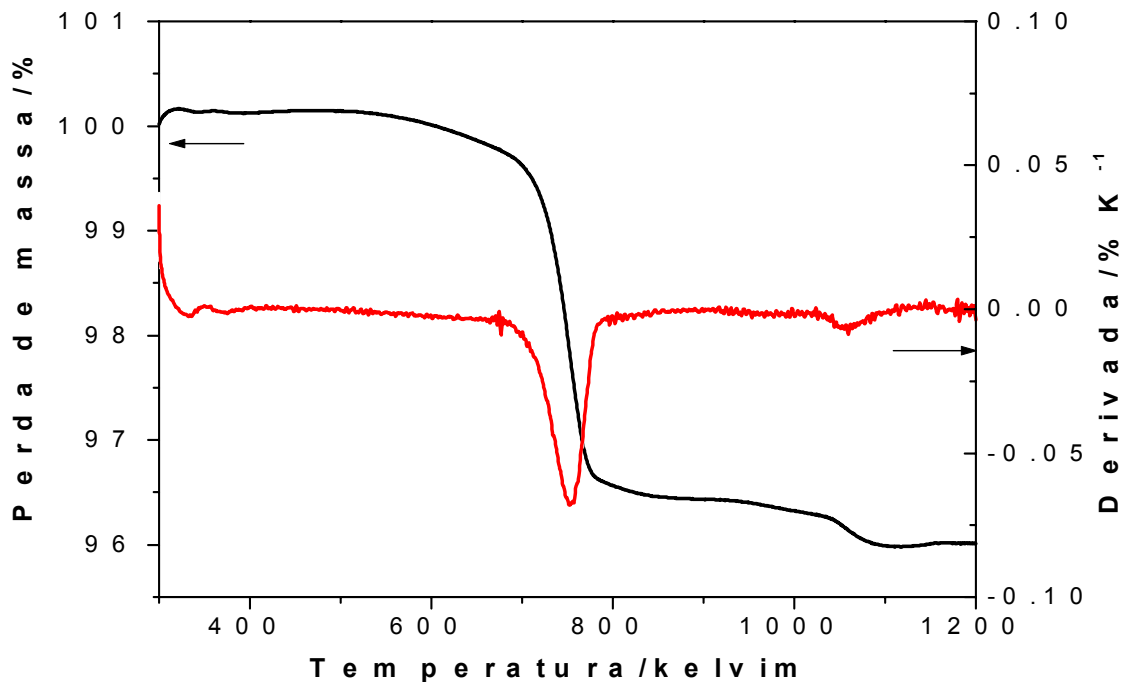
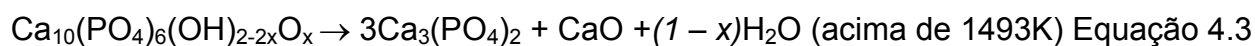
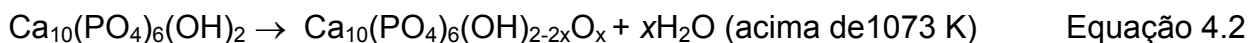


Figura 4.8– Curva termogravimétrica TG (-) e DTG (-) da Monetita

Como pode ser visto na Figura 4.7 a amostra da hidroxiapatita pura teve duas etapas de perda de massa; a primeira etapa de 300 a 856 K é atribuída à evaporação de água adsorvida na superfície e nos poros do material, cuja porcentagem da perda de massa nesta etapa é de aproximadamente 1,78%. A segunda etapa de 1020 a 1074K é atribuída à liberação dos grupos OH dos cristais de hidroxiapatita, na qual observa-se uma porcentagem da perda de massa nesta etapa de aproximadamente 0,82%. Uma terceira e última etapa, não observada neste gráfico, pois excede a faixa de temperatura usada neste experimento, acima 1273 K relacionada à decomposição da hidroxiapatita e conseqüentemente da grande perda dos grupos OH. Estas observações de perda de massa durante o processo aquecendo estão de acordo com a sucessão de decomposição da hidroxiapatita descrita por Adolfsson e colaboradores [161], os quais informaram que as reações decomposição da hidroxiapatita podem ser divididas em dois passos, de acordo com as seguintes equações:



Observando a Figura 4.8 podemos constatar que a amostra da monetita pura teve três etapas de perda de massa; a primeira etapa de 300 a 350 K atribuída à evaporação de água adsorvida no material, cuja porcentagem da perda de massa nesta etapa é de aproximadamente 0,1%, a segunda etapa de 546 a 790K é onde a monetita transforma-se em $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, através da condensação do grupo HPO_4^{2-} , conforme a equação 4.4:



, na qual observa-se uma porcentagem da perda de massa nesta etapa de aproximadamente 3,58% e uma terceira etapa de 1030 a 1100 K, onde o $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é transformado para a forma $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, cuja porcentagem da perda de massa nesta etapa é de aproximadamente 0,52 %. Uma quarta e última etapa, 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 [10, 162-164]. Esta etapa não pode ser

observada na Figura 4.8, pois excede a faixa de temperatura usada neste experimento.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 4.9 encontra-se a micrografia referente a hidroxiapatita.

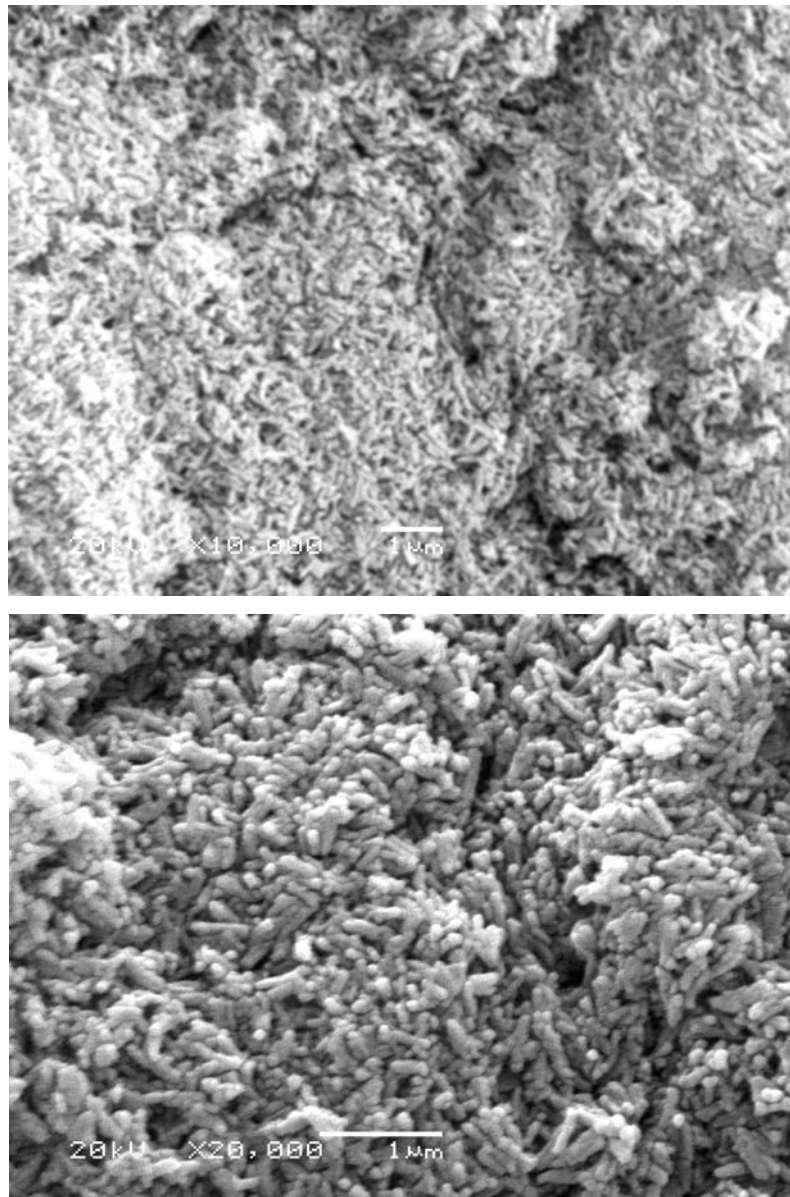


Figura 4.9 – *Microscopia Eletrônica de Varredura para a hidroxiapatita. A barra representa 1 µm.*

Podemos observar na Figura 4.9 uma uniformidade nas partículas do fosfato, onde estas formam aglomerados. Podemos observar também que as partículas têm formato de bastonetes. Na Figura 4.10 encontra-se uma micrografia com as medidas de tamanho de partículas variando entre 212 e 308 nm.

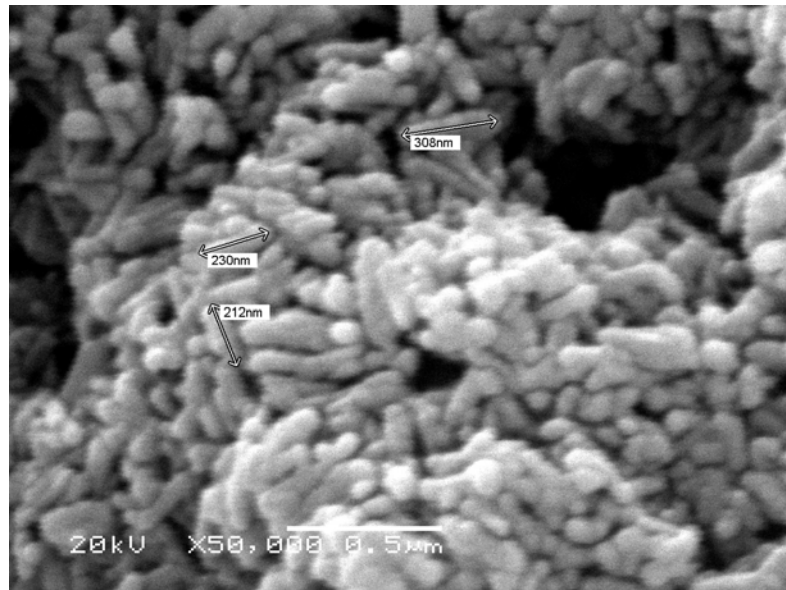


Figura 4.10 – Micrografia da hidroxapatita, apresentando as medidas do tamanho das partículas. A barra representa 0,5 μm

Na Figura 4.11 encontra-se a micrografia da monetita. Podemos observar que há mudança na morfologia das partículas, 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 4.11 que este fosfato apresenta uma superfície plana, bem definida, na qual se podem ver seguimentos característicos em forma de blocos.

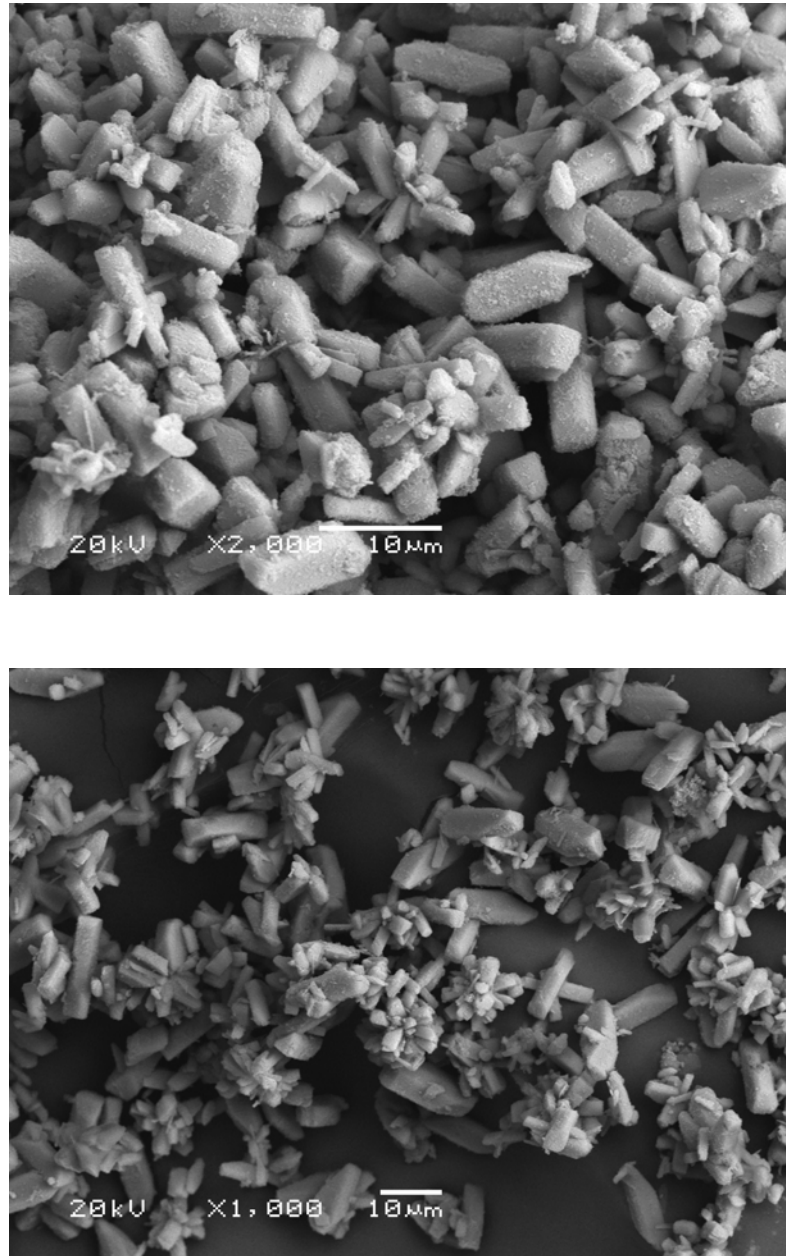


Figura 4.11 – Micrografias das partículas da monetita. A barra representa 10 μm.

4.2 Imobilização dos agentes Sililantes na Superfície dos Fosfatos de Cálcio

A reatividade dos fosfatos para com os agentes sililantes deve-se principalmente a presença de grupos hidroxilas na região interlamelar e em sua superfície. Estes grupos possibilitam a formação de redes híbridas quando se usa um

agente modificador de natureza orgânica, como é a proposta desse trabalho.

4.2.1 Análise Elementar

A determinação do grau de funcionalização dos agentes sililantes Sil1, Sil2 e Sil3 na superfície dos fosfatos de cálcio (hidroxiapatita e monetita) foi baseada na análise elementar dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Estes percentuais podem ser tomados como um bom indicativo sobre o andamento das reações, bem como pressupõem como estes agentes sililantes estão interagindo com a superfície dos fosfatos.

Os valores de análise elementar obtidos encontram-se listados nas Tabelas 4.3 e 4.4 que correspondem a hidroxiapatita e monetita organofuncionalizados, respectivamente, com os agentes sililantes Sil1, Sil2 e Sil3. A partir dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorado nestes fosfatos. Assim pelos dados da análise elementar de nitrogênio verificou-se que 0,74; 4,71 e 7,45 mmol g⁻¹ de grupos nitrogenados foram ancorados as hidroxiapatitas silanizadas, Hap-Sil1, Hap-Sil2 e Hap-Sil3 respectivamente, sugerindo a efetividade das reações. No caso das monetitas silanizadas, FOS-Sil1, FOS-Sil2 e FOS-Sil3 estes valores foram de 0,32; 0,54 e 1,21 mmol.g⁻¹, respectivamente. Conforme, se observa nas Tabelas 4.3 e 4.4 o aumento do teor orgânico cresce quase linearmente com o aumento da cadeia orgânica para ambas as matrizes, porém a matriz de hidroxiapatita apresentou mais eficácia no ancoramento dos agentes sililantes do que a monetita. Este comportamento pode ser pressuposto devido às diferenças estruturais entre estes fosfatos. No caso da monetita sua forma estrutural enrugada dificulta o ancoramento dos grupos orgânicos na matriz deste fosfato, e quando este ancoramento é observado, os pontos de ligação entre a matriz fosfática e a molécula orgânica diminuem à medida que a molécula do silano aumenta de tamanho, conforme a Figura 4.13.

Conforme, se observa nas tabelas 4.3 e 4.4 há uma boa concordância entre os valores de C/N teórico e experimental indicando que a molécula imobilizada não sofre alteração estrutural ou quebra sob as condições de silanização.

Tabela 4.3 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (teórica) das hidroxiapatitas organofuncionalizadas

Superfície	Carbono (C)		Hidrogênio (H)		Nitrogênio (N)		C/N	
	%	mmol.g ⁻¹	%	mmol.g ⁻¹	%	mmol.g ⁻¹	exp	teo
Hap-Sil1	2,70	2,25	1,14	11,4	1,03	0,74	3,00	3,00
Hap-Sil2	14,01	11,67	3,33	33,3	6,59	4,71	2,48	2,48
Hap-Sil3	21,37	17,8	5,12	51,2	10,43	7,45	2,39	2,39

Tabela 4.4 - Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e relação molar C/N experimental (teórica) das monetitas organofuncionalizadas

Superfície	Carbono (C)		Hidrogênio (H)		Nitrogênio (N)		C/N	
	%	mmol.g ⁻¹	%	mmol.g ⁻¹	%	mmol.g ⁻¹	exp	teo
FOS-Sil1	1,09	0,90	0,82	8,20	0,45	0,32	2,81	3,00
FOS-Sil2	1,95	1,62	1,31	13,10	0,75	0,54	3,00	3,00
FOS-Sil3	4,22	3,52	1,53	15,30	1,70	1,21	2,91	3,00

Partindo-se das informações obtidas pela análise elementar realizada, foram propostas que a modificação química dos fosfatos com os agentes sililantes nitrogenados, pressupõe as seguintes reações, ilustradas nas Figuras 4.12 e 4.13, onde o agente sililante reage apenas com as hidroxilas superficiais.

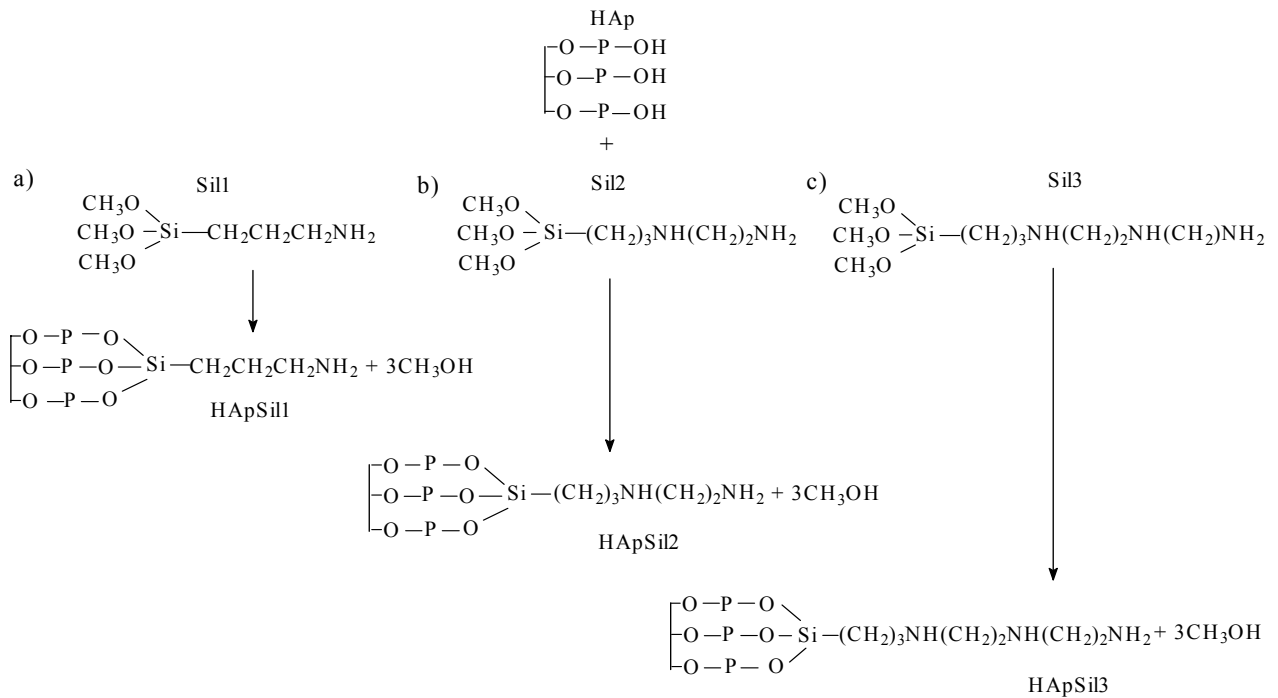


Figura 4.12 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da silanização da superfície da hidroxiapatita.

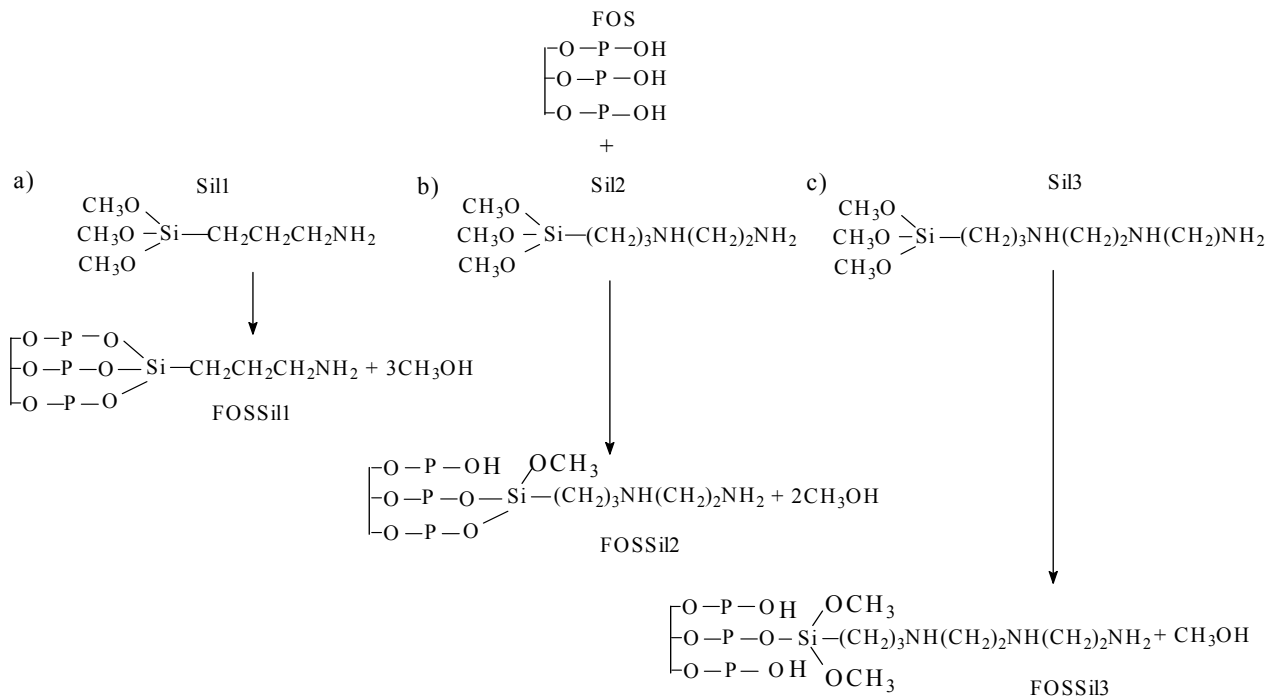


Figura 4.13 - Estrutura sugerida para as modificações químicas, a partir da silanização da superfície da monetita.

Como se nota na Figura 4.13, as estruturas pressupostas dos fosfatos organofuncionalizados FOS-Sil2 e FOS-Sil3 encontram-se na forma e bidentada e monodentada, respectivamente. Sendo, portanto, necessário para elucidação desta proposta os dados de RMN de ^{13}C destes materiais.

4.2.2 Difratomia de Raios-X.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 encontram-se os difratogramas das hidroxiapatitas e monetitas organofuncionalizadas com os agentes sililantes Sil1, Sil2 e Sil3.

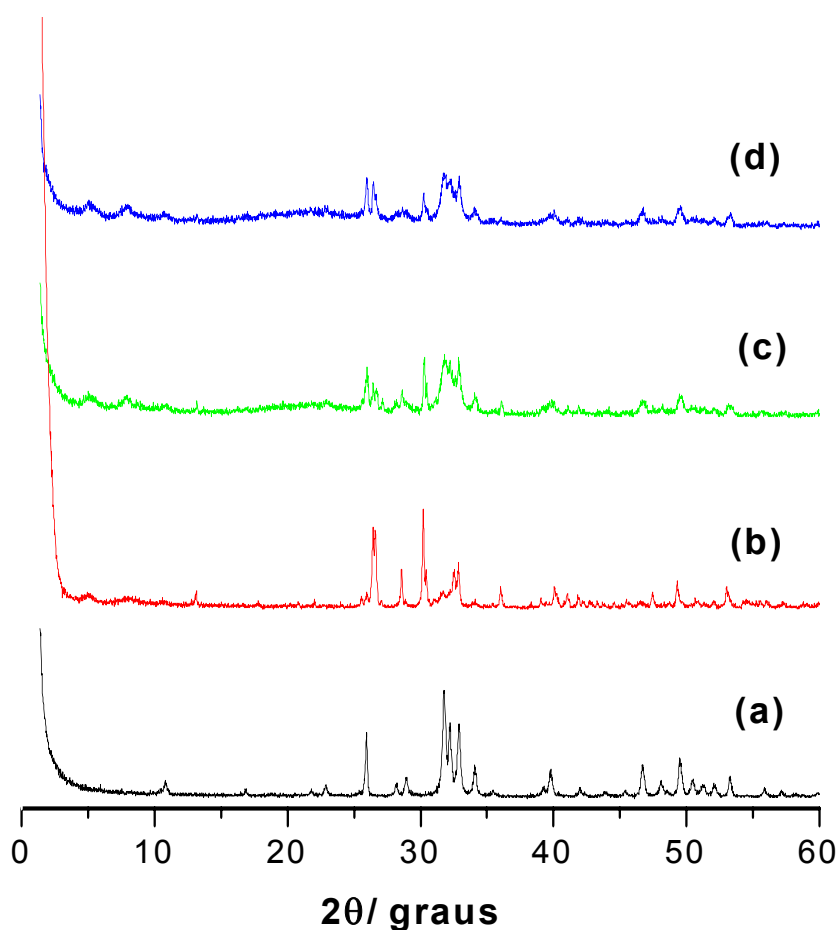


Figura 4.14 - Difratomias de Raios-X para hidroxiapatita pura (a) e modificada pelos silanos. (b) Sil1, (c) Sil2, (d) Sil3

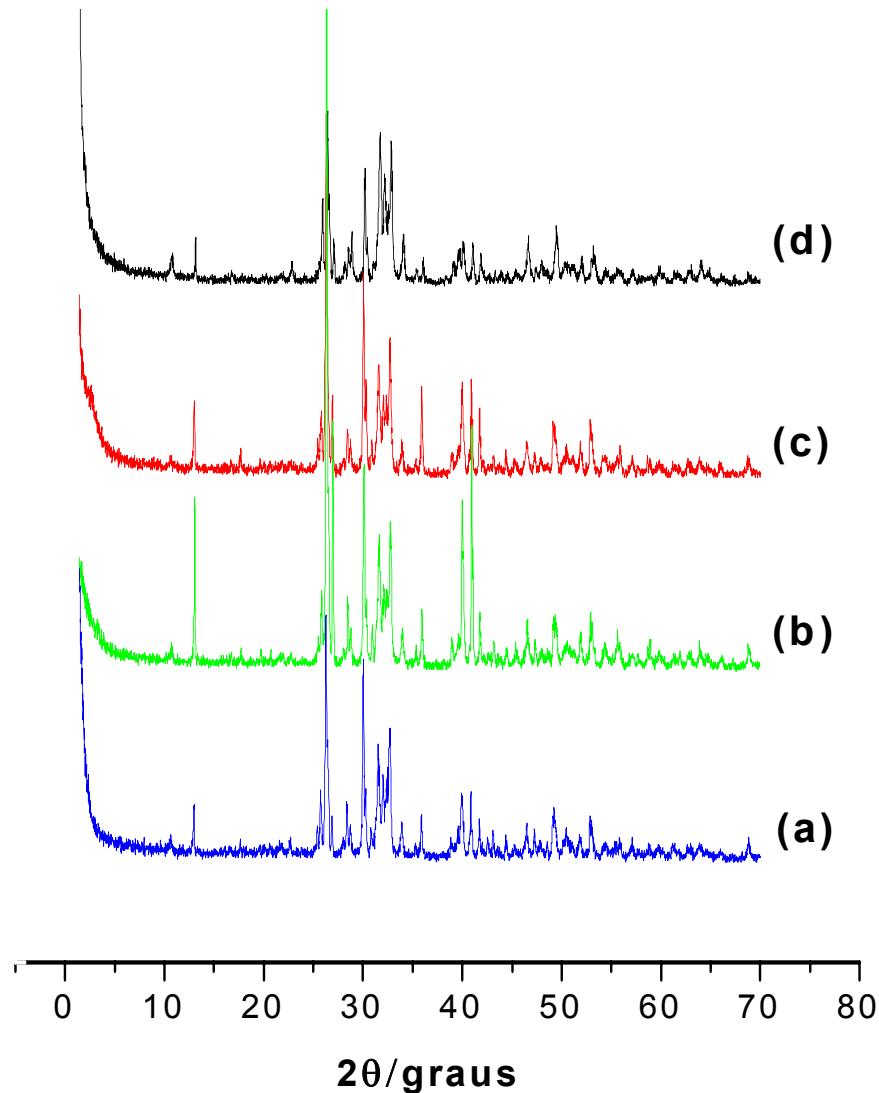


Figura 4.15 - Difratomogramas de Raios-X para a monetita pura (a) e modificada pelos silanos. (b) Sil1, (c) Sil2, (d) Sil3

Com base nos difratogramas de Raios-X podemos observar que após o ancoramento do agente sililante nas matrizes dos fosfatos de cálcio não houve nenhuma mudança estrutural significativa das mesmas, uma vez que não foi observado nenhum deslocamento em seus picos característicos.

Conforme se observa nas Figuras 4.15 os dados de DRX mostram que não há alterações na distância interlamelar nas monetitas modificadas obtidas, sugerindo que o ancoramento dos grupos orgânicos ocorre apenas na superfície deste fosfato.

A partir desses dados a estrutura apresentada na Figura 4.16 foi sugerida ilustrando a presença dos grupos orgânicos na superfície do material, os quais podem ser acessíveis a espécies como cátions metálicos.

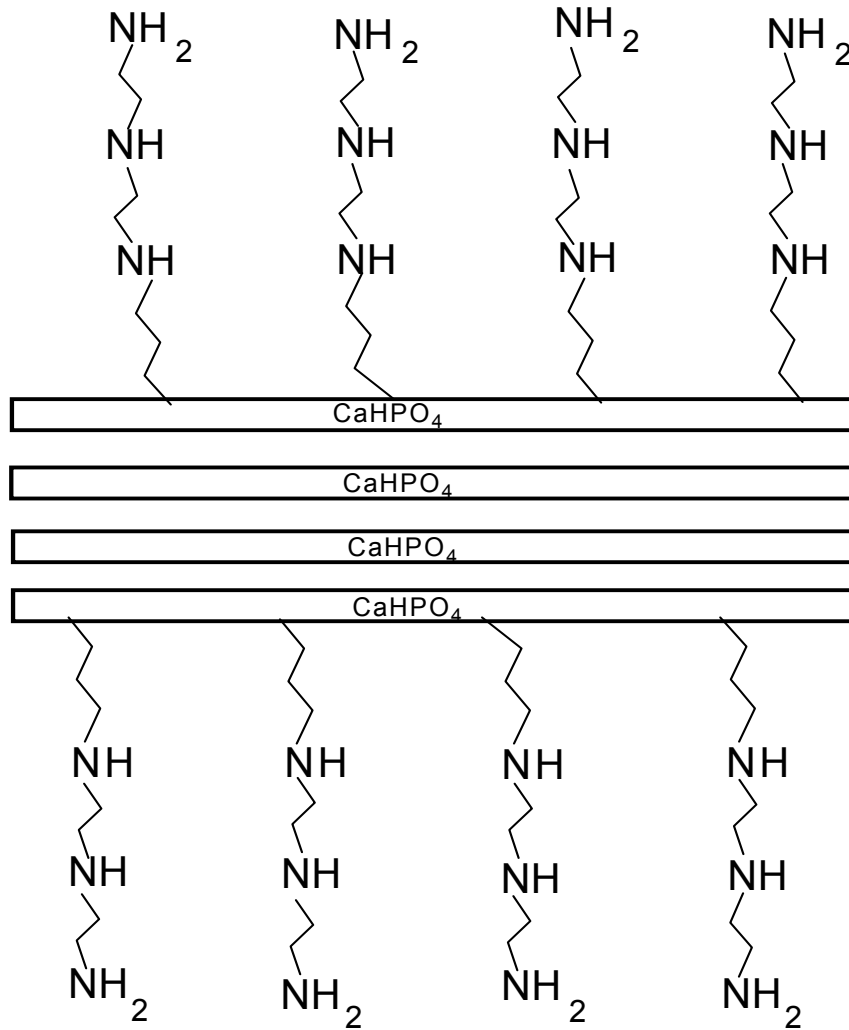


Figura 4.16 - Ilustração mostrando a silanização superficial da monetita FOS-Sil3.

4.2.3 Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros monetita e hidroxiapatita modificadas pelos agentes nitrogenados estão dispostos nas Figuras 4.17 e 4.18.

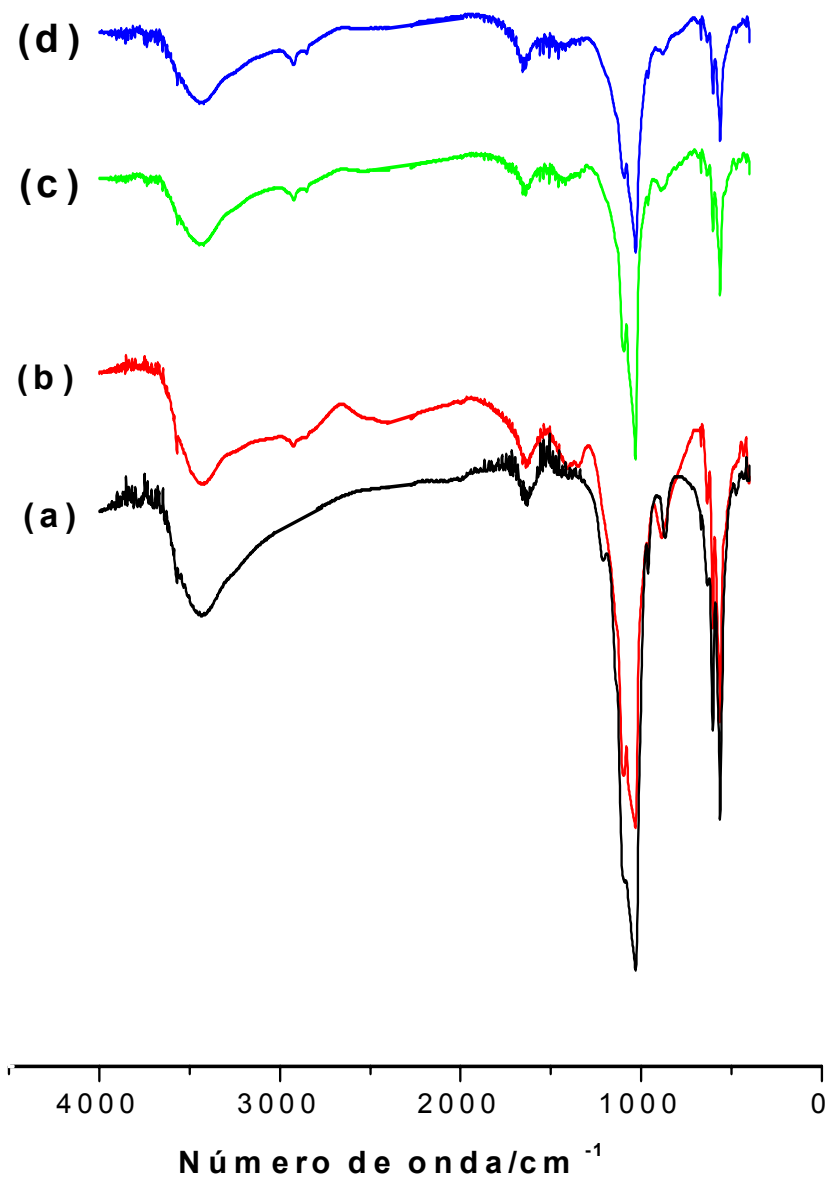


Figura 4.17 - Espectros na região do infravermelho da monetita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c) e SIL3 (d).

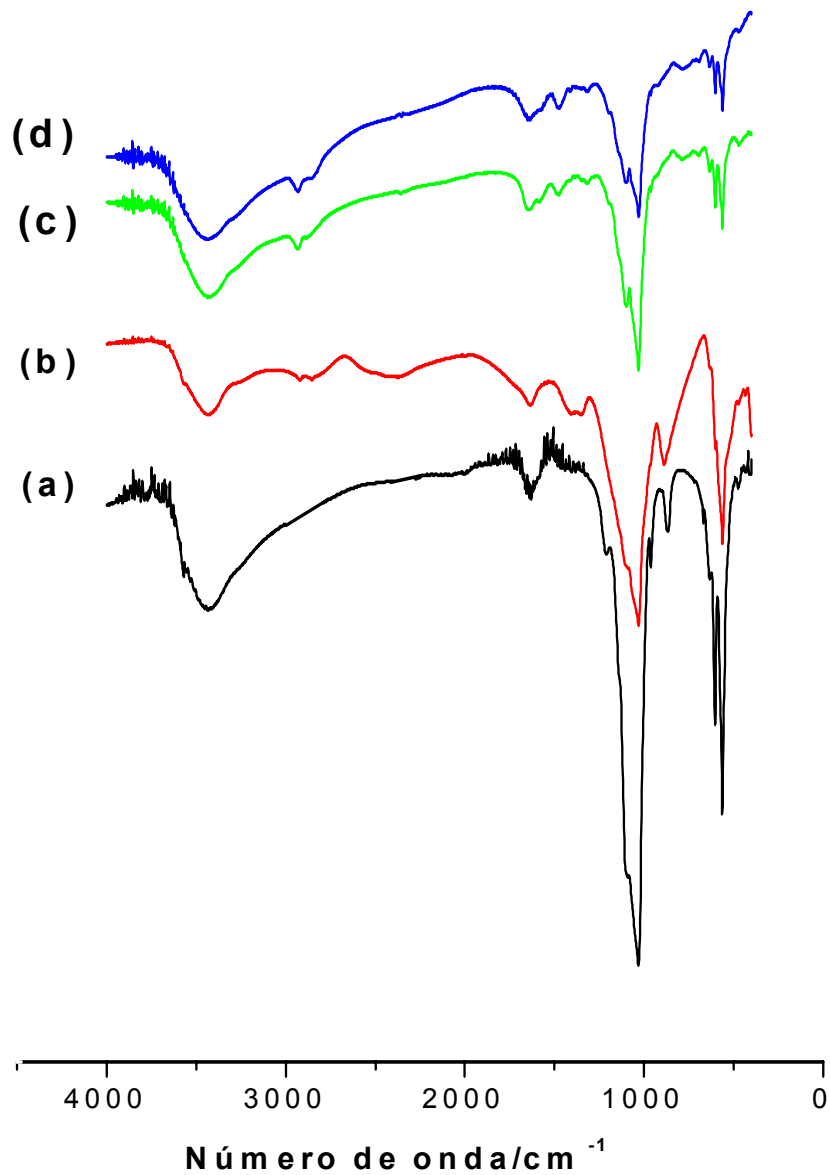


Figura 4.18 - Espectros na região do infravermelho da hidroxiapatita pura (a) e modificada com os silanos SIL1 (b), SIL2 (c) e SIL3 (d).

Em uma primeira observação percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH presentes na superfície do suporte, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e, também, encontradas na região interlamelar. Uma outra banda em 1640 cm^{-1} , comum nos

espectros, com maior ou menor intensidade, é característica da deformação angular da ligação O-H da água.

Além disso, a banda em torno de 850 cm^{-1} também pode ser resultado da incorporação de íons HPO_4^{2-} que apresenta as bandas em regiões próximas [158-159]. Outras bandas foram observadas em torno de 1100, 1000 e 950 cm^{-1} correspondentes à deformação assimétrica de grupo PO_4^{3-} , em torno 850 cm^{-1} associada ao estiramento P-O(H) em HPO_4^{2-} . A banda visualizada próxima a 600 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica P-O de grupo PO_4^{3-} e a banda em torno de 550 cm^{-1} , correspondem à deformação assimétrica P-O(H) de grupo HPO_4^{2-} [158-159]. Esse conjunto de absorções foi atribuído às vibrações dos grupos do esqueleto da matriz inorgânica precursora.

Após a reação de funcionalização com os agentes sililantes, ocorreu o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1} [165], sugerindo a presença da cadeia orgânica do agente sililante incorporada à estrutura inorgânica dos fosfatos. A ausência aparente da banda na região de 3350 cm^{-1} relativa ao estiramento dos grupos -NH da molécula orgânica, pode ser devido ao seu recobrimento provocado pelas em bandas bastante largas dos estiramentos dos grupos -OH.

Outro aspecto a ser analisado nas Figuras 4.17 e 4.18 é diminuição gradativa da banda associada ao estiramento P-O(H) em HPO_4^{2-} após a reação de funcionalização com os agentes sililantes, o que sugere um efetivo processo de imobilização destas moléculas nas matrizes dos fosfatos.

A diferença espectroscópica entre as matrizes dos fosfatos de cálcio e os produtos organofuncionalizados demonstram que os híbridos resultantes têm os grupos orgânicos ancorados no esqueleto inorgânico. As reações de silanização mostraram-se efetivas, possibilitando produzir novos materiais com propriedades diferentes à dos fosfatos originais. Neste sentido, a introdução dos novos centros básicos pode ser explorada para a complexação de cátions metálicos em solução.

4.2.4 Termogravimetria

Nas Figuras 4.19 e 4.20, encontram-se as curvas termogravimétricas atribuídas a hidroxiapatitas e a monetita organofuncionalizadas, respectivamente.

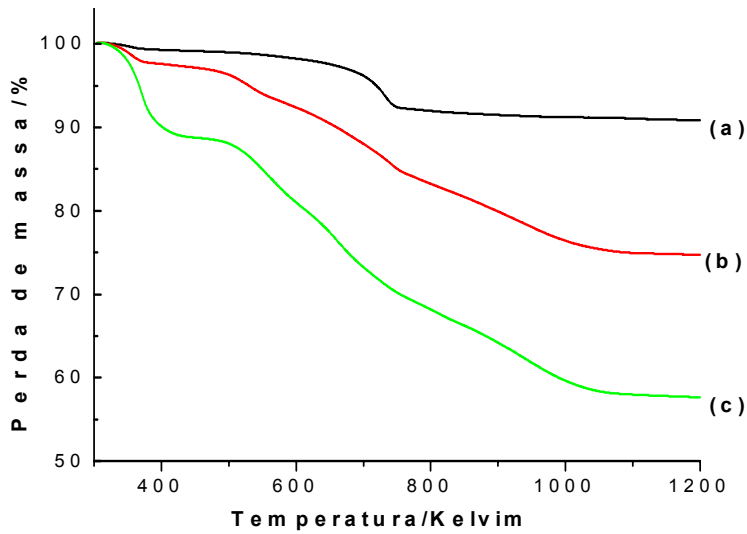


Figura 4.19 – Curvas termogravimétricas da hidroxiapatita modificada com os silanos SIL1 (a), SIL2 (b) e SIL3 (c).

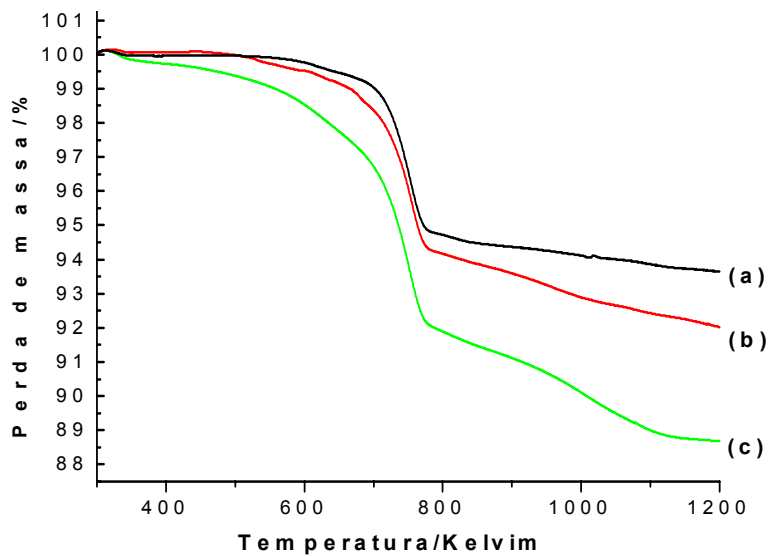


Figura 4.20 – Curvas termogravimétricas da monetita modificada com os silanos SIL1 (a), SIL2 (b) e SIL3 (c).

Para as hidroxiapatitas modificadas se observa uma crescente perda de massa à medida que ocorre um aumento dos grupos orgânicos ancorados, sendo as perdas de massa total de 7,7; 24,3 e 41,5% para as superfícies Hap – Sil1, Hap – Sil2 e Hap – Sil3 respectivamente. No caso da monetita estas perdas foram de 6,6; 8,03 e 11,36% para as superfícies FOS – Sil1, FOS – Sil2 e FOS – Sil3, respectivamente. Esses dados de decomposição térmica foram atribuídos a etapas associadas à perda de massa relativa à água de adsorção, à saída dos grupos orgânicos e ainda a decomposição da matriz, como já comentado anteriormente.

Podemos ainda observar que as curvas termogravimétricas das hidroxiapatitas e monetitas organofuncionalizadas corroboram os dados da análise elementar de CHN, no tocante ao teor de grupos orgânicos ancorados em suas superfícies.

4.2.5 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A espectroscopia de RMN – ^{13}C no estado sólido é uma ferramenta útil para caracterizar as estruturas dos agentes sililantes ancoradas nos fosfatos de cálcio modificados [166,167]. Os espectros de RMN-CPMAS ^{13}C no estado sólido para os híbridos orgânico-inorgânicos são mostrados nas Figura 4.21 e 4.22 para a hidroxiapatita e monetita organofuncionalizadas, respectivamente. Estes dados indicaram que a estrutura da cadeia orgânica do agente de sililante ancorado na superfície destes fosfatos não mudaram sob as condições de síntese empregadas. Esta conclusão também é consistente com as análises elementares prévias.

A fixação das moléculas dos silanos na superfície das matrizes fosfáticas geraram uma serie de picos, conforme se observa nas Figuras 4.21 e 4.22. Estes picos estão de acordo os deslocamentos químicos encontrados na literatura [166,167] para os carbonos em tais vizinhanças. A presença de grupos metoxi não hidrolisável originado do agente de sililante não pode ser observado, porque este sinal de $\text{O-C}^*\text{H}_3$ é esperado em torno de 50 ppm [166,167], sendo, portanto, os mesmos recobertos pelos

os demais picos. Porém um ombro pequeno foi observado para FOS-Sil2 e FOS-Sil3 conforme os dados da análise elementar.

Através das observações dos espectros das Figuras 4.21 e 4.22, podemos constatar que as determinações estão de acordo que os três trimetoxiaminosilanos formam ligações covalentes quando são ancorados sobre superfície de fosfatos, dando condições as novas matrizes de melhorar a sua capacidade de adsorção de cátions metálicos.

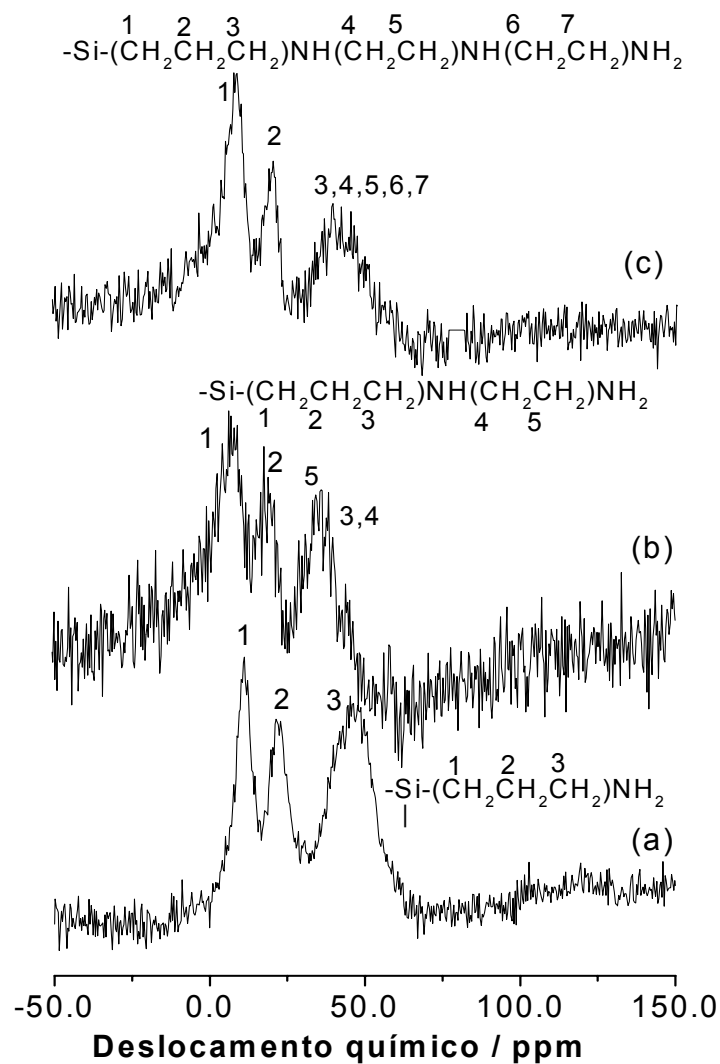


Figura 4.21 – RMN ¹³C das hidroxiapatitas organofuncionalizadas (a) HAp-Sil1, (b) HAp-Sil2 e (c) HAp-Sil3.

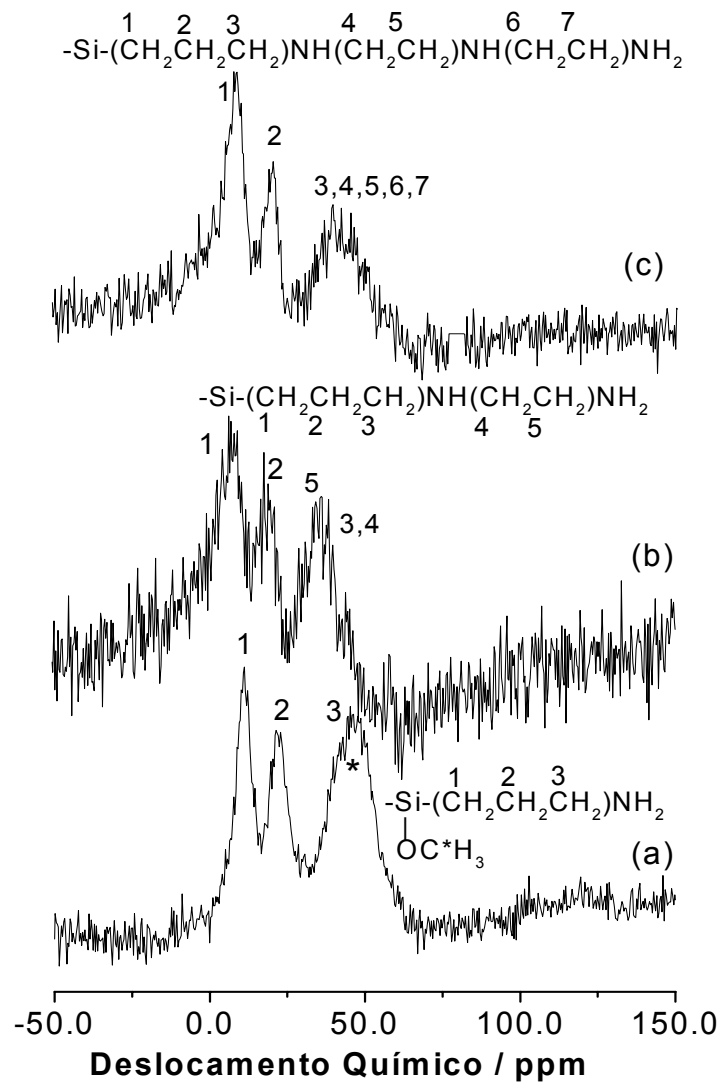


Figura 4.22 – RMN ¹³C das monetitas organofuncionalizadas (a) FOS-Sil1, (b) FOS-Sil2 e (c) FOS-Sil3.

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 [168], 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:

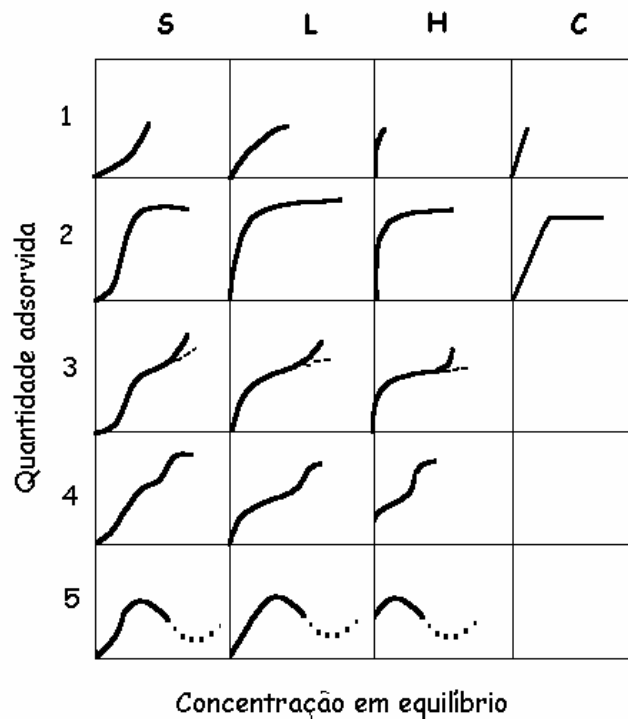


Figura 4.23 - Classificação das isotermas segundo Gilles [168].

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 possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

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. Dentre estes fatores iremos discutir apenas o tempo de reação 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 as matrizes de fosfato de cálcio. Os resultados obtidos estão nas Figuras 4.24 e 4.25. Ao analisarmos os gráficos, podemos observar que a reação praticamente entra em equilíbrio cinético após 10 horas para a matriz de hidroxiapatita e 14 horas para matriz de monetita. Também é possível observar que a capacidade de troca da hidroxiapatita pura frente ao cobre é maior que a da monetita, com valores máximos de troca de 1,025 e 0,33 mmol.g⁻¹, respectivamente.

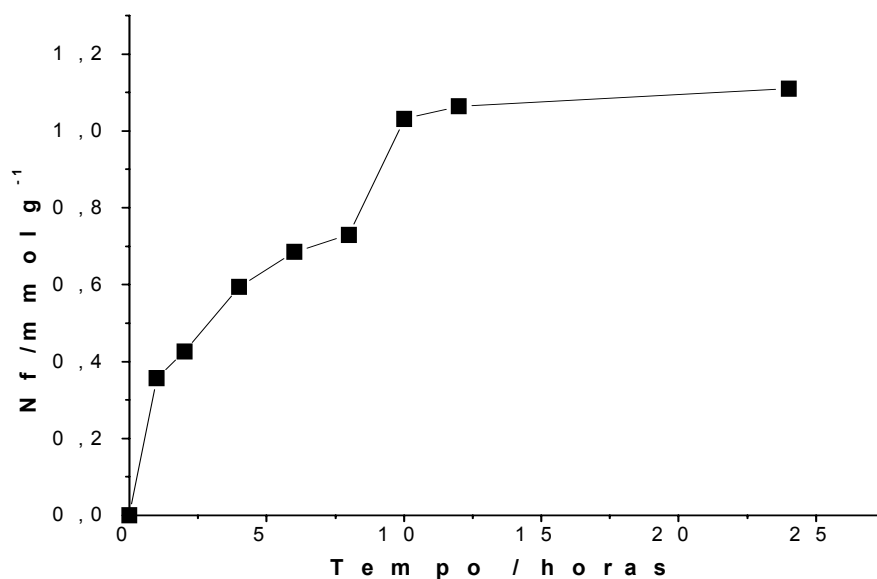


Figura 4.24-Influência do tempo na troca iônica da hidroxiapatita pura a 298 K e 1 atm.

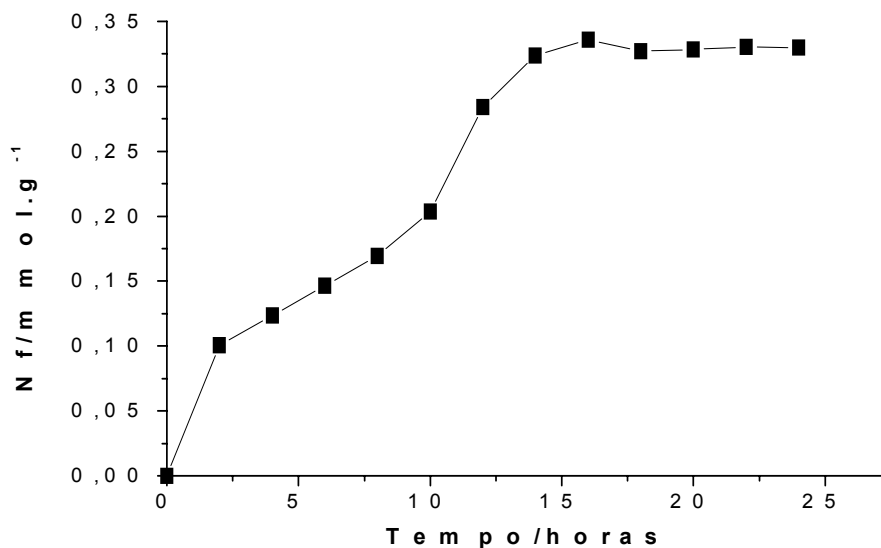


Figura 4.25 - Influência do tempo na troca iônica da monetita pura a 298 K e 1 atm.

Na Figura 4.26, estão agrupadas as três isotermas de adsorção de cobre nas superfícies funcionalizada da monetita. Os resultados dessas isotermas mostram perfis semelhantes para adsorção de cobre, variando apenas na capacidade de adsorção em solução aquosa. Foi observado um aumento considerável na capacidade de adsorção dos materiais organofuncionalizados em relação a monetita pura, cujo em termos percentuais este acréscimo foi de 19,51; 51,5 e 58,75% para as superfícies FOS – Sil1, FOS – Sil2 e FOS – Sil3, respectivamente, indicando que à medida que aumenta a quantidade de sítios adsorventes nas matrizes, maior a intensidade da adsorção ou mais eficaz o processo, porém o processo de troca iônica também pode estar ocorrendo simultaneamente com a adsorção. Ao analisarmos os gráficos, podemos observar que a reação praticamente entra em equilíbrio cinético após 40 minutos para as superfícies FOS – Sil1, FOS – Sil2 e FOS – Sil3, com valores máximos de troca de 0,41; 0,68 e 0,80 mmol.g⁻¹, para os materiais FOS – Sil1; FOS – Sil2 e FOS – Sil3, respectivamente.

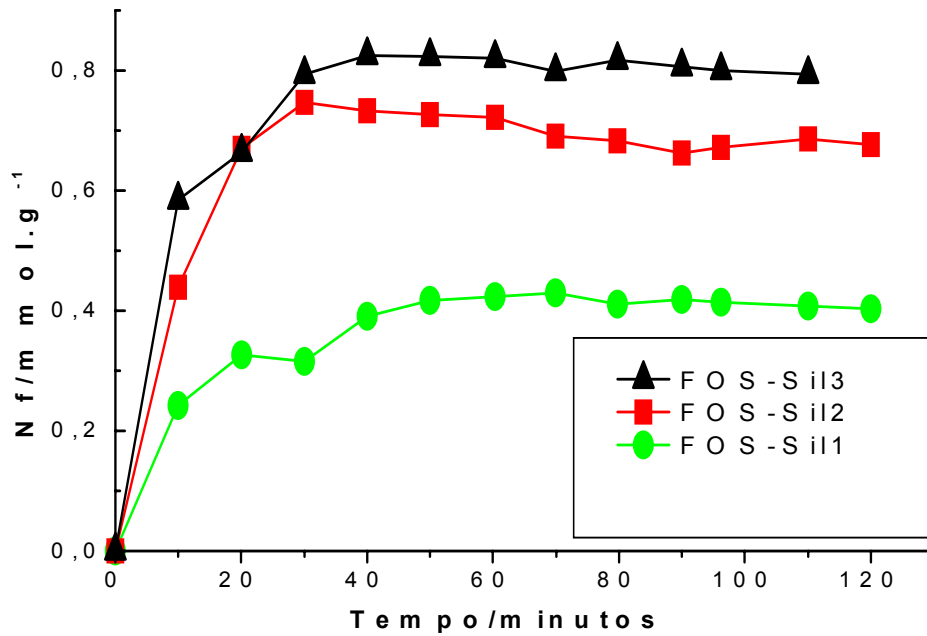


Figura 4.26 – Isotermas de adsorção de nitrato de cobre em monetita modificada a 298 K e 1 atm.

Fazendo uma analogia entre os resultados obtidos para as superfícies organofuncionalizadas da monetita podemos pressupor que as hidroxiapatitas organofuncionalizadas apresentarão uma maior capacidade de adsorção de cobre (II), uma vez que as mesmas apresentaram uma maior quantidade de sítios adsorventes nas matrizes, repercutindo em uma maior intensidade na adsorção.

Capítulo V

Conclusões

5.0 CONCLUSÕES

Os fosfatos de cálcio obtidos pelo método da precipitação a partir dos sais precursores, foram submetidos a reações com silanos nitrogenados de cadeia crescente em meio anidro com um tempo de reação de 48 horas. Foi observado que a reação é dificultada à medida que aumenta a cadeia do grupo ancorado. De acordo com as caracterizações e a troca iônica conclui-se que:

1. De acordo com os dados de DRX, RMN ^{31}P e MEV a reação entre o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e o CaCl_2 , pelo método da precipitação com uma vazão de $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, partindo de uma razão molar $\text{Ca/P} = 0,67$, obtém-se a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Porém diminuindo a vazão para $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e aumentando o tempo de maturação e a razão molar Ca/P para 1,0, nas mesmas condições obtém-se monetita, CaHPO_4 ;
2. De acordo com os dados de DRX não ocorreu alteração significativa na cristalinidade da matriz do sólido para todas as reações de modificação, indicando que a reação de imobilização dos grupos orgânicos na monetita ocorreu apenas na superfície, permanecendo a estrutura da cadeia orgânica intacta sob as condições de reação.
3. De acordo com os dados de CHN e TG os sólidos obtidos a partir da reação da hidroxiapatita com os silanos 3-aminopropiltrimetoxissilano, propiletilenodiaminotrimetoxissilano e propildietileno-triaminotrimetoxissilano, mostraram um maior número grupos aminos ancorados em relação a monetita modificada com estes agentes sililantes nitrogenados, chegando a $7,45 \text{ mmol g}^{-1}$ para o sólido Hap – Sil3 contra $1,21 \text{ mmol g}^{-1}$ para o FOS – Sil3. Sendo, portanto, a hidroxiapatita mais eficiente neste processo de modificação de superfície.
4. Através dos dados do RMN ^{13}C e IV podemos constatar que os três trimetoxiaminosilanos formam ligações covalentes quando são ancorados sobre

superfície dos fosfatos, bem como que esta ligação é formada entre os grupos P-O(H) em HPO_4^{-2} da matriz fosfática com os grupos metoxi dos agentes sililantes.

5. Os materiais obtidos a partir dos silanos nitrogenados apresentaram eficiência superior ao dos fosfatos de cálcio puro na adsorção de cobre em solução aquosa sendo necessário apenas cerca de 40 minutos para a completa saturação do material, cujo em termos percentuais este acréscimo foi de 19,51; 51,5 e 58,75% para as superfícies FOS – Sil1, FOS – Sil2 e FOS – Sil3, respectivamente. Podendo, ainda pressupor que as hidroxiapatitas organofuncionalizadas apresentarão uma maior capacidade de adsorção de cobre (II), uma vez que as mesmas apresentaram uma maior quantidade de sítios adsorventes nas matrizes, repercutindo em uma maior intensidade na adsorção.

Em trabalhos futuros, o estudo mais detalhado da adsorção do cobre em ambos os fosfatos de cálcio organofuncionalizados poderá ser realizado e outros metais poderão também ser avaliados, assim como rotas de síntese diferentes na tentativa de se aumentar a quantidade imobilizada de grupos orgânicos.

Capítulo VI

Referências

Bibliográficas

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N.M. Jose, L.A.S. A Prado, *Quim. Nova*, 28, 281, **2005**.
- [2] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 7, 25, **1999**.
- [3] F.R. Hartley, P.N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.*, 15, 189, **1977**.
- [4] D.E. Leyden, W.T. Collins, *Silylated Surfaces*, Gordon Breach Science; New York, **1980**.
- [5] D.E. Leyden, H.G. Luttrell, *Anal. Chem.*, 47, 612, **1975**.
- [6] R.A. Messing, *Imobilized enzymes for industrial reactors*, Academic Press; New York, **1975**.
- [7] M. Bohner, *Injury, Int. J. Care Injured*, 31, 37, **2000**.
- [8] J. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, New York: Wiley, **1958**.
- [9] T. Kanazawa, *Inorganic phosphate materials*, Materials science monographs. Tokyo: Kodansha, 52, **1989**.
- [10] J.C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier, **1994**.
- [11] *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. In: Structures of Biological Minerals in Dental Research. 106, November–December, 1035, **2001**.
- [12] J.S. Freitas, G.C. Salomão, M.F.T. Gomes, *Eclet. Quím.*, 25, **2000**.
- [13] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, *Nature*, 204, 1052, **1964**.
- [14] J.M. Hughes, M. Cameron, D. Crowley, *Amer. Mineral*, 74, 875, **1989**.
- [15] K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R.A. Young, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1336, **1972**.
- [16] M. Mathew, W.E. Brown, L.W. Schroeder, B. Dickens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 18, 248, **1988**.
- [17] B. Dickens, W.E. Brown, G.J. Kruger, J. M. Stewart, *Acta Crystallogr.*, B29, 2054, **1973**.

- [18] N.A. Curry, D.W. Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, 3927, **1971**.
- [19] B. Dickens, J.S. Bowen, W. E. Brown, *Acta Crystallogr.*, B28, 804, **1972**.
- [20] M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens, W.E. Brown, *Acta Crystallogr.*, B33, 1331, **1977**.
- [21] B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, *J. Solid State Chem.*, 10, 246, **1974**.
- [22] J. Ando, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 196, **1958**.
- [23] B. Mavis, A.C. Tas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 989, **2000**.
- [24] C.B.A. Lima, C. Airoidi, *Solid State Science*, 6, 1245, **2004**.
- [25] G. Thomas, H. Dehbi, *Mater. Chem. Phys.*, 15, 1, **1986**.
- [26] Y.S. Hsu, E. Chang, H.S. Liu, *Ceram. Inter.*, 24, 249, **1998**.
- [27] W. Suchanek, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram., Soc.*, 81,765, **1998**.
- [28] J. Livage, O. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmuts, F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*. 147, 18, **1992**.
- [29] W. Weng, J.L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 27, **1999**.
- [30] F. Driessens, R. Verbeeck, Relation between physico-chemical solubility and biodegradability of calcium phosphates. In: de C. Putter, G.L. de Lange, K de Groot, A.J.C. Lee, Implant materials in biofunction, *Advances in Biomaterials*, Amsterdam: Elsevier,109, **1988**.
- [31] G. Vereecke, J. Lemaitre, *J. Crystal Growth*, 104, 822, **1990**.
- [32] M.H.P. Silva, J.H.C. Lima, G.A. Soaresb, C.N. Eliasd, M.C. de Andrade, S.M. Bestf, I.R. Gibsong, *Surface and Coatings Technology* ,137, 270, **2001**.
- [33] E.D. Eanes, *Prog. Crystal Growth Caract.*, 3, 3, **1980**
- [34] C.C. Ribeiro, I. Gibson, M.A. Barbosa, *Biomaterials(Article in Press)*, 1, **2005**.
- [35] E.C.S. Rigo, L.C. Oliveira, L.A. Santos, A.O. Boschi, R.G Carrodéguas, "Implantes Metálicos Recobertos com Hidroxiapatita". Anais do IX Seminário de Metais Não Ferrosos, São Paulo – SP, novembro, **1996**.

[36] J. Saleh, L.W. Willke, I.A Bassani, L. Kraether, R.F. Molz, L.A. Santos, "Obtenção e Avaliação de Hidroxiapatita in vivo". Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, Porto Alegre – RS, dezembro, **2004**

[37] T. Watanabe, K Makitsuru, H. Nakazawa, S. Hara, T. Suehiro, A. Yamamoto, *Anal Chim Acta*, **386**, 70, **1999**.

[38] M.T. Fulmer, R.I. Martin, P.W. Brown, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **3**, 299-305. **1992**.

[39] Liu, Dean-Mo, *Journal of materials science: materials in medicine*, **8**, 227-232, **1997**.

[40] J.A.S. Bett, L.G. Christner, W.K. Hall, *J Am Chem Soc.*, **89**, 41-5535, **1967**.

[41] E. Mavropoulos, Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo. Tese de mestrado/ FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 126 p. **1999**.

[42] Y. Takeuchi, H. Arai, *J. Chem Eng Japan*, **23**,75–80,**1990**.

[43] L. Terry, Q. Ying Ma, S.J. Traina, *Env. Sci. and techol.*, **29**, **1995**

[44] M. Asada, Y. Miura, A. Osaka, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3202, **1988**.

[45] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, *J. Mater. Sci.*, **11**, 40, **1976**.

[46] Y. Takeuchi, T. Suzuki, H. Arai, *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 98, **1988**.

[47] M I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, *Nature*, **204**, 1050, **1964**.

[48] M. Mathew; I. Mayer; B. Dickens, L.W. Schroeder, *J. Solid State Chem.*, **28**, 80, **1979**.

[49] J. C. Elliot, P. E. Mackie, R.A. Young, *Science*, **180**, 1056 ,**1973**.

[50] R.Z. LeGeros, G. Quiroigico, J.P. LeGeros, *J Dent Res.*, **60B**, 8-452. **1981**

[51] J. Christoffersen, M.R. Christoffersen, N. Kolthoff, O. Barenholdt, *Bone*, **20**,47–54, **1997**.

[52] M. Miyake, K. Ishigaki, T. Suzuki, *J Solid State Chem.* , **61**, 5-230, **1986**.

[53] C. Ergun T.J. Webster, R. Bizios, R.H. Doremus, *J Biomed Mater Res.*, **59**, 11-305, **2002**.

[54] G. Bonel, G. Montel, *Compt Rend.* , **258**, 6-923, **1964**;

[55] R.Z. LeGeros, L. Singer, R.H. Ophaug, G. Quiroigico, A. Thein, J.P. LeGeros. The effect of fluoride on the stability of synthetic and biological (bone) mineral apatites. In: J. Menczel; G.C. Robin; M. Makin; R. Steinbeg, Osteoporosis. New York: Wiley; 41-327, **1982**

[56] E.R. Kreidler, F.A. Hummel, *Am Mineral*, 55, 84 – 171, **1970**.

[57] R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, J.P. LeGeros, E. Klein. Carbonate substitution in the apatite structure (1). Extrait du bulletin de la societe chimique de France; special number, 1712–1718, **1968**

[58] S.Y. Azimov, A.A. Ismatov, N.F. Fedorov, *Inorg Mater.*, 17, 7 – 1384, **1981**

[59] J.D. Termine, D.R. Lundy, *Calcif Tissue Res*, 13, 8 – 73, **1973**.

[60] R.Z. LeGeros, *Prog Cryst Growth Charact*, 4, 1–45, **1981**

[61] C. Rey, Calcium phosphates for medical applications. In: A. Zahid. Calcium phosphates in biological and industrial systems. Boston: Kluwer Academic Publishers, 216, **1998**

[62] I.R. Gibson, S.M. Best and W. Bonfield, *J Biomed Mater Res.*, 44, 8 – 422, **1999**

[63] R.Z. LeGeros. Ultrastructural properties of human enamel apatite. In: E.P. Lazzari. Handbook of experimental aspects of oral biochemistry. FL: CRC Press, 80, **1983**.

[64] M.R. Christofferson; H.C. Thyregod and J. Cristofferson, *Calcif Tissue Int* .41.27–30, **1987**.

[65] A.S. Posner; N.C. Blumenthal, *Calcif Tissue Int.*, 36, 41 - 439, **1984**

[66] S.M. Levin, M. Goldberg, *Am J Ind Med*, 37,24, **2000**

[67] H. Aoki. In: H. Aoki. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: Takayama Press System Center, 5, **1991**

[68] M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 2304, **1990**.

[69] E.C.S. Rigo, L.C. Oliveira, L.A. Santos, A.O. Boschi, R.G. Carrodéguas. Implantes Metálicos Recobertos com Hidroxiapatita. Anais do IX Seminário de Metais Não Ferrosos, São Paulo – SP, novembro, **1996**.

[70] D.F. Williams. Definitions in Biomaterials: Proceedins of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, 1986. Progress in Biomedical Engineering, 4. Elsevier, **1987**.

- [71] T. Akazawa, M. Kobayashi, *Journal of Materials Science Letters*, 15, 1319, **1996**.
- [72] H. Nishikawa, *Shigen Kankyo Taisaku*, 28 , 432, **1992**.
- [73] G. E. Parris, J. N. Armor, *Appl. Catal.*, 78(1), 45-64, **1991**.
- [74] Q.Y. Ma, S.J. Traina, T.J. Logan, J.A. Ryan, *Sci. Technol.*, 27, 1803-1810, **1993**.
- [75] X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 31 - 624, **1997**.
- [76] X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca, *Water, Air and Soil Pollution.*, 98, 57-78, **1997**.
- [77] J. Jeanjean, U. Vincent, M. Federof, *J. Solid State Chem.*, 108, 68-72, **1994**.
- [78] M. Miyake, K. Wanatabe, *J. Am. Soc. Faraday Trans. I*, 86, 6 - 2303, **1990**.
- [79] J. Reichert, J.G.P. Binner, *J. Mater. Sci.*, 31, 41 - 1231, **1996**.
- [80] Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 80 - 1472, **1994**.
- [81] G. Lenárt; G. Bidló, J. Pinter, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 83, 263, **1972**.
- [82] K.L. Muenzenberg, M. Gebhardt., *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 90, 271, **1973**.
- [83] J.A. Lapre, H.T. De Vries, R.V.D. Meer, *Am. J. Physical Gastrointest. Liver Physical*, 261, 907, **1991**.
- [84] A.J. Tovborg, J. Rathelev, *Inorganic Synthesis*, 4, 19, **1953**.
- [85] I.M. Vasserman, N.I. Silant'eva, *Russ J. Inorg. Chem.*, 10, 717, **1965**.
- [86] H. McDowell, W.E. Brown, J.R. Sutter, *Inorg. Chem*, 10, 1638, **1971**.
- [87] A.O. McIntosh, W. L. Jablonski, *Analytical Chem.*, 28, 1424, **1956**.
- [88] S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek, M. Yoshimura, *Intern. J. Inorg. Mater.*, 3, 997, **2001**.
- [89] U. Gbureck, S. Dembski, R. thull, J.E. Barralet, *Biomaterials*, 263, 3691, **2005**.
- [90] 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**.

- [91] M. Catti, G. Ferrari, S.A. Mason, *Acta Cryst.*, B33, 1223, **1977**.
- [92] W.A. Denne, D.W. Jones. *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1, 347, **1971**
- [93] F.B. Bagambisa, U. Joos, W. Schilli., *J. Biomed. Mater. Res.*, 27, 1047, **1993**.
- [94] M. Catti, G. Ferraris, S.A. Mason, *Acta Crystallogr.*, B36, 254, **1980**.
- [95] L. Tortet, J.R. Gavarri, G. Nihoul, A.J. Dianoux, *J. Solid State Chem.*, 136, 6, **1997**.
- [96] W.E. Brown, L.C. Chow. *U. S. Patent 4*, 518, 430, **1985**.
- [97] M.H.P. Silva, J.H.C. Lima, G.A. Soares, C.N. Ellas, M.C. Andrade, S.M. Best, I.R. Gilson, *Surf. and Coatings Technology*, 137, 270, **2001**.
- [98] E. Fernández, F.J. Gil, M.P. Ginebra, F.C.M. Driessens, J.A. Planell, *J. Mater. Sci.: Mat. Méd.*, 19, 223, **1999**.
- [99] M.H.P. Silva, A. M.R. Monteiro, J.A.C. Neto, S.M.O. Morais, F.F.P. Santos, *Key Eng. Mater.*, 254, 439, **2003**.
- [100] Y.S. Hsu, E. Chang, H.S. Liu, *Ceram. Int.*, 24, 249, **1998**.
- [104] R.Z. LeGeros; J.P. LeGeros. Phosphate Minerals in Human Tissues. In: J.O Niagru and P.B. Moore.Eds . Phosphate Minerals, 351-385, **1984**.
- [105] Q.Y. Ma; S.J. Traina; T.J. Logan; J.A. Ryan, *Environ Sci Technol.*, 27, 10 – 1803, **1993**.
- [106] Y. Xu; F.W. Schwartz. Lead, *J Contam Hydro*,15, 187–206. **1994**
- [107] S.K. Lower; P.A. Maurice, S.J. Traina; E.H. Carlson, *Am Miner.*, 83, 58 – 147, **1998**.
- [108] R.A.Young; J.C. Elliott, *Archs Oral Biol.*, 11, 699, **1966**.
- [109] J.C. Elliott, *Clin Orthoped.*, 93, 9, **1973**.
- [110] E. Mavropoulos, N. C. C. Rocha, J. C. Moreira, L. C. Bertolino, A. M. Rossi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 62, **2005**.
- [111] F. P. Padilha, J. S. Freitas, M. F. T. Gomes. Remoção de metais pesados usando carboapatita sintética, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 48, 98, **1999**.

- [112] T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 80, 3157, **1984**.
- [113] D. S. Misra, *Colloids Surf. A*, 141, 173, **1998**.
- [114] J. Jeanjean, U. Vincent, M. Fedoroff, *J. Solid State Chem.*, 108, 68, **1994**
- [115] T. Susuki, T. Hatsushika, M. Miyake., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 78, 3605, **1982**.
- [116] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 6, 511, **1996**.
- [117] Y. Hu, Y.J. Chung, J.D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.*, 28, 6549, **1993**.
- [118] T. Saegusa, *Pure Appl. Chem.*, 67, 1965, **1995**.
- [119] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 7, 2010, **1995**.
- [120] J.M. Patterson, S. Tsai, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering in: H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overbeyer, G. Menges eds.; John Wiley & Sons Inc: New York, vol. 14, 1989*
- [121] P.A. Wight, M.E. Davis, *Chem. Rev.*, 102, 3589, **2002**.
- [122] M.G. Fonseca, C. Airoidi, *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 5, 701, **2003**.
- [123] L.N.H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova*, 22, 246, **1999**.
- [124] D.E. Leyden (Editor), in *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, **1986**.
- [125] C.R. Silva, I.C.S.F. Jardim, C. Airoidi, *J. High Res. Chromatogr.*, 22, 103, **1999**.
- [126] R.A. Zoppi, C.R. Castro, I.V.P. Yoshida, S.P. Nunes, *Polymer.*, 38, 5705, **1997**.
- [127] W. Wasiak, I. Rykowska *J. Chromatogr. A*, 723, 313, **1996**.
- [128] A.S. Gonçalves, C. Airoidi, *Polyhedron*, 8, 2901, **1989**.
- [129] T. Susuki, K. Tsunoda, H. Akaiwa, *Chem. Lett.*, 881, **1994**.
- [130] D. Cauzzi, G. Predieri, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem. Acta*, 221, 183, **1994**.
- [131] E.F.S. Vieira, J.A. Simoni, C Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 7, 2249, **1997**.

- [132] B.L. Booth, L. Mu-guang, C.A. McAuliffe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1415, **1987**.
- [133] K.D. Behringer, J. Blumel, *J. Inorg. Chem.*, 35, 1814, **1996**.
- [134] T. Seshadri, H.J. Haupt, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, 403, 319, **1984**.
- [135] M. Prokopowicz, K. Lewandowska, A. Skwierawska, A. Przyjazny, J.F. Namiesnik, *J. Chromatophia*, 44, 484, **1997**.
- [136] D.E. Leyden, G.H. Luttrell, A.E. Sloan, N.J. De Angelis, *Anal. Chim. Acta*, 84, 97, **1976**.
- [137] D.E. Leyden, G.H. Luttrell, T.A. Patterson, *Anal. Lett.*, 8, 51, **1975**.
- [138] D.E. Leyden, M.L. Steele, B.B. Jablonski, R.B. Somoano, *Anal. Chim. Acta*, 100, 545, **1978**.
- [139] C. Airoidi, M.R.M.C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4, 1479, **1994**.
- [140] M.R.M.C. Santos, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 416, **1996**.
- [141] M.M. Guedes da Mota, F.G. Roemer, B.Z. Griepink, *Anal. Chem.*, 287, 19, **1977**.
- [142] M.S. Iamamoto, Y. Gushikem, *Analyst*, 114, 983, **1989**.
- [143] C. Airoidi, Y. Gushikem, J.G.P. Espínola, *Colloids Surf.*, 17, 317, **1986**.
- [144] M. Capka, M. Czakoova, E. Hellirova, E. Paetzold, G. Oehme. *J. Mol. Catal. A*, 104, 123, **1995**.
- [145] C. Airoidi, E.F.C. Alcântara, *Colloids Surf.*, 39, 291, **1989**.
- [146] C. Airoidi, A.S. Gonçalves, *Colloids Surf.*, 28, 199, **1987**.
- [147] A.S. Gonçalves, C. Airoidi, *Polyhedron*, 8, 2901, **1989**.
- [148] H.A. Flaschka, EDTA Titration, An introduction to theory and practice, 2nd ed. Pergamon press, Oxford, **1967**.
- [149] M.G. Fonseca, E.C. Silva Filho, R.S.A. Machado Jr., L.N.H. Arakaki, J.G.P. Espínola, C. Airoidi, *J. Soli State Chem.*, 177, 2316, **2004**.
- [150] H.V. Keer, *Principles of Solid State*, John Wiley, New York, **1993**.
- [151] S.V. Dorozhkin, *Russ. J. App. Chem.*, 75, 1897, **2002**.

- [152] J.S.V. 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**
- [153] B. Dickens, J.S. Bowen, W.E. Brown, *Acta Cryst.*, 28, 797, **1972**.
- [154] G. MacLenan, C.A. Beevers, *Acta Cryst.*, 8, 579, **1955**.
- [155] M. Mehering, *Principles of High Resolutin NMR in Solids*, Springer, Berlin, **1983**.
- [156] W.P. Aue, A.H. Roufosse, M.J. Glimcher, R.G. Griffin, *Biomaterials*, 23, 6110, **1984**.
- [157] J. L. Miquel, L. Facchini, A.P. Legrand, X. Marchandise, P. Lecouffe, M. Chanavaz, M. Donazzan, C. Rey, J. Lemaitre, *Clinical Materials*, 5, 115, **1990**.
- [158] V. Ramakrisshnan; G. Aruldas. *Infrared Physics*, 26, 353, **1986**.
- [159] J. Arends, J. Christoffersen, *J. Crystal Growth*, 84, 515, **1987**.
- [160] N. Baccan, J.C. Andrade, et al. Química Analítica Quantitativa elementar. 2. ed. Campinas: Unicamp, **1985**.
- [161] E. Adolfsson; M. Nygren, L. Hermansson, *J. Am. Ceram.Soc.*, 82, 2910, **1999**.
- [162] A.O. Mcintosh, W.L. Jablonski, *Analytical Chemistry*, 28, 1424, **1956**.
- [163] G. Beredn, A.J. Hegedüs, *Thermochim. Acta*, 11, 367, **1975**.
- [164] J. Pysiak, E.A. Prodan, V.V. Samuskevich, B. Pacewska, N.A. Shkorik, *Thermochim. Acta*, 222, 91, **1993**.
- [165] R.M Silvertein.; G.C Basser; T.C Morrill, *Spectrometic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc., 2^a ed., New York, **1990**.
- [166] L.F. Johnson, W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra: A collection of assigned, coded, and indexed spectra*, Jonh Wiley & Sons, Inc., **1977**.
- [167] J.J. Yang, I.M. El-Nahhal, C.I.Ssuer, G.E. Maciel, *J. Non-Cristy. Solids.*, 19, 209, **1997**.

[168] C. H. Gilles, D. Smith. *J. Colloid Interf. Sci.*, 47, 755, **1974**