



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho  
Brasil

Aparecida, A. H.; Fook, M. V. L.; dos Santos, M. L.; Guastaldi, A. C.  
Influência dos íons K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> na obtenção de apatitas biomiméticas  
Eclética Química, vol. 30, núm. 4, outubro-dezembro, 2005, pp. 13-18  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42930402>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## Influência dos íons $K^+$ e $Mg^{2+}$ na obtenção de apatitas biomiméticas

A. H. Aparecida, M. V. L. Fook, M. L. dos Santos, A. C. Guastaldi

Instituto de Química, Unesp – Departamento de Físico-Química,  
Caixa Postal 355, 14801-970 Araraquara - SP

**Resumo:** O crescimento da hidroxiapatita - HA, tanto no meio biológico quanto em soluções aquosas como a Synthetic Body Fluid - SBF, ocorre em meio contendo, além dos elementos Ca e P, elementos-traços essenciais tais como:  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $K^+$  e  $Na^+$ . Alguns destes elementos são conhecidos como inibidores do crescimento da HA, como  $Mg^{2+}$  e  $HCO_3^-$ . Neste trabalho, estudou-se a influência dos íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  na formação de apatitas sobre substratos metálicos de Ti c.p. previamente tratados com NaOH 5M. Os efeitos destes íons no recobrimento obtidos, antes e após o tratamento térmico a 800°C, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura - MEV, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X - EDX, difratometria de raios-X - DRX e espectroscopia no infravermelho - IV e mostraram que o efeito inibitório do  $Mg^{2+}$  na formação da HA se manifesta após o tratamento térmico. Diferentemente, o crescimento cristalino da HA não foi afetado pela presença do íon  $K^+$ . Além disso, a formação de apatita carbonatada se deu também em soluções que não continham o íon  $CO_3^{2-}$  em sua composição.

**Palavras-chave:** apatitas biomiméticas; inibição da formação de HA; apatitas carbonatadas; magnésio; potássio.

### Introdução

Os biomateriais necessitam satisfazer simultaneamente vários requisitos, tais como: não-toxicidade, resistência à corrosão, condutividade térmica e biocompatibilidade. Contudo, uma única composição com uma estrutura uniforme não pode satisfazer todos estes requisitos [1]. Uma alternativa para o cumprimento simultâneo destes requisitos é a obtenção de materiais compósitos, combinando as propriedades mecânicas e físicas dos materiais bioinertes ou biotoleráveis com a propriedade biológica das biocerâmicas. A preparação e modificação de superfícies com recobrimentos, buscando a formação de compósitos de superfícies, tem despertado o interesse em explorar o potencial de métodos simples, que utilizam soluções aquosas e baixa temperatura (<100°C) [2].

Dentre as técnicas de recobrimento o método Biomimético vem se destacando entre os demais, pois mimetiza o processo biológico de formação de tecidos duros. Inicialmente proposto

por Kokubo et al. [3], utiliza uma solução denominada Synthetic Body Fluid - SBF de composição, temperatura e pH similares ao fluido corpóreo. Dentre as diversas vantagens apresentadas por este método, pode-se destacar a possibilidade de controle de espessura da camada, tamanho de grãos e diversidade de forma cristalina.

Além da hidroxiapatita - HA, que tem atraído a atenção de pesquisadores durante os últimos 30 anos devido à sua excelente biocompatibilidade e bioatividade [4], vários outros fosfatos de cálcio, tais como Fosfato octacálcico - OCP [ $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ], Monohidrogênio fosfato de cálcio dihidratado - DCPD [ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ], Hidroxiapatita deficiente em cálcio, também denominado de Fosfato de Cálcio Amorfo - ACP [ $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ] e Fosfato tricálcico - TCP [ $Ca_3(PO_4)_2$ ], também ocorrem em tecidos calcificados, o que vem despertado interesse significativo nas possibilidades de utilização como biocerâmica [5].

Das fases de apatita citadas, a HA é a fase mais estável termodinamicamente no meio fisiológico. Lu et al., baseados na teoria clássica de cristalização e utilizando diferentes SBF, observaram que a velocidade de nucleação do OCP é substancialmente mais alta que da HA, porém a HA é termodinamicamente mais estável em SBF, e a velocidade de nucleação destas fases torna-se comparável em pH 10. Além disso, a precipitação da fase DCPD só é termodinamicamente possível com o aumento da concentração iônica de cálcio e fósforo na solução [6].

O crescimento da HA, tanto no meio biológico quanto em soluções aquosas, ocorre em meio contendo, além de íons cálcio e fósforo, elementos-traços essenciais tais como:  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $K^+$  e  $Na^+$ . Alguns destes elementos são conhecidos como inibidores do crescimento da HA, como  $Mg^{2+}$  e  $HCO_3^-$  [7-8]. Barrere et al., utilizando-

atmosférico. Para analisar o efeito dos íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ , quatro diferentes SBF foram preparadas, com reagentes de grau analítico e água desmineralizada, como mostra a tabela 1.

As amostras foram mantidas em SBF a 37°C por 7 dias. Os recobrimentos obtidos foram analisados antes e após o tratamento térmico a 800°C utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura – MEV, realizada no microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um EDX, difratometria de raios X – DRX, utilizando um difratômetro de raios X SIEMENS D5000 com varredura angular entre 10 e 70° com passo de 0,02 (2 $\theta$ ), sendo que o tempo de passo foi de 1,0 segundos para cada amostra, e espectroscopia no infravermelho – IV, com espectrômetro Perkin Elmer, FT-IR Spectrometer-Spectrum 2000 de reflectância difusa Drift Collector. As fases presentes foram comparadas com as fichas padrões do JCPDS [10].

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>SBF 0</b>	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	1.0	0.5	4.2
<b>SBF 1</b>	140.4	-	-	3.1	142.9	1.86	-	-
<b>SBF 2</b>	140.4	-	1.0	3.1	142.9	1.86	-	-
<b>SBF 3</b>	140.4	1.0	-	3.1	142.9	1.86	-	-

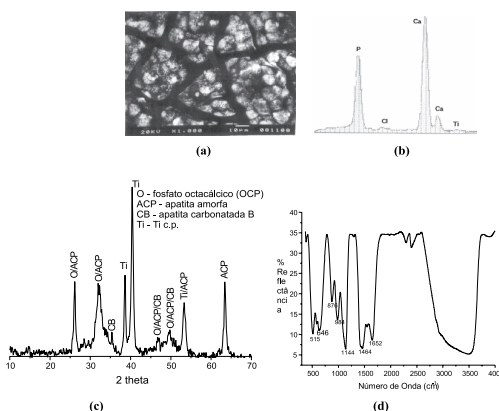
**Tabela 1:** Concentrações iônicas das soluções SBF utilizadas (mmol.dm<sup>-3</sup>).

se diferentes SBF, concluíram que  $Mg^{2+}$  possui efeito inibitório maior no crescimento da HA do que  $HCO_3^-$  [9].

O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito dos íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  na formação de apatitas, particularmente da HA, em substratos metálicos de Ti c.p. previamente tratados com solução de NaOH 5M. Os recobrimentos obtidos foram submetidos a tratamento térmico à 800°C para analisar a evolução da cristalinidade e transformações das fases formadas.

### Materiais e métodos

Amostras de Ti c.p. foram lixadas com lixas d'água de granulometria 80 mesh, limpas em ultrassom por 15 minutos em mistura de acetona e álcool etílico e 15 minutos em água desmineralizada. Logo após, foram colocadas em solução de NaOH 5M por 24 horas em estufa a 60°C e, então, secas por 3 horas, também em estufa a 60°C, sem controle



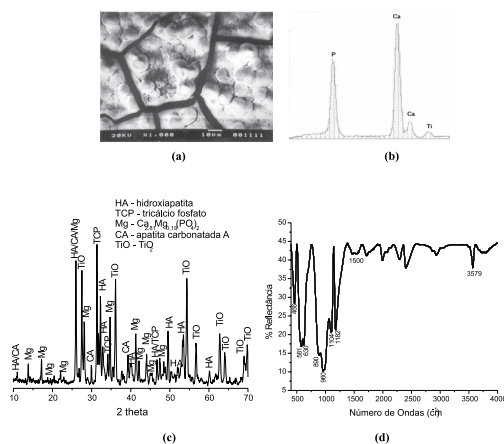
**Figura 1:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 0: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

## Resultados e discussão

### Recobrimento por SBF 0

Por imersão em SBF 0, obteve-se sobre a superfície do Ti c.p. um recobrimento compacto e de grãos esféricos com trincas de aproximadamente 10 mm. Por EDX nota-se que o recobrimento é composto somente pelos elementos Ca e P, numa razão Ca/P de 1,45. A caracterização por DRX mostrou que este recobrimento é composto por uma mistura de fases correspondentes a OCP e ACP. O espectro vibracional de IV mostrou bandas características de grupos  $\text{PO}_4$  em 387, 646, 984 e 1144  $\text{cm}^{-1}$  e P-OH em 515  $\text{cm}^{-1}$ . Além destas bandas, bandas características de apatita carbonatada do tipo B apareceram em 1464  $\text{cm}^{-1}$  além da banda em 876  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída também ao grupo P-OH [9, 11-12], figura 1. Existem dois tipos de apatitas carbonatadas, as quais são sensíveis ao tipo de substituição do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ : tipo A, que substitui os íons  $\text{OH}^-$ , e tipo B que substitui os íons  $\text{PO}_4$  [13].

O tratamento térmico a 800°C não alterou significativamente a morfologia do recobrimento, contudo, a cristalização ocorrida levou à diminuição das trincas a aproximadamente 7 mm. A presença dos elementos Ca e P passou a uma razão de 1,55. Por DRX observou-se que após o tratamento térmico o recobrimento passou a ser composto pela mistura de fases de HA, TCP e apatita carbonatada do tipo A. Além destas fases, foram identificados picos característicos do composto

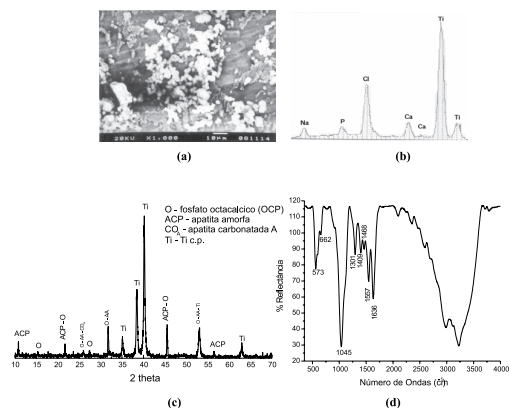


**Figura 2:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 0 e posterior tratamento térmico a 800°C: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

$\text{Ca}_{2,81}\text{Mg}_{0,19}(\text{PO}_4)_2$  e de  $\text{TiO}_2$ , este último devido à oxidação do Ti c.p. O espectro vibracional de IV mostrou além das bandas referentes aos grupos  $\text{PO}_4$  (em 466, 581, 960 e 1182  $\text{cm}^{-1}$ ) e P-OH (em 890 e 1104  $\text{cm}^{-1}$ ), bandas referentes à apatita carbonatada do tipo A [9, 11-12]. Contudo, o aparecimento das bandas característica do grupo OH<sup>-</sup> da HA em 630 e 3579  $\text{cm}^{-1}$ , mostra que a substituição deste íon pelo carbonato não foi completa, figura 2.

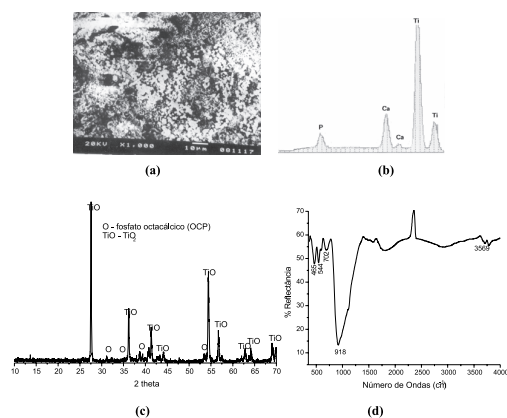
### Recobrimento por SBF 1

O recobrimento obtido por imersão em SBF 1 apresentou morfologia característica de fase amorfa de fosfato de cálcio, composta por grãos esféricos [13]. A presença dos elementos Ca e P se deu numa razão de 1,4. Por DRX observou-se que além da fase amorfa do fosfato de cálcio, a fase OCP também estava presente no recobrimento. O espectro vibracional de IV confirmou os resultados obtidos por DRX, pois apresentou bandas características dos grupos  $\text{PO}_4$  (em 662 e 1301  $\text{cm}^{-1}$ ) e P-OH (em 1045  $\text{cm}^{-1}$ ) e da fase amorfa de fosfato de cálcio (em 573  $\text{cm}^{-1}$ ). Além destas bandas, o recobrimento apresentou bandas referentes à apatita carbonatada tanto do tipo A (em 1557  $\text{cm}^{-1}$ ) quanto do tipo B (em 1409 e 1468  $\text{cm}^{-1}$ ) [9, 11-12], caracterizando então uma apatita carbonatada do tipo AB [14]. Mesmo a solução SBF 1 não contendo estes íons em sua composição, a presença de apatita carbonatada no recobrimento é possível pela reação entre os íons  $\text{OH}^-$  da apatita com  $\text{CO}_2$  do ar, durante o período de imersão, figura 3.



**Figura 3:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 1: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

A morfologia do recobrimento após o tratamento térmico a 800°C apresentou significativa mudança. A razão Ca/P foi de 2,14. Por análise de DRX observou-se que o recobrimento é composto majoritariamente da fase OCP, explicando a alteração da morfologia, pois nesta temperatura a fase amorfa de fosfato de cálcio sofre transformação. O espectro vibracional de IV confirmou a presença somente desta fase no recobrimento, pois apresentou picos referentes somente aos grupos  $\text{PO}_4$  e P-OH, respectivamente em 465 e 544  $\text{cm}^{-1}$  e 918-1104  $\text{cm}^{-1}$  [9, 11-12], figura 4.

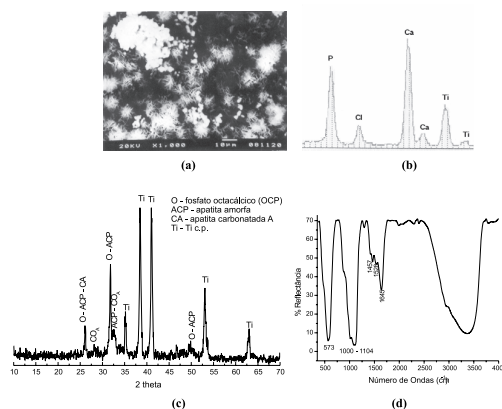


**Figura 4:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 1 e posterior tratamento térmico a 800°C: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

#### Recobrimento por SBF 2

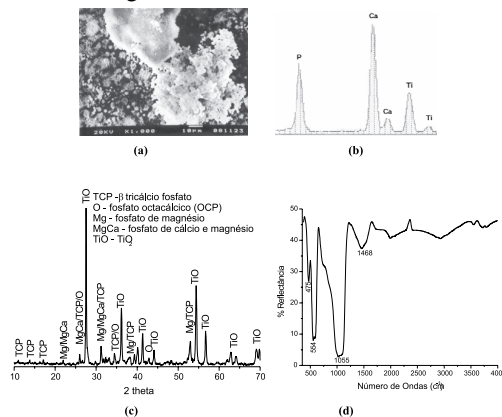
Por imersão em SBF 2, obteve-se um recobrimento com morfologia característica das fases amorfa de fosfato de cálcio e OCP, resultado este confirmado por DRX que mostrou a presença de somente estas fases. A razão Ca/P foi de 1,35. O espectro vibracional de IV apresentou bandas características dos grupos P-OH no intervalo de 1000-1104  $\text{cm}^{-1}$  e  $\text{PO}_4$  em 573  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser também atribuída à fase amorfa de fosfato de cálcio, confirmando os resultados obtidos por DRX [9, 11-12]. Bandas de apatita carbonatada do tipo A apareceram em 1457 e 1528  $\text{cm}^{-1}$ , figura 5.

Os resultados obtidos por DRX do recobrimento após o tratamento térmico mostram uma mistura de fases de b- TCP, OCP, fosfato de magnésio [ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ] e  $\beta\text{-Ca}_{2,59}\text{Mg}_{0,41}(\text{PO}_4)_2$ . O aparecimento dos dois últimos componentes após o



**Figura 5:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 2: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

tratamento térmico acarreta a ausência de HA, pois o fosfato de magnésio, que possui temperatura de cristalização a partir de 600°C [15], representa um papel de inibidor da conversão de fosfatos de cálcio a HA, atuando como inibidor da hidrólise do OCP [10]. A razão Ca/P foi de 1,50. O espectro vibracional de IV apresentou bandas referentes aos grupos  $\text{PO}_4$  em 475  $\text{cm}^{-1}$ , P-OH em 1055  $\text{cm}^{-1}$ , fase amorfa em 554  $\text{cm}^{-1}$  e apatita carbonatada do tipo B em 1468  $\text{cm}^{-1}$  [9, 11-12], figura 6.



**Figura 6:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 2 e posterior tratamento térmico a 800°C: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

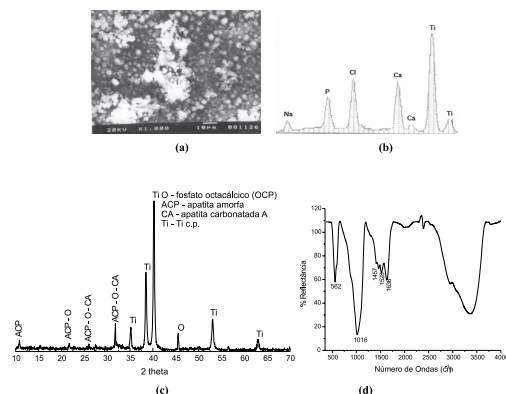
#### Recobrimento por SBF 3

O recobrimento obtido por imersão em SBF 3 apresentou morfologia predominante de fosfato de cálcio amorfo, resultado este confirmado por

DRX. A razão Ca/P foi de 1,42. O espectro vibracional de IV apresentou bandas características dos grupos P-OH em  $944-1119\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{PO}_4$  em  $573\text{ cm}^{-1}$  [9, 11-12], que pode ser atribuída também à fase amorfa de fosfato de cálcio, e apatita carbonatada do tipo A em  $1457$  e  $1528\text{ cm}^{-1}$ , figura 7.

A morfologia do recobrimento após

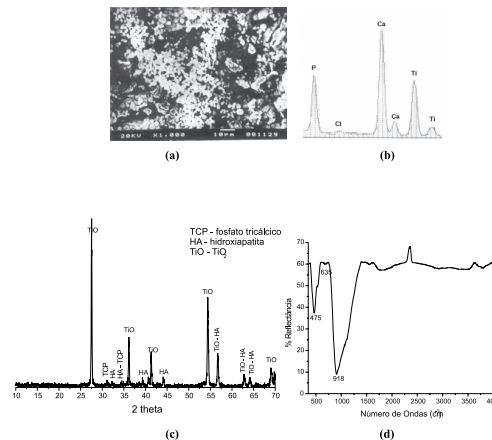
tratamento térmico apresentou significante alteração, indicando a ocorrência de transformação de fases. A razão Ca/P obtida foi de 1,68. Os resultados de DRX mostraram a presença de HA e  $\beta$ -TCP. O espectro vibracional de IV apresentou bandas características dos grupos  $\text{PO}_4$  em  $475\text{ cm}^{-1}$  e OH da HA em  $635\text{ cm}^{-1}$  [9, 11-12], figura 8.



**Figura 7:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 3: a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

## Conclusões

Os recobrimentos obtidos sem o tratamento térmico em todas as soluções SBF tiveram a mesma composição de apatita, variando somente quanto ao tipo de substituição dos íons carbonato. Contudo, após o tratamento térmico, o crescimento cristalino da HA foi inibido pela ausência dos elementos traços e pela cristalização de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .



**Figura 8:** Recobrimento de apatita por imersão em SBF 2 e posterior tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}$ : a) MEV 1000X, b) EDX, c) DRX e d) espectro vibracional de IV.

A formação de HA não foi influenciada pelo íon  $\text{K}^+$ . A composição das fases de apatitas formadas, aliada às condições experimentais, possibilitou a formação de apatita carbonatada do tipo A mesmo nas soluções onde o íon  $\text{HCO}_3^-$  não estava presente. O tratamento térmico das amostras também favoreceu a formação de  $\text{TiO}_2$  devido à oxidação do Ti c.p.

Recebido em: 06/07/2005

Aceito em 05/10/2005

A.H. Aparecida, M. V. L. Fook, M. L. dos Santos, A. C. Guastaldi. Influence of ions  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the attainment of biomimetic apatites.

**Abstract:** The growth of the hydroxyapatite - HA, as much in the biological agent as in watery solutions as the Synthetic Body Fluid - SBF, occurs agent containing, beyond calcium and phosphate elements, essential element-traces such as:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ . Some of these elements are known as inhibiting of the growth of the HA, as  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ . In this work, it was studied the influence of ions  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the formation of apatites, mainly of the HA, on metallic substrate of Ti c.p. previously treated with  $\text{NaOH}$  5M. The effects of these ions in the obtained covering, before and after the thermal treatment at  $800^\circ\text{C}$ , were analyzed by scanning electron microscopy - SEM, energy dispersive X-rays - EDX, X-ray diffractometer - XRD and Fourier transformation infrared - FT-IR, and they showed that the

inhibitory effect of the  $Mg^{2+}$  in the formation of the HA happens after the thermal treatment. Differently, the crystalline growth of the HA was not affected by the presence of the  $K^+$  ion. Moreover, the carbonated apatite formation also happened in solutions that did not contain the  $CO_3^{2-}$  ion in its composition.

**Key-words:** biomimetic apatites; inhibition of HA formation; carbonated apatites; magnesium; potassium.

#### Referências

- [1] F. Watari, A. Yikoyama, F. Saso, M. Uo, T. Kawasaki, Composites 28(B) (1997) 5.
- [2] Q.L. Feng, F.Z. Cui, H. Wang, T. N. Kim, J. O. Kim, J. Of Crystal Growth 210 (2000) 735.
- [3] T. Kokubo, Acta Mater. 46 (7) (1998) 2519.
- [4] A.A. Campbell, Materials Today (2003) 26.
- [5] E.Y. Kawachi, C.A. Bertran, R.R. dos Reis, O.L. Alves, Quim. Nova 23 (4) (2000) 518.
- [6] X. Lu, Y. Leng, Biomaterials 26 (2005) 1097.
- [7] N.Kanzaki, K. Onuma, G. Treboux, S. Tsutsumi, A. Ito, J. Phys. Chem. 104 (2000) 4189.
- [8] I. Mayer, R. Schlam, F.D.B. Featherstone, J. of Inorg. Bioch.. 66 (1997) 1.
- [9] F. Barrere, C.A.V. Blitterswijk, K. de Groot, P. Layrolle, Biomaterials 23 (2002) 2211.
- [10] JCPDS – Diffraction Data Base. Newton Square: International for Diffraction Data, 2003. (CD-ROM).
- [11] A. Stoch, W.Jastrzebski, A. Brazek, J. Stoch, J. Szaraniec, B. Trybaeska, G. Kmita, J. of Molec. Struct. 555 (2000) 375.
- [12] L.C. de O. Vercik, Estudo do recobrimento de hidroxiapatita sobre superfícies de Ti cp e liga Ti-6 Al-4V, sem e com deposição de  $TiO_2$  por plasma-spray. Tese (doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004. 148 f.
- [13] T. Kanazawa, Inorganic Phosphate Materials, Elseiver, Tóquio, 1989, chap. 4-5.
- [14] G. Xu, I.A. Aksay, J.T. Groves, J. of Am. Chem. Soc. 123 (10) (2001) 2196.
- [15] L.C.de O. Vercik, C.M. de Assis, M.V.L. Fook, M.L. dos Santos, A. C. Guastaldi, Eclet. Quim. 28 (1) (2003) 25.