

## CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE FOSFATO DE CÁLCIO FORMADA SOBRE SUPERFÍCIE DO NANOCOMPÓSITO POROSO DE ALUMINA-ZIRCÔNIA USANDO AS TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Thauane Aparecida Inácio da Costa Sartori <sup>(1)</sup>; Julieta Adriana Ferreira <sup>(1)</sup>; Denise Osiro <sup>(1)</sup>, Luiz Alberto Colnago <sup>(2)</sup>, Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone<sup>(1)</sup>

(1) Universidade de São Paulo – USP

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Instrumentação  
Universidade de São Paulo - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,  
Av. Duque de Caxias Norte, 225, 13.635-900, Pirassununga, SP, Brasil

E-mail: [thauanesartori@usp.br](mailto:thauanesartori@usp.br)

### RESUMO

*Nanocompósitos porosos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> recobertos biomimeticamente apresentam grande potencial à substituição óssea. No entanto, caracterizações da camada de fosfato de cálcio ainda são pouco abordadas em literatura. Assim, o objetivo deste estudo foi caracterizar a camada de fosfatos de cálcio depositada pelo método biomimético sobre a superfície do nanocompósito poroso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (5% vol). Os corpos porosos foram obtidos pelo método gelcasting, calcinados (600°C/2h), sinterizados (1500°C/2h) e tratados superficialmente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Em seguida, os nanocompósitos foram recobertos biomimeticamente durante 14 e 21 dias e caracterizados por NIR e DRX. Os resultados indicaram uma elevada área de fosfatos de cálcio sobre a superfície do nanocompósito, sendo favorecida a formação da fase TCP (62,85%) em 14 dias e a fase HA (89,41%) em 21 dias de incubação. Portanto, o período de incubação tende a ser um fator predeterminante à formação de fosfatos de cálcio de interesse, segundo as condições de bioatividade desejadas.*

**Palavras-chave:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, porosidade, DRX, NIR.

### 1. INTRODUÇÃO

Conceitualmente, as biocerâmicas são denominadas como a classe de biomateriais que apresentam melhor estabilidade química superficial e biocompatibilidade quando comparada com outros grupos de materiais. Tais propriedades são especialmente encontradas em fosfatos de cálcio, entretanto, suas

principais limitações estão relacionadas a baixos valores de rigidez estrutural <sup>(1)</sup>. Por sua vez, cerâmicas de natureza inerte, como alumina e zircônia, exibem boas propriedades mecânicas, além de alta estabilidade química e adequada aparência estética <sup>(2)</sup>.

Nos últimos anos, verificou-se um progressivo interesse da sociedade científica pelos materiais cerâmicos nanoestruturados, assim definidos por apresentarem pelo menos uma característica microestrutural em dimensões nanométricas <sup>(2)</sup>. O interesse por estes materiais advém de significativas melhoras nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas ao fornecimento de um conjunto de fatores adequados à substituição óssea<sup>(3)</sup>.

Nesse sentido, torna-se interessante a busca por um nanocompósito cerâmico que associe tanto as características de bioatividade, quanto resistência mecânica. Essa vertente pode ser alcançada mediante tratamentos químicos e recobrimentos superficiais, tais como, o método biomimético. O método possibilita o desenvolvimento de uma camada superficial constituída de fosfatos de cálcio, em substratos de natureza inerte ou absorvível, o que acarreta o aumento do fenômeno de osseointegração <sup>(4,5)</sup>.

Além disso, uma condição que favorece a interface implante-tecido faz referência a biomateriais com uma estrutura porosa, ou seja, arcabouços que forneçam um suporte físico apropriado à remodelação ou neoformação óssea <sup>(6,7)</sup>. Dentre os processos de obtenção de biocerâmicas porosos, o método *gelcasting* de espumas, destaca-se por oferecer ao final do processo, corpos de alta porosidade e interconectividade entre os poros<sup>(6,8)</sup>.

No entanto, um dos maiores desafios que permeia o cenário de biomateriais porosos biomimeticamente recobertos, faz menção às dificuldades de se caracterizar a camada de fosfato depositada sobre a superfície de um substrato em estudo. Com o avanço de pesquisas nesse campo, algumas técnicas como Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Difração de Raio-X (DRX) <sup>(12-14)</sup> vêm ganhando destaque em razão de seu potencial quanto a avaliação destes materiais. Além disso, quando aliadas a tratamentos matemáticos adequados, estas técnicas podem fornecer resultados ainda mais interessantes, devido ao detalhamento de seus dados.

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi caracterizar a camada de fosfatos de cálcio depositada biomimeticamente sobre o nanocompósito poroso de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (5% vol), em função de diferentes períodos de incubação, pelas técnicas de DRX e NIR.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós-comerciais utilizados na preparação dos nanocompósitos de alumina-zircônia foram: Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) AKP-53, 99,99% de pureza e tamanho médio de partículas de 0,2 $\mu\text{m}$ , produzida pela Sumitomo Chemical; Zircônia-3Y ( $\text{ZrO}_2\text{-3\%ítria}$ ) nanométrica, 99,90% de pureza e tamanho médio de partículas de 50 nm, produzida pela Nanostructured Materials Inc. A dispersão dos pós de  $\text{ZrO}_2$  na matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi realizada em moinho de bolas convencional, na proporção de 5% em volume, por 36 horas. Os pós resultantes foram secos em fluxo contínuo de ar e calcinados a 600°C/2h <sup>(2,3,9)</sup>.

Em seguida, foi preparada uma suspensão de cerâmica com 40% em volume de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e 30% em volume de orgânicos de hidroximetilacrilamida, metacrilamida e metilenobisacrilamida (proporção 3:3:1). Essa suspensão foi dispersa em polimetacrilato de amônio e desaglomerada em moinho de bolas convencional, com relação bola/material de 3:1. Após a desaglomeração, foram adicionados à suspensão cerâmica, sob agitação constante, o agente espumante não-iônico (Lutensol FSA 10), o iniciador da reação de polimerização (persulfato de amônio) e o catalisador (N,N,N'N'-tretrametiletilenodiamina). O produto final foi moldado em formato circular com relação de diâmetro/altura de 2:1, calcinado a 600°C/2horas e sinterizado a 1500°C/2horas, com patamar intermediário de 1050°C/1hora <sup>(8)</sup>.

A superfície dos nanocompósitos foi tratada quimicamente com solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5M, à temperatura de 90°C durante 4 dias, em banho termostático e sob refluxo <sup>(10)</sup>. Posteriormente, os nanocompósitos foram recobertos com fosfatos de cálcio pelo método biomimético (SBF 5x) <sup>(11)</sup>, durante 14 e 21 dias de incubação. Após este período, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a 50°C por 24 horas.

A caracterização inicial da camada de fosfatos de cálcio formada na superfície das amostras porosas foi feita por NIR (NIRS, Perkin Elmer, modelo Spectrum 100N,

com acessório de reflectância difusa - NIRA), a partir de 32 espectros com resolução de  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Para tal, as amostras foram previamente secas a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas para remover o excesso de umidade. A camada formada de fosfato de cálcio também foi caracterizada por DRX (RIGAKU MINIFLEX 600), no intervalo de  $31,0^\circ$  a  $34,5^\circ$  e passo de  $0,20^\circ$ . Ambos os resultados de DRX e NIR foram tratados matematicamente, a fim de corrigir a linha de base e de se obter curvas deconvoluídas dos espectros e difratogramas para uma melhor compreensão das fases de fosfatos de cálcio formadas sobre as superfícies dos nanocompósitos.

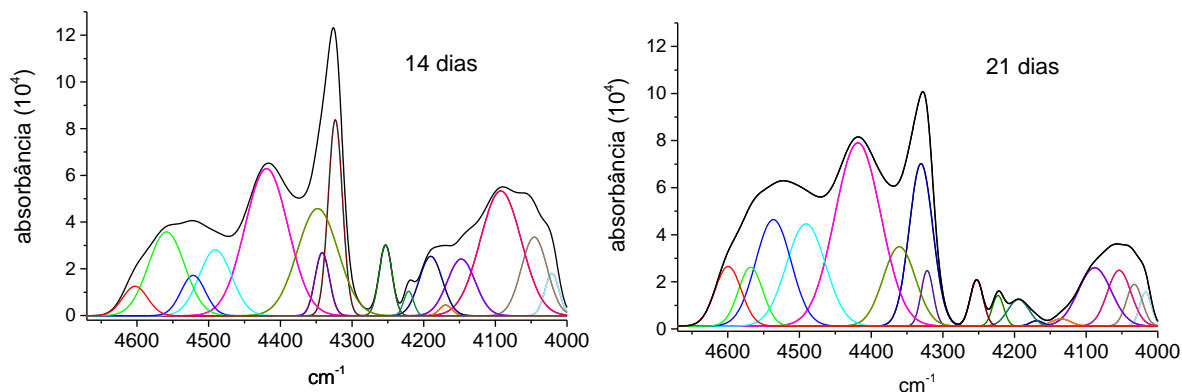
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na região do infravermelho médio são observadas bandas de vibrações de estiramento e angulares no estado fundamental para a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . As vibrações de estiramento são atribuídas aos grupos O-H ligado ao  $\text{Al}^{+3}$  ou  $\text{Zr}^{+4}$  ( $\nu_a$ ) em  $\sim 3484.3 \text{ cm}^{-1}$  (devido à presença de água adsorvida na superfície), ao grupo Zr-O ( $\nu_b$ ) em  $537.4 \text{ cm}^{-1}$  e ao grupo Al-O ( $\nu_c$ ) em  $\sim 839.8 \text{ cm}^{-1}$ . Já as vibrações angulares são atribuídas aos grupos Al-O-H e Zr-O-H ( $\delta_a$  e  $\delta_b$ ) em  $\sim 1395.9 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1643.7 \text{ cm}^{-1}$  (12-14).

Analogamente, os fosfatos de cálcio apresentam modos vibracionais de estiramento atribuídas ao: (i) estiramento de OH do grupo funcional P-OH em  $\sim 3572 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ); (ii) estiramento simétrico não degenerado do grupo P-O em  $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{s2}$ ); (iii) estiramento assimétrico degenerado do grupo P-O em  $\sim 1087 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{3a}$ ), em  $\sim 1046 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{3b}$ ) e em  $\sim 1032 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{3c}$ ). Por sua vez, os modos vibracionais angulares atribuem-se a: (iv) vibração angular duplamente degenerada do grupo O-P-O em  $\sim 472 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{1a}$ ),  $462 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{1b}$ ),  $\sim 602 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{2a}$ ) e  $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{2b}$ ); (v) vibração angular triplamente degenerada do grupo O-P-O em  $\sim 561 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{2c}$ ) (12,13,14).

A fim de se quantificar a formação dos fosfatos de cálcio sobre as superfícies dos nanocompósitos, o intervalo de  $4000$  a  $4670 \text{ cm}^{-1}$  foi escolhido, devido à menor interferência das bandas de absorção da água nesta região de combinação de bandas. Além disso, neste intervalo da região de combinação, há uma série de bandas atribuídas à associação dos modos vibracionais de estiramento e angulares, tanto dos grupos fosfatos formados, quanto da superfície dos nanocompósitos (12,13).

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção de NIR, no intervalo de  $4000$  a  $4670 \text{ cm}^{-1}$ , das superfícies dos nanocompósitos, após 14 e 21 dias incubação.



**Figura 1.** Espectros de NIR de absorvância dos nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , tratados quimicamente e após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

Dessa forma, os comprimentos de ondas das bandas vibracionais da região de combinação no intervalo delimitado ( $4000$  a  $4670\text{ cm}^{-1}$ ) foram teoricamente estimadas mediante bandas (vibracionais de estiramento e angulares) atribuídas ao grupo fosfato, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{ZrO}_2$ , observadas na região do infravermelho médio.

A Tabela 1 apresenta a área percentual sob as curvas de deconvolução dos espectros de NIR referentes a estes modos vibracionais, após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

Os resultados indicaram a presença de três grupos de bandas de combinação distintos característicos: (i) bandas de combinação dos modos vibracionais de estiramento e angular dos grupos P-OH ( $\nu_1$ ) e O-P-O ( $\delta_1$  e  $\delta_2$ ); (ii) bandas de combinação dos modos vibracionais de estiramento e angular dos grupos P-O ( $\nu_2$  e  $\nu_3$ ) e O-P-O ( $\delta_1$  e  $\delta_2$ ) e (iii) bandas de combinação dos modos vibracionais de estiramento dos grupos P-OH ( $\nu_1$ ) e P-O ( $\nu_2$  e  $\nu_3$ )<sup>(12-14)</sup>, conforme Tabela 2.

Pode-se observar um decréscimo na área percentual relativa à banda de combinação  $\nu_1 + \delta_{1,2}$  nos nanocompósitos recobertos, após 21 dias de incubação. Por outro lado, a área percentual relativa da banda de combinação  $\nu_1 + \nu_{2,3}$  apresentou um crescimento significativamente, evento também visualizado para a área relativa percentual da banda de combinação  $\nu_{2,3} + \delta_{1,2}$ <sup>(13-16)</sup>.

**Tabela 1.** Área percentual sob as curvas de deconvolução dos espectros de absorvância de NIR referentes aos grupos de nanocompósitos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e

camada de fosfatos de cálcio depositadas suas superfícies, após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

	Atribuição de combinação de bandas  Bandas teoricamente calculadas (cm <sup>-1</sup> )	Período de recobrimento biomimético (dias)			
		14		21	
		cm <sup>-1</sup>	%	cm <sup>-1</sup>	%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	*v <sub>a</sub> + v <sub>c</sub> = 3484,3 + 839,8 = 4324,1	4323	8,34	4322	2,09
	*3v <sub>c</sub> + 2δ <sub>b</sub> = 3 x 537,4 + 2 x 1395,9 = 4404	4419	19,05	4419	26,08
	* 2δ <sub>b</sub> + 2v <sub>c</sub> = 2 x 1395,9 + 2 x 839,8 = 4471,4	4559	9,14	4568	4,45
	<b>Área Parcial Calculada (%)</b>	<b>36,53</b>		<b>32,61</b>	
<b>Fosfatos de cálcio formados sobre a superfície do nanocompósito</b>	**v <sub>1</sub> + δ <sub>1a</sub> = 3572 + 462 = 4034	4021	1,79	4017	1,23
	**v <sub>1</sub> + δ <sub>2b</sub> = 3572 + 472 = 4044	4046	6,11	4033	2,05
	**2v <sub>s2</sub> + 2δ <sub>1a</sub> + 2δ <sub>2a</sub> = 2 x 960 + 2 x 472 + 2 x 602 = 4068	-	-	4054	4,08
	**2v <sub>3b</sub> + 3δ <sub>1a</sub> + δ <sub>2a</sub> = 1046 + 3 x 472 + 602 = 4110	4092	15,38	4088	5,96
	**v <sub>1</sub> + δ <sub>2c</sub> = 3572 + 561 = 4133	4148	4,75	4135	0,43
	**v <sub>1</sub> + δ <sub>2a</sub> = 3572 + 602 = 4174	4169	0,40	4169	0,22
	**2v <sub>s2</sub> + δ <sub>1a</sub> + 3δ <sub>2a</sub> = 2 x 960 + 472 + 3 x 602 = 4198	4190	4,13	4194	1,75
	**2v <sub>3b</sub> + 2δ <sub>1b</sub> + 2δ <sub>2a</sub> = 2 x 1046 + 2 x 462 + 2 x 602 = 4220	4221	0,72	4223	1,09
	**2v <sub>3a</sub> + 2δ <sub>1b</sub> + 2δ <sub>2b</sub> = 2 x 1087 + 2 x 462 + 2 x 574 = 4248	4253	2,73	4253	1,86
	**2v <sub>3a</sub> + 2δ <sub>1b</sub> + 2δ <sub>2a</sub> = 2 x 1087 + 2 x 462 + 2 x 602 = 4322	-	-	-	-
	**v <sub>s2</sub> + 2v <sub>3a</sub> + 2δ <sub>2a</sub> = 960 + 2 x 1087 + 2 x 602 = 4338	4342	2,71	4330	11,86
	**v <sub>3a</sub> + δ <sub>1a</sub> + 3δ <sub>2a</sub> = 1087 + 2 x 472 + 2 x 602 = 4322	4348	13,13	4361	7,96
	**3v <sub>s2</sub> + δ <sub>1b</sub> + v <sub>3b</sub> = 3 x 960 + 462 + 1046 = 4398	-	-	-	-
	**3v <sub>3a</sub> + 2δ <sub>2a</sub> = 3 x 1087 + 2 x 602 = 4465	4491	6,45	4491	12,34
	**v <sub>1</sub> + v <sub>s2</sub> = 3572 + 960 = 4532	4522	2,95	4536	11,71
	**v <sub>1</sub> + v <sub>3c</sub> = 3572 + 1032 = 4604	4603	2,20	4600	4,84
	<b>Área Parcial Calculada (%)</b>	<b>63,47</b>		<b>67,39</b>	

\* v<sub>a</sub> = ~3484,30 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento OH de água adsorvida fisicamente a Al<sup>3+</sup> ou Zr<sup>4+</sup>); v<sub>b</sub> = 537,40 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento Zr-O); v<sub>c</sub> = ~839,80 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento Al-O); δ<sub>a</sub> = ~1643,70 e δ<sub>b</sub> = ~1395,90 cm<sup>-1</sup> (vibração angular de Zr-OH e Al-OH).

\*\* v<sub>1</sub> = ~3572,00 (vibração de estiramento P-OH); v<sub>s2</sub> = ~960,00 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento simétrico P-O); v<sub>3a</sub> = ~1087,00 cm<sup>-1</sup>, v<sub>3b</sub> = ~1046,00 cm<sup>-1</sup> e v<sub>3c</sub> = ~1032,00 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento assimétrico P-O); δ<sub>1a</sub> = ~472,00 cm<sup>-1</sup> e δ<sub>1b</sub> = 462,00 cm<sup>-1</sup> (vibração angular O-P-O; δ<sub>2a</sub> = ~602 cm<sup>-1</sup>), δ<sub>2b</sub> = ~574,00 cm<sup>-1</sup> e δ<sub>2c</sub> = ~561,00 cm<sup>-1</sup> (vibração angular de O-P-O).

**Tabela 2.** Área percentual das bandas de combinação dos modos vibracionais de estiramentos e angulares dos fosfatos de cálcio formados sobre as superfícies do

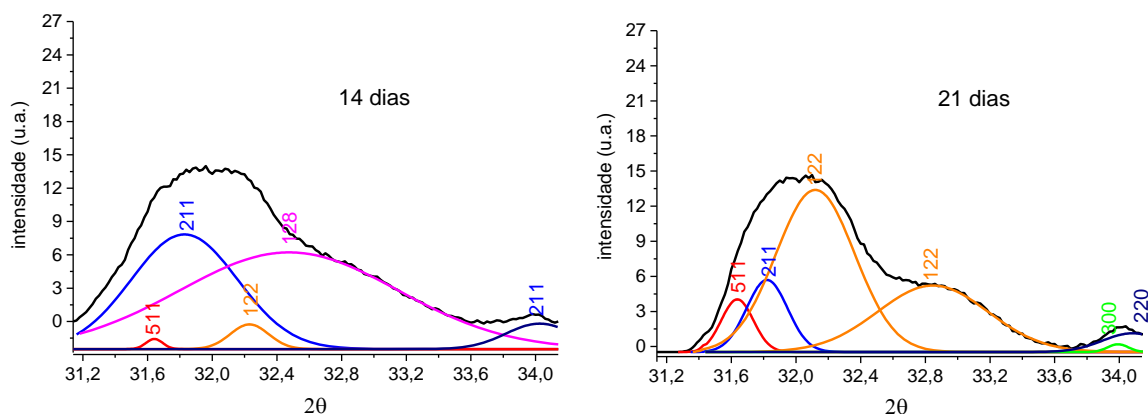
nanocompósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , tratados quimicamente e, após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

Bandas de combinação	Período de recobrimento biomimético (dias)	
	14	21
$\nu_1 + \delta_{1,2}$ (P-OH + O-P-O)	13,06	3,93
$\nu_{2,3} + \delta_{1,2}$ (P-O + O-P-O)	45,26	46,91
$\nu_1 + \nu_{2,3}$ (P-OH + P-O)	5,15	16,55
<b>Área parcial calculada (%)</b>	<b>63,47</b>	<b>67,39</b>

Devido à menor interferência das bandas de absorção da água na região entre 4000 a 4670  $\text{cm}^{-1}$ , o aumento da banda de combinação  $\nu_1 + \nu_{2,3}$  indica um aumento no modo vibracional do grupo OH estrutural do fosfato de cálcio <sup>(12)</sup>. Esse comportamento sugere, portanto, que o tratamento químico superficial pode favorecer a formação de fases de fosfatos de cálcio que contenham OH nas suas estruturas, como por exemplo, a hidroxiapatita (HA), sobre as superfícies do nanocompósito <sup>(12,13)</sup>.

A Figura 2 apresenta o comportamento dos difratogramas de DRX no intervalo de interesse dos fosfatos de cálcio formados sobre a superfície dos nanocompósitos para os períodos de 14 e 21 dias de incubação. A identificação e quantificação das fases de fosfatos de cálcio foram realizadas por análise de deconvolução usando função Gaussiana. Os deslocamentos das curvas características aos fosfatos de cálcio foram caracterizados segundo os Índices de Miller (hkl) do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS), mediante fichas 09-432, 73-1731, 09-348, 09-169, 25-1137 e 79-0423.

De maneira geral, em ambos os períodos de incubação, observa-se a formação de três diferentes fases de fosfato de cálcio sobre a superfície do nanocompósito: fosfato  $\alpha$ -tricálcico ( $\alpha$ -TCP) no plano (511), fosfato  $\beta$ -tricálcico ( $\beta$ -TCP) nos planos (128)/(220), HA nos planos (211)/(112)/(300).



**Figura 2.** Comportamento dos difratogramas de DRX no intervalo de interesse dos fosfatos de cálcio formados sobre a superfície dos nanocompósitos porosos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , tratados quimicamente, após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

A HA é uma apatita de caráter bioativo que favorece a troca entre íons de sua estrutura com o meio fisiológico, além de permitir a adsorção de moléculas de água, proteínas e colágeno à sua superfície, induzindo a regeneração tecidual <sup>(16)</sup>. Além disso, as fases  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP apresentam um caráter bioabsorvível, com indicativos de que quando sofrem hidrólise podem levar à formação de uma camada de apatita na superfície dos substratos quando submetidos a condições fisiológicas <sup>(17)</sup>.

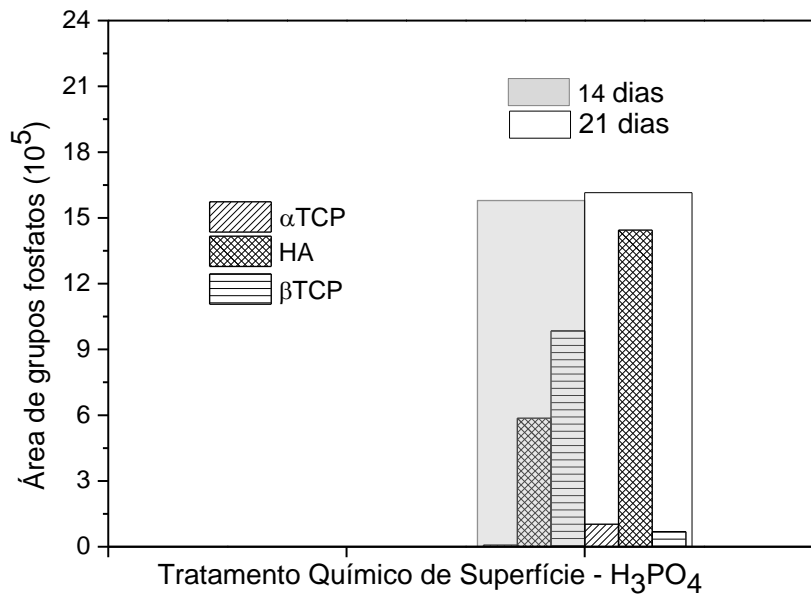
A Figura 3 apresenta as áreas dos fosfatos de cálcio sob os espectros de absorvância de NIR, no intervalo de 4000 a 4670  $\text{cm}^{-1}$ , e as porcentagens das fases dos fosfatos de cálcio formadas, calculadas por DRX, sobre a superfície dos nanocompósitos após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

Para o período de 14 dias, observa-se uma significativa formação da fase  $\beta$ -TCP (62,36%) na superfície dos nanocompósitos, enquanto que as fases  $\alpha$ -TCP e HA representam, respectivamente, 0,49% e 37,13% do total de fosfatos de cálcio formados. Após 21 dias de incubação, observa-se um aumento da formação da fase  $\alpha$ -TCP (6,34%) sobre a superfície do nanocompósito, de maneira análoga a formação da fase de HA (89,41%). Por outro lado, um decréscimo significativo da fase  $\beta$ -TCP foi observado sobre a superfície dos nanocompósitos (4,25%).

Nesse sentido, é possível estimar o tempo mínimo do recobrimento necessário para uma determinada condição desejada. Ou seja, quando se deseja uma condição de bioatividade predominante (rica em HA), o período de 21 dias de é indicado. Por outro lado, se a fase predominante apresente caráter bioabsorvível, como por exemplo, em aplicações para enxerto ósseo que demandem um período



menor de regeneração óssea, as fases de TCP são altamente desejáveis, sendo então, o período de 14 dias de incubação o mais indicado.



**Figura 3.** Área total e porcentagens de fases de fosfato de cálcio, obtidas por DRX, formadas na superfície dos nanocompósitos porosos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, tratados quimicamente, após 14 e 21 dias de recobrimento biomimético.

#### 4. CONCLUSÃO

O método de recobrimento biomimético apresentou-se eficiente para a formação de uma elevada área de fosfatos de cálcio na superfície dos nanocompósitos porosos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, quantificada em 63,47% para o período de 14 dias de incubação e em 67,39% para 21 dias. A camada de fosfatos constituía-se basicamente pelas fases de TCP e HA, sendo o período de 14 dias de favorecimento a formação da fase TCP (62,85%), enquanto que a fase HA (89,41%) foi predominante em 21 dias de incubação. Nesse sentido, o período de incubação tende a ser um fator predeterminante à formação de fosfatos de cálcio de interesse, segundo as condições de bioatividade desejadas.

#### Agradecimentos:

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido pela bolsa de doutorado.

## REFERÊNCIAS

- [1] WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Ed. Elsevier, 1987.
- [2] GUIMARÃES, F.A.T.; SILVA, K.L.; TROMBINI, V.; PIERRI, J.J.; RODRIGUES, J.A., TOMASI, R.; PALLONE, E.M.J.A. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 741-745, 2009.
- [3] PIERRE, J. J.; MAESTRELLI, S.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando a produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de alumina. **Cerâmica**, vol. 31, n. 317, p.08-12, 2005.
- [4] ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **Journal of materials science: Materials in medicine**, v. 1, p.233-238, 1990.
- [5] KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting “in vivo” bone Bioactivity. **Biomaterials**, v.27, p.2907-2915, 2006.
- [6] DHARA S., KAMBOJ R., K., PRADHAN M., BHARGAVA P. Shape forming of ceramics via gel casting of aqueous particulate slurries. **Bulletin of Materials Science**, v. 25, n.6, p. 565-568, 2002.
- [7] KUJALA, S.; RYHANEN, J.; DANILOV, A.; TUUKKANEN, J. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute. **Biomaterials**, vol. 24, n. 25. p. 4691-4697, 2003.
- [8] SOUZA, E.; ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo *gelcasting* sem controle atmosférico. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 151-156, 2009.
- [9] CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; OJAIMI, C. L.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E. M. J. A. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, p. 14669–14676, 2014.
- [10] AGUIAR, A. A.; USSUI V; RIBEIRO, C.; SCAPIN, M.; LAZAR, D. R.; LIMA, N. B. Characterization of the apatite formation on the surfaces of zirconia and alumina ceramics in body environments. **Materials Science Forum**, v. 591-93, p. 697-702, 2008.
- [11] BARRERE F., VAN BLITTERSWIJK C.A., GROOT K. and LAYROLLE P. Influence of Ionic Strength and Carbonate on the Ca-P Coating Formation from SBFx5 Solution. **Biomaterials** v, 23, n. 29, p.1921-1930, 2002.

- [12] ISHIKAWA, T.; WAKAMURA, M.; KONDO, S. Surface Characterization of Calcium Hydroxylapatite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Langmuir**, v. 5, n. 1, p.140-144, 1989.
- [13] KOLMAS, J.; MAREK, D.; KOLODZIEJSKI, W. Near-Infrared (NIR) Spectroscopy of Synthetic Hydroxyapatites and Human Dental Tissues. **Applied Spectroscopy**, v. 69, n. 8, p. 901-912, 2015.
- [14] STATHOPOULOU, E.T.; PSYCHARIS, V.; CHRYSOSIKOS, G.D.; GIONIS, D.; THEODOROU, G. Bone Diagenesis: New Data from Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, v. 266, n. 3-4, p.168-174, 2008.
- [15] XU, J.; BUTLER, I.S.; GILSON, D.F.R. FT-Raman and High-Pressure Infrared Spectroscopic Studies of Brushite and Monetite. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 55, n. 14, p. 2801-2809, 1999.
- [16] FENG-HUEI LIN, CHUN-JEN LIAO, KO-SHAO CHEN, JUI-SHENG SUN, CHUN-PIN LIN. Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water. **Biomaterials**, v. 22, p. 2981-2992, 2001.
- [17] BERTINETTI, L.; DROUET, C.; COMBES, C.; REY, C.; TAMPIERI, A.; COLUCCIA, S.; MARTRA, G. Surface Characteristics of Nanocrystalline Apatites-Effect of Mg Surface Enrichment on Morphology, Surface Hydration Species, and Cationic Environments. **Langmuir**, n.25, v.10, p.5647-5654, 2009.

## CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOPHATE LAYER FORMED ON THE SURFACE ALUMINA-ZIRCONIA POROUS NANOCOMPOSITE BY X-RAY DIFFRACTION AND NEAR INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUES

### ABSTRACT

*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> porous nanocomposites coated biomimetically have great potential for bone replacement. However, characterization of the calcium phosphate layer are still not approach in the literature. The objective this study was to characterize the calcium phosphate layer deposited by biomimetic method on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (5% vol.) porous nanocomposite. The porous bodies were obtained by gelcasting method, calcined (600°C/2h), sintered (1500°C/2h) and surface treated*

*with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Then, the nanocomposites were coated biomimetically for 14 and 21 days and characterized by XRD and NIR. The results indicated a high calcium phosphate area on the surface of the nanocomposite, which favored the formation TCP phase (62.85%) in 14 days and HA phase (89.41%) in 21 days of incubation. Therefore, the incubation period tends to be a predetermining factor in the formation of calcium phosphate interest in accordance with the desired bioactivity conditions.*

**Keywords:** *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, porosity, XRD, NIR.*

## **CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE FOSFATO DE CALCIO FORMADA EN LA SUPERFICIE DEL NANOCOMPOSITE POROSO ALÚMINA-CIRCONA UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO**

### **RESUMEN**

*Nanocomposite poroso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> biomimeticamente cubierta tienen un gran potencial para la sustitución de hueso. Sin embargo, la caracterización de la capa de fosfato de calcio son todavía no se aborda en la literatura. Así, el objetivo de este estudio fue caracterizar la capa de fosfato de calcio del depositada por el método biomimético en la superficie del nanocomposite poroso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (5% vol.). Los cuerpos porosos fueron obtenidos mediante el método gelcasting, calcinados (600°C/2h), sinterizados (1500°C/2h) y fueron tratados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En seguida los sustratos fueron incubados en solución del fluido corporal simulado (SBF) durante 14 y 21 días. Entonces, los sustratos fueron recubrieron biomimeticamente durante 14 y 21 días y se caracterizaron por XRD y NIR. Los resultados indicaron um área alta de fosfato de calcio en la superficie de la nanocomposite, que favoreció la formación de la fase TCP (62,85%) en 14 días y la fase HA (89,41%) en 21 días de incubación. Por lo tanto, el período de incubación tiende a ser un factor de predeterminar en la formación de fosfato de calcio de interés de acuerdo con las condiciones de bioactividad deseado.*

**Palabras clave:** *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, porosidad, difracción de rayos X, NIR.*