



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FOSFATOS DE CÁLCIO MODIFICADOS
ORGANICAMENTE COM MERCAPTOPROPIL-
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

ANE JOSANA DANTAS FERNANDES

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FOSFATOS DE CÁLCIO MODIFICADOS ORGANICAMENTE COM MERCAPTOPROPIL- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

ANE JOSANA DANTAS FERNANDES*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca

* Bolsista CAPES

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2007

F 363f Fernandes, Ane Josana Dantas.

Fosfatos de cálcio modificados organicamente com mercaptopropil-síntese, caracterização e aplicação./ Ane Josana Dantas Fernandes. –João Pessoa, 2007.

86p.

Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Dissertação (mestrado)-UFPB/CCEN

1. Fosfatos de cálcio. 2. Monetita. 3. Hidroxiapatita. 4. Mercaptopropil.

UFPB/BC

CDU:661.635.41(043)

**Fosfatos de Cálcio Modificados Organicamente
com Mercaptopropil – Síntese, Caracterização e
Aplicação.**

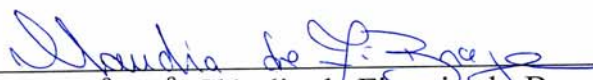
Aprovada pela banca examinadora:



Prof.^a Dr.^a Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
Examinador



Prof.^a Dr.^a Cláudia de Figueiredo Braga
Examinadora

“A vida não é um corredor reto e tranqüilo que nós percorremos livres e sem empecilhos, mas um labirinto de passagens, pelas quais nós devemos procurar nosso caminho, perdidos e confusos, de vez em quando presos em um beco sem saída.

Porém, se tivermos fé, uma porta sempre será aberta para nós, não talvez aquela sobre a qual nós mesmos nunca pensamos, mas aquela que definitivamente se revelará boa para nós.”

A . J . Cronin

Aos meus pais, **José Dantas** e **Girlene**, aos meus irmãos, **Ana Josane**, **Janair** e **Josely**, a minha cunhada **Edilma**, bem como a toda **família** e **amigos**, por todo amor e companheirismo, **Dedico.**

AGRADECIMENTOS

- ❖ A **Deus**, fonte única e suprema da sabedoria, agradeço pelo dom da vida e do amor e por me dar coragem para vencer mais esta etapa em minha vida;
- ❖ À professora **Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca**, pela dedicação e orientação, o meu muito obrigada;
- ❖ Aos demais professores do LCCQS, **Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki, Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, Dr. Severino Francisco de Oliveira e Dr. Ilauro de Souza Lima** e a todos os professores que ministraram as disciplinas do Mestrado, pelos conhecimentos transmitidos. A todos o meu agradecimento;
- ❖ Aos **funcionários Marcos Pequeno, Rogério, Lúcia e Itânio**, pelos serviços prestados;
- ❖ A todos os colegas e amigos do laboratório que fazem ou fizeram parte deste trabalho: **Albaneide, Ana Fernanda, Ana Paula, Oberto, Ulysses, Vaeudo, Michelle, Vera, Ramon, Hundemberg, Saloana, André, Edson, Márcia Maria, Victor Hugo, Josiane, Evandro, Handerson, Jackeline, Ricardo, Evelyne, Hariane, Verlúcia, Dariston** pela amizade e companheirismo;
- ❖ Em especial a **Oberto** pela experiência transmitida na área dos fosfatos e a **Hundemberg** pela ajuda na parte experimental;

- ❖ Ao laboratório de Termoquímica de Materiais (LATMAT) do IQ/UNICAMP, na pessoa do professor Dr. **Cláudio Airoidi** e professor Dr. **José Alencar Simone**;
- ❖ A **Kaline** e **Ricardo** do IQ/UNICAMP (LATMAT) pelo encaminhamento das amostras;
- ❖ À **CAPES** pelo apoio financeiro.

RESUMO

Título: Fosfatos de cálcio modificados organicamente com mercaptopropil- síntese, caracterização e aplicação

Autora: Ane Josana Dantas Fernandes

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser obtidos por reação de silanização, em que um organossilano é imobilizado na superfície hidroxilada de um suporte inorgânico, conferindo-lhe novas propriedades. Este trabalho teve por objetivo sintetizar fosfatos de cálcio a partir da variação da razão molar Ca/P de 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5 que foram denominados FOS0,5, FOS1,0, FOS1,3 e FOS1,5, respectivamente. Os sólidos foram modificados organicamente através de reação de silanização com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. Os fosfatos puros e modificados foram aplicados em adsorção de Cu^{2+} em solução aquosa e caracterizados por diversas técnicas, como difratometria de Raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar de C, H e S e espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ^{31}P . A caracterização dos materiais pelo DRX mostrou a formação da monetita deficiente em cálcio, para o FOS0,5, monetita para Ca/P=1,0 e presença das fases monetita e hidroxiapatita para as demais razões. Pelos dados de CHS, quanto aos teores de enxofre, a quantidade de grupos ancorados foram 1,13; 1,38; 1,06 e 0,71 mmol.g^{-1} nas superfícies FOS0,5SH1, FOS1,0SH1, FOS1,3SH1 e FOS1,5SH1, respectivamente. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram o surgimento de novas bandas em 2938 e 2853 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente. Esses dados sugerem a incorporação do agente sililante na estrutura inorgânica dos fosfatos tendo sido confirmados por RMN de ^{31}P . As reações de modificação não alteraram a cristalinidade dos sólidos obtidos. Os ensaios de adsorção apresentaram para os fosfatos puros uma retenção de 0,33 mmol.g^{-1} , para um tempo de equilíbrio cinético superior a 14 h. Enquanto que os fosfatos modificados a capacidade foi de 1,2; 0,7; 1,3 e 1,5 mmol.g^{-1} para FOS0,5SH2; FOS1,0SH2; FOS1,3SH2 e FOS1,5SH2, respectivamente.

Palavras chave: Monetita, hidroxiapatita, silanização, adsorção.

ABSTRACT

Title: Calcium phosphates organically modified with mercaptopropyl-synthesis, characterization and application

Author: Ane Josana Dantas Fernandes

Adviser: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Organic-inorganic hybrids can be obtained by a silanization reaction, in which an organosilane is immobilized on the hydroxylated surface of an inorganic support, conferring to it new properties. This work had the objective of synthesizing calcium phosphates from a variable Ca/P molar ratio, 0,5; 1,0; 1,3 and 1,5, which were denoted as FOS0,5; FOS1,0; FOS1,3 and FOS1,5, respectively. The solids were organically modified by means of the silanization reaction with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. The pure and modified phosphates were applied in the adsorption of Cu^{2+} in aqueous solutions and characterized by several techniques, such as X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (SEM), C,H and S elemental analysis and nuclear magnetic spectroscopy (^{31}P NMR). The materials characterization by means of XRD showed the formation of Ca-deficient monetite for FOS0,5; monetite for Ca/P=1,0 and monetite and hydroxyapatite for the remaining molar ratios. From the sulfur contents obtained by the C, H and S elemental analysis data, the amounts of the anchored groups were of 1,13; 1,38; 1,06 and 0,71 mmol.g^{-1} in the surfaces of the samples FOS0,5SH1, FOS1,0SH1, FOS1,3SH1, FOS1,5SH1, respectively. The infrared absorption spectra presented new bands at 2938 and 2853 cm^{-1} , ascribed to the asymmetric and symmetric stretching vibration modes of the C-H group, respectively. These data suggest the incorporation of the silylating agent to the inorganic phosphate structure, what was confirmed by the ^{31}P NMR spectra. The modification reactions don't alter the crystallinity of the solids. The adsorption tests showed for the unmodified phosphates a retention of 0,33 mmol.g^{-1} , for a kinetic equilibrium time over 14 hours. On the other hand, for the modified phosphates, the capacity was of about 1,2; 0,7; 1,3 e 1,5 mmol.g^{-1} for FOS0,5SH2; FOS1,0SH2; FOS1,3SH2 and FOS1,5SH2, respectively.

Key words: monetite, hydroxyapatite, silanization, adsorption.

SUMÁRIO

1.0 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - REVISÃO DA LITERATURA	03
1.1.1 - Ortofosfatos de cálcio.....	03
1.1.2 - Métodos de síntese dos fosfatos de cálcio.....	05
1.1.2.1 - Via Úmida	05
1.1.2.2 - Via Seca	06
1.1.2.3 - Hidrotérmico	06
1.1.2.4 - Processo sol-gel	06
1.1.3 - Fosfato dicálcio anidro ou Monetita.....	08
1.1.4 - Hidroxiapatita.....	11
1.1.5 - Aplicações dos ortofosfatos de cálcio	17
1.1.6 - Troca Iônica	18
1.1.6.1 - Troca iônica em fosfatos de cálcio	21
1.1.7 - Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	23
1.1.8 - Reação de silanização.....	24
1.1.9 - Agentes sililantes	27
1.1.10 - Conceitos de ácidos e bases duros e macios	28
1.1.11 - Interações cátion-centro básico e as isotermas de adsorção.....	30
1.1.12 - Aplicações dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	34
1.2 – OBJETIVOS.....	36
1.2.1 - Objetivo geral.....	36
1.2.2 - Objetivos específicos.....	36

2.0 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
2.1 - Reagentes	37
2.2 - Preparação e padronização de soluções.....	37
2.3 - Síntese dos fosfatos de cálcio puros	37
2.4 - Troca iônica nos fosfatos de cálcio puros.....	39
2.5 - Síntese dos fosfatos de cálcio organicamente modificados através de reação de silanização.....	40
2.6 - Ensaios de adsorção de cobre nos híbridos orgânico-inorgânicos ...	42
2.7 - Caracterizações.....	43
2.7.1 - Difractometria de Raios-X	43
2.7.2 - Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.....	44
2.7.3 - Termogravimetria.....	44
2.7.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
2.7.5 - Ressonância Magnética Nuclear.....	45
2.7.6 - Análise elementar.....	46
3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
3.1 - Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio.....	47
3.1.1 - Difração de Raios-X.....	47
3.1.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo ³¹ P no estado sólido.....	50
3.1.3 - Espectroscopia na região do Infravermelho.....	52
3.1.4 - Termogravimetria.....	53
3.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
3.2 - Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio organofuncionalizadas.....	59
3.2.1 - Difractometria de Raios-X.....	59

3.2.2 - Análise Elementar.....	62
3.2.3 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho....	64
3.2.4 - Termogravimetria.....	67
3.2.5 - Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P.....	70
3.3 - Troca iônica e adsorção de Cu ²⁺ nas matrizes dos fosfatos.....	71
3.3.1 - Ensaio adsorptivos.....	72
4.0 - CONCLUSÕES.....	78
5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Cadeias duplas de íons cálcio e íons fosfatos que formam a base da estrutura do DCPA.....	8
Figura 1.2. Diagrama de solubilidade para o sistema ternário $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C . (a) isotermas de solubilidade mostrando $\log [\text{Ca}]$ e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isotermas de solubilidade mostrando $\log[\text{P}]$ e pH das solução.....	10
Figura 1.3. Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita	14
Figura 1.4. Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c.....	15
Figura 1.5. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo hidroxilas: a) monodentada, b) bidentada e c) tridentada.....	25
Figura 1.6. Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel: (A) Rota heterogênea e (B) Rota homogênea.....	26
Figura 1.7. Apresentação de uma isoterma típica de adsorção (N_f em função de C_s) e a forma linearizada da curva ($C_s.N_f^{-1}$ em função de C_s), obtida pela equação modificada de Langmuir.....	32
Figura 1.8. Classificação das isotermas de Guilles.....	33
Figura 2.1 Sistema utilizado para a síntese dos fosfatos de cálcio puros.....	38
Figura 2.2. Representação esquemática do procedimento de síntese para obtenção dos fosfatos de cálcio puros.....	39

Figura 2.3. Relação entre absorvância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.....	40
Figura 2.4. Sistema utilizado para a síntese dos fosfatos de cálcio modificados.....	41
Figura 2.5. Esquema do procedimento de síntese para obtenção dos fosfatos de cálcio organicamente modificados.....	42
Figura 3.1. Difratoograma de Raios-X do FOS0,5.....	47
Figura 3.2. Difratoograma de Raios-X do FOS1,0.....	48
Figura 3.3. Difratoograma de Raios-X do FOS1,3.....	49
Figura 3.4. Difratoograma de Raios-X do FOS1,5.....	49
Figura 3.5. Espectro de RMN ³¹ P para (a) FOS0,5, (b) FOS1,0, (c) FOS1,3 e (d) FOS1,5.....	51
Figura 3.6. Espectros de IV para (a) FOS0,5, (b) FOS1,0, (c) FOS1,3 e (d) FOS1,5.....	52
Figura 3.7. Curva termogravimétrica do FOS0,5.....	54
Figura 3.8. Curva termogravimétrica e sua derivada do FOS1,0 (Monetita).....	54
Figura 3.9. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS0,5.....	56
Figura 3.10. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,0.....	57
Figura 3.11. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,3.....	58
Figura 3.12. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,5.....	59

Figura 3.13. Difratoograma de Raios-X para FOS _{0,5} (a) e FOS _{0,5} SH ₂ (b).....	60
Figura 3.14. Difratoograma de Raios-X para FOS _{1,0} (a) e FOS _{1,0} SH ₂ (b).....	60
Figura 3.15. Difratoograma de Raios-X para FOS _{1,3} (a) e FOS _{1,3} SH ₂ (b).....	61
Figura 3.16. Difratoograma de Raios-X para FOS _{1,5} (a) e FOS _{1,5} SH ₂ (b).....	61
Figura 3.17. Estrutura sugerida para a reação entre a superfície do fosfato e o agente sililante, para a razão C/S=4,0.....	64
Figura 3.18. Estrutura sugerida para a reação entre a superfície do fosfato e o agente sililante, para a razão C/S=5,0.....	64
Figura 3.19. Espectros na região do IV para (a) FOS _{0,5} e (b) FOS _{0,5} SH ₂	65
Figura 3.20. Espectros na região do IV para (a) FOS _{1,0} e (b) FOS _{1,0} SH ₂	65
Figura 3.21. Espectros na região do IV para (a) FOS _{1,3} e (b) FOS _{1,3} SH ₂	66
Figura 3.22. Espectros na região do IV para (a) FOS _{1,5} e (b) FOS _{1,5} SH ₂	66
Figura 3.23. Curvas termogravimétricas do FOS _{0,5} (a), FOS _{0,5} SH ₂ (b) e FOS _{0,5} SH ₁ (c).....	68

Figura 3.24. Curvas termogravimétricas do FOS1,0 (a), FOS1,0SH2 (b) e FOS1,0SH1 (c).....	69
Figura 3.25. Espectro RMN ³¹ P dos fosfatos modificados (a) FOS0,5SH2, (b) FOS1,0SH2, (c) FOS1,3SH2 e (d) FOS1,5SH2.....	71
Figura 3.26. Isoterma de tempo da monetita pura a 298 K e 1 atm.....	72
Figura 3.27. Isoterma de tempo para adsorção de Cu ²⁺ nas matrizes (a) FOS1,0SH2, (b) FOS0,5SH2, (c) FOS1,3SH2 e (d) FOS1,5SH2 a 298 K e 1 atm.....	73
Figura 3.28. Isotermas de concentração para adsorção de Cu ²⁺ para as matrizes (a) FOS1,0SH1, (b) FOS0,5SH1, (c) FOS1,3SH1 e (d) FOS1,5SH1 a 298 K e 1 atm.....	74
Figura 3.29. Isotermas de concentração para adsorção de Cu ²⁺ para as matrizes (a) FOS0,5SH2 e (b) FOS1,0SH2 a 298 K e 1 atm.....	75
Figura 3.30. Linearização da isoterma de concentração na adsorção de Cu ²⁺ em FOS1,0SH2 a 298 K e 1 atm.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Exemplos de ortofosfatos de cálcio.....	4
Tabela 1.2. Dados termodinâmicos e constante de solubilidade padrões a 298,15K.....	9
Tabela 1.3. Capacidade de troca iônica (mmol g^{-1}) de alguns materiais derivados dos fosfatos de cálcio.....	23
Tabela 1.4. Força de interação existente entre metal e ligante, de acordo com o conceito de ácidos e bases moles e duras.....	28
Tabela 1.5. Classificação de ácidos e bases moles, intermediários e duros conforme Pearson.....	29
Tabela 3.1. Dados das distâncias interlamelares obtidas pela fórmula de Bragg para os fosfatos de cálcio.....	50
Tabela 3.2. Dados das análises das curvas termogravimétricas dos fosfatos de cálcio puros.....	55
Tabela 3.3. Dados das distâncias interlamelares obtidas pela fórmula de Bragg para o FOS1,0 e FOS1,0SH2.....	62
Tabela 3.4. Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) e relação molar C/S experimental e teórica dos fosfatos silanizados com $5,0 \text{ cm}^3$ de mercapto.....	63

Tabela 3.5. Análise elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) e relação molar C/S experimental e teórica dos fosfatos silanizados com 10,0 cm ³ de mercapto.....	63
Tabela 3.6. Dados das análises das curvas termogravimétricas dos fosfatos de cálcio silanizados.....	70
Tabela 3.7. Espécies de Cu ²⁺ em diferentes valores de pH de acordo com a variação da concentração das soluções aquosas de nitrato de cobre (II) a 298K.....	77

Capítulo I

Introdução

1.0 - INTRODUÇÃO

A crescente exigência da sociedade e, em especial dos órgãos responsáveis pela proteção ao meio ambiente, vem sendo pela busca de novos materiais adsorventes úteis no tratamento de resíduos domésticos, industriais, laboratoriais ou agrícolas contaminados com metais pesados. Estes constituem fonte poluente da água potável e manancial, sendo prejudiciais aos organismos aquáticos, e demais seres da cadeia alimentar. Ao ser humano, estes podem oferecer alta toxicidade, quando presentes em concentrações inadequadas ^[1,2]. Estes materiais adsorventes têm por objetivo controlar a geodisponibilidade, a mobilidade e, por conseqüência, o destino e a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos ^[3].

O carvão ativado foi um dos primeiros materiais utilizados na adsorção, mostrando-se muito eficiente para a remoção de metais dos efluentes. No entanto, apresenta um alto custo, por requerer agentes complexantes que melhoram a sua atuação como material adsorvente de metais pesados ^[2]. Assim, nas últimas décadas, tem-se voltado a atenção para materiais alternativos de baixo custo que podem ser de fontes naturais ou sintéticas, como a quitosana, zeólitos, argilas, fosfatos, certos produtos de descarte industrial como cinza, carvão e óxidos, cascas de cítricos, como a casca de laranja, etc ^[2].

A vantagem de se utilizar compostos sintéticos, a exemplo dos fosfatos em relação aos compostos naturais, é a obtenção de um material com composição química definida, com ausência de impurezas. Também, há possibilidade de sintetizar materiais cristalinos ou desordenados, direcionando-os para aplicações mais específicas como a catálise, por exemplo ^[4].

Os compostos orgânicos poliméricos como a celulose, poliéster, quitosana, uretana, dextrana, agarose e os polímeros inorgânicos como sílica, argilominerais, fosfatos e uma variedade de óxidos inorgânicos ^[5,6] dispõem em suas superfícies de grupos ativos hidroxilados (-OH). Os

centros ácidos desses grupos são sensíveis à adsorção na superfície do material através de duas maneiras: pela troca iônica de uma espécie (E) com carga ligada à superfície, por outra (L^+) dispersa em uma solução ou pela neutralização do centro ácido da superfície por uma base ^[2]. Através deste último mecanismo, existe a possibilidade de modificação química do material, alterando as suas propriedades como na preparação de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos que reúnem em si a estabilidade química da matriz inorgânica com as propriedades químicas da molécula orgânica imobilizada no suporte ^[2,6-8].

A reação de silanização é um dos métodos utilizados para obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos e consiste no deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo hidroxila, por um grupo organossilil ^[9,10]. O agente sililante é representado genericamente por $Y_3-Si-R-X$, em que X representa o grupo funcional reativo da molécula orgânica, R o espaçamento da cadeia, normalmente $(CH_2)_3$, entre o átomo de silício e o grupo terminal X. O grupo Y pode ser o cloro (Cl) ou o alcóxido (OR). Este silano organofuncional age como um intermediário capaz de promover a ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico à superfície mineral ^[7].

Dentre as possíveis aplicações das novas superfícies contendo moléculas quimicamente imobilizadas, pode-se destacar a sua utilização em catálise heterogênea, biotecnologia, eletroquímica, como fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência, e a capacidade de adsorção e pré-concentração de cátions em soluções aquosas e não-aquosas, no uso de ancoramento de herbicidas para retirar cátions de solução ou mesmo de pesticida de solução ^[2,6].

Dessa forma, neste trabalho objetiva-se aplicar os fosfatos de cálcio na forma pura e organofuncionalizados com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano na adsorção de metais pesados em solução, como o Cu^{2+} .

1.1 - Revisão da Literatura

1.1.1 - Ortofosfatos de cálcio

As apatitas e os fosfatos de cálcio vêm despertando grande interesse entre biólogos, mineralogistas e químicos inorgânicos e industriais por muitos anos, pois as apatitas constituem o principal componente mineral dos ossos e dentes ^[11]. A hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ compõe cerca de 23 % em massa dos ossos e 90% do esmalte dental ^[12]. É considerada a apatita mais cristalina produzida por organismos vivos, apesar de possuir baixo grau de cristalinidade, devido à troca de íons OH^- por íons F^- ou Cl^- , resultando em fluorapatita e cloroapatita. Poderá ocorrer também a troca de Ca^{2+} por outros íons divalentes com diâmetro maior que 0,97 Å e a troca de fosfato por carbonatos e sulfatos ^[13]. Muitos fosfatos de cálcio são encontrados em processos de mineralização e em calcificações patológicas ^[11,13].

Devido à grande similaridade química e biocompatibilidade destes materiais com a fase mineral de ossos e dentes, os fosfatos de cálcio vêm sendo utilizados como biomateriais para substituição óssea, enxerto ou recobrimento de próteses metálicas ^[13,14]. Além desta importante aplicação, os fosfatos de cálcio também fornecem o suprimento de fosfatos que são extensamente utilizados na produção de fertilizantes ^[15], colunas cromatográficas, indústria de alimentos e na indústria farmacêutica, em cremes dentais, etc ^[16].

Na Tabela 1.1 são apresentados alguns tipos de ortofosfatos de cálcio ^[17].

Tabela 1.1- Exemplos de ortofosfatos de cálcio

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

Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico H_3PO_4 , e podem formar compostos que contêm os íons H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . Entretanto, apenas os íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} estão presentes na fase mineral de ossos e dentes e em várias calcificações patológicas. Alguns fosfatos de cálcio são hidratados e contêm íons OH^- [11].

Os pirofosfatos e polifosfatos que contêm ligações P-O-P e os compostos contendo os íons H_2PO_4^- são de menor importância biológica que os ortofosfatos, apesar dos pirofosfatos de cálcio ocorrerem em algumas calcificações patológicas. Os pirofosfatos também são responsáveis por inibirem a nucleação e o crescimento dos cristais de fosfato de cálcio em sistemas aquosos ^[11]. Quanto à solubilidade, a maioria dos fosfatos de cálcio é pobremente solúvel em água, alguns são insolúveis, mas todos se dissolvem em ácidos. São todos sólidos brancos, a não ser que sejam dopados com íons cromóforos ^[11].

1.1.2 - Métodos de síntese dos fosfatos de cálcio

Os fosfatos de cálcio com razão molar Ca/P variando de 0,5 a 2,0^[13], podem ser sintetizados por diversos métodos:

1.1.2.1 - Via Úmida

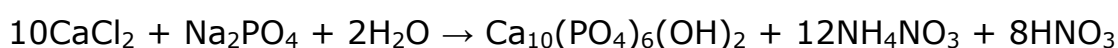
Os processos por via úmida envolvem a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a exceder o produto de solubilidade de alguma das espécies químicas resultando em um precipitado que é separado da solução por filtração. Geralmente, utilizam-se cloretos, nitratos ou carbonatos, como sais de cálcio e sais de fosfatos ou ácido fosfórico. Este precipitado pode ser o pó cerâmico desejado ou um intermediário que, após receber tratamento térmico, será convertido ao produto esperado^[13].

Como exemplos de reações utilizando este método, podemos citar^[18]:

❖ Reação ácido-base:



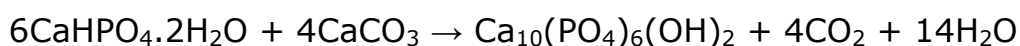
❖ Reação entre sais de fosfato e cálcio:



O método de síntese por via úmida é simples, apresentando bom rendimento, baixo custo e utiliza temperatura relativamente baixa, obtendo-se partículas pequenas, menores que 10 µm e cristalinidade similar aos tecidos naturais ^[19]. Entretanto, a cristalinidade do material obtido não é elevada, a velocidade do processo de formação do fosfato é lenta ^[19,20] e geralmente resulta em partículas aglomeradas devido à tensão superficial da água. Estes aglomerados são responsáveis pelos defeitos estruturais e de empacotamento que ocorrem nos corpos cerâmicos ^[13].

1.1.2.2 - Via Seca

Através deste método, obtém-se um pó de alta cristalinidade em um curto intervalo de tempo, pela mistura dos reagentes a temperaturas superiores a 900° C. A desvantagem é o elevado custo de energia por utilizar altas temperaturas ^[21]. Uma aplicação deste método é a obtenção da hidroxiapatita estequiométrica:



1.1.2.3 - Hidrotérmico

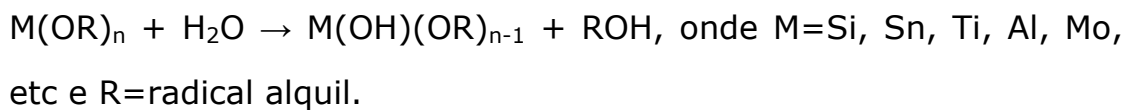
Método semelhante ao método via úmida que utiliza pressão e temperatura relativamente elevadas, obtendo-se materiais com certa porosidade, de tamanho nanométrico ou milimétrico ^[18].

1.1.2.4 - Processo sol-gel

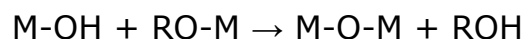
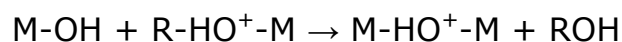
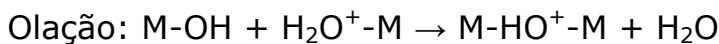
O processo sol-gel é baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares, tais como os alcoxissilanos metálicos $\text{M}(\text{OR})_n$, levando à formação de oxo-polímeros metálicos, que são híbridos orgânico-inorgânicos ^[4,22]. Este processo permite a inserção de moléculas orgânicas nos interstícios de uma rede polimérica inorgânica ^[23,24]. O sol é

constituído por uma suspensão de partículas em um líquido coloidal, com dimensões entre 1 e 100 nm, e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou por partículas poliméricas, formando um produto sólido após as etapas de envelhecimento e secagem ^[1]. As reações químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em derivados alcóxidos, são ^[4,25]:

1- Hidrólise do precursor



2- A etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por olação e oxolação:



A metodologia de síntese é relativamente complexa, envolvendo diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração dos reagentes, entre outras, que determinam as características finais dos materiais, incluindo a percentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto formado ^[25]. A reação química ocorre a baixas temperaturas e quanto ao catalisador, se a hidrólise for catalisada por base, a reação se processa através de uma substituição nucleofílica e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação resultando em cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, ocorrerá uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo ^[25]. Este método apresenta algumas vantagens inerentes sobre

outras técnicas, como o controle da estrutura, da porosidade com formação de materiais meso e microporosos, além da composição homogênea, pureza e habilidade para preparação de materiais modulados com partículas esféricas, fibras ou filmes finos [4].

Dentre os vários fosfatos existentes, serão detalhados neste trabalho a monetita e a hidroxiapatita, pois foram os fosfatos de cálcio obtidos experimentalmente.

1.1.3 - Fosfato dicálcio anidro ou monetita

a) Estrutura cristalina e propriedades

O fosfato dicálcio anidro, monetita, fosfato dicálcio, hidrogenofosfato de cálcio ou DCPA, de fórmula CaHPO_4 , formado à temperatura ambiente é triclinico, com grupo espacial P1 e parâmetros de rede $a=6,910 \text{ \AA}$, $b=6,627 \text{ \AA}$ e $c=6,998 \text{ \AA}$, $\alpha=96,34^\circ$; $\beta=103,82^\circ$ e $\gamma=88,33^\circ$. Existem quatro unidades de fórmula por cela unitária de DCPA. As cadeias duplas de $\text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4 \cdot \text{CaPO}_4$ estendendo ao longo do eixo a são mantidas juntas na direção do eixo b por ligação Ca-O, formando camadas distorcidas de átomos aproximadamente no plano (001). O centro de simetria produz outra camada abaixo dessa na direção do eixo c . Assim, a estrutura consiste de uma rede tridimensional de tetraedros de fosfato mantidos juntos pelos íons cálcio nos interstícios [11,26]. A estrutura cristalina da monetita está apresentada na Figura 1.1.

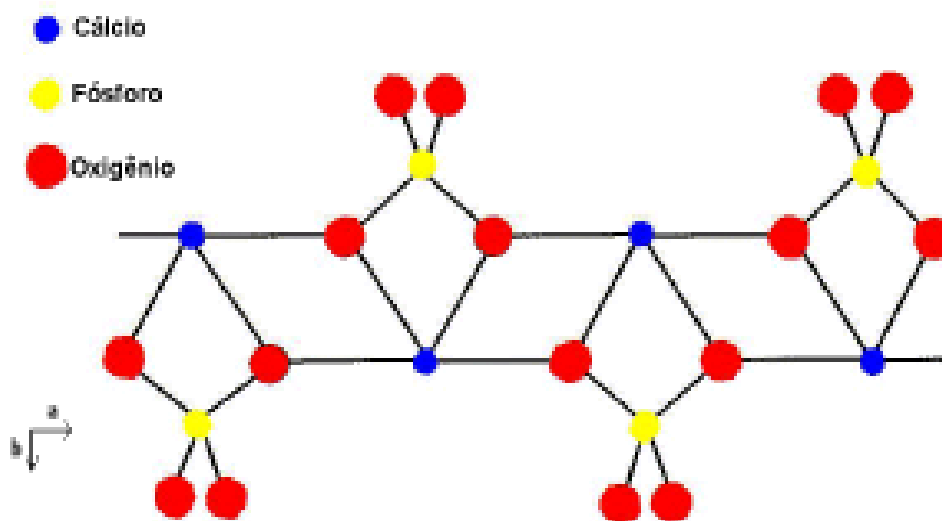


Figura 1.1. Cadeias duplas de íons cálcio e íons fosfatos que formam a base da estrutura do DCPA.

Pelo refinamento da estrutura baseada em difração de Raios-X de nêutron, é mostrado como a monetita pode sofrer uma transição de fase de ordem/desordem reversível que só envolve átomos de hidrogênio, na faixa de temperatura entre 270-290 K, dependendo da presença de impurezas. As fases de baixa e alta temperatura consistem no grupo espacial P_1 e $P\bar{1}$, respectivamente. À temperatura ambiente, a monetita apresenta principalmente o grupo $P\bar{1}$, com um próton H_a no centro da estrutura ligado a um hidrogênio assimétrico e outros dois prótons H_c apresentam-se desordenados no centro com posições simetricamente relacionadas. O segundo átomo de hidrogênio, o H_b da estrutura está em uma ligação de hidrogênio habitual ^[11,26]. Algumas propriedades da monetita são citadas a seguir:

a) Propriedades termodinâmicas

As entalpias padrões ($\Delta_f H^0$), energias livres de formação ($\Delta_f G^0$), entropias (S^0), calor específico (C_p) e as constantes de solubilidade calculadas (K_s) para a monetita a 25° C são dadas na Tabela 1.2 a seguir:

Tabela 1.2. Dados termodinâmicos e constante de solubilidade padrões a 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	K_s
CaHPO ₄	-1814,39	-1681,18	111,39	110,04	1,83.10 ⁻²

b) Solubilidade

A solubilidade é uma das mais importantes propriedades dos compostos de fosfato de cálcio. Ela determina a direção de todas as reações químicas que ocorrem à temperatura ambiente. O parâmetro mais importante para a descrição das propriedades de solubilidade de um sal de fosfato de cálcio é a constante do produto de solubilidade termodinâmico, K_{ps} . Para a monetita é expressa como $K_{ps}=[Ca][HPO_4]$ ^[11].

A isoterma de solubilidade de um sal de fosfato de cálcio pode ser calculada com base no conhecimento da constante do produto de solubilidade, nas constantes de dissociação do ácido fosfórico e do hidróxido de cálcio, nas constantes de estabilidade dos pares iônicos e num modelo apropriado para calcular os coeficientes de atividade das espécies envolvidas. Abaixo são mostradas duas isotermas. A Figura 1.2a apresenta isotermas calculadas a 37° C de sete sais de fosfato de cálcio: fosfato de dicálcio dihidratado (DCPD), fosfato dicálcio anidro (DCPA), fosfato octacálcio (OCP), α -fosfato tricálcio (α -TCP), β -fosfato tricálcio (β -TCP) e hidroxiapatita (OHAp) na forma de logaritmo da concentração total de cálcio, $\log[Ca]$, da solução saturada em função do pH. Já a Figura 1.2b mostra as isotermas dos mesmos compostos na forma da concentração total de fósforo, $\log[P]$, da solução saturada em função do pH ^[11].

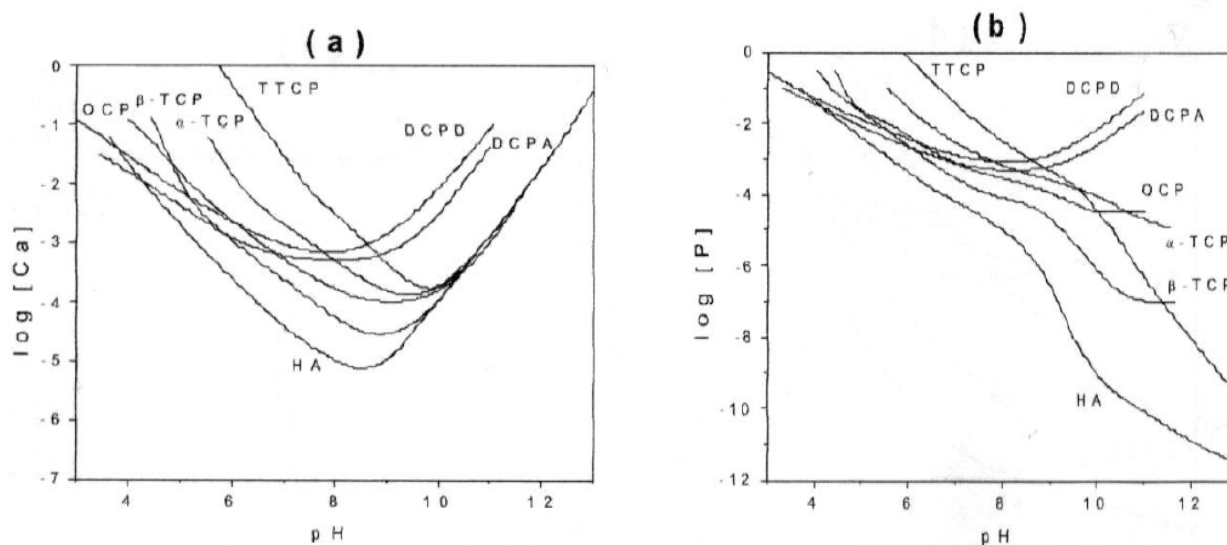


Figura 1.2. Diagrama de solubilidade para o sistema ternário $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C . (a) isothermas de solubilidade mostrando $\log[\text{Ca}]$ e pH das soluções em equilíbrio com vários sais; (b) isothermas de solubilidade mostrando $\log[\text{P}]$ e pH das soluções.

As isothermas em ambas as Figuras têm inclinação negativa nas regiões neutras e ácidas, ou seja, pH abaixo de sete, do diagrama de fase. Isto reflete o fato de que todos os compostos são mais solúveis conforme o pH diminui. A inclinação da isoterma é uma indicação do quão rapidamente a solubilidade dos sais aumenta com a diminuição do pH ^[11].

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 e possivelmente no osso. A monetita é pouco aplicada biologicamente, 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 ^[11].

1.1.4 - Hidroxiapatita

a) Origem e propriedades

A hidroxiapatita, de fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ^[14,27,28], também conhecida por monohidroxiortofosfato de pentacálcio, OHAp, HAP ou HAp ^[11], é o principal constituinte mineral dos ossos e dentes ^[29]. Na natureza, a hidroxiapatita é um mineral muito raro, estando presente em rochas ígneas e metamórficas e em solos calcáreos. A fluorapatita FAp e a cloroapatita ClAp, são mais abundantes que a hidroxiapatita ^[11].

Apesar da apatita que compõe o esmalte dental ser o composto mais cristalino produzido por organismos vivos, mesmo assim ela apresenta um baixo grau de cristalinidade. A fase mineral dos ossos tem a função de além de conceder estabilidade estrutural ao esqueleto, funcionar como uma região de estoque de íons cálcio, fosfato, sódio, carbonato, dentre outros, para fornecê-los aos fluidos biológicos, mantendo-os em níveis necessários e também atuar como um depósito desintoxicante que armazena íons indesejáveis, como chumbo, estrôncio, mercúrio, etc ^[13]. A fórmula geral da apatita é $(\text{Ca},\text{X})_{10}(\text{PO}_4,\text{Y})_6(\text{OH},\text{Z})_2$ em que $\text{X}=\text{Mg}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Y}=\text{HPO}_4^{2-}$ ou CO_3^{2-} e $\text{Z}=\text{Cl}^-$ ou F^- ^[18].

As hidroxiapatitas sintéticas apresentam uma grande similaridade química com a fase mineral dos ossos, o que as tornam um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra, o que caracteriza a propriedade da osteocondutividade, estabelecendo ligações de natureza química entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo, que é a bioatividade. Devido a estas propriedades, as principais aplicações das hidroxiapatitas como biomateriais são o reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, recobrimento de implantes metálicos, regeneração guiada de tecidos ósseos, enxerto ósseo, etc ^[18].

Além da aplicação como biomaterial, a hidroxiapatita pode ser utilizada como adsorvente para cromatografia para separação de proteínas e enzimas [29], como um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos [30], como catalisador para desidrogenação e desidratação de álcoois [31], 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 [2].

A química da OHAp é mais complexa que a da FAp e ClAp, pois quando obtida pelo método da precipitação em solução, pode obter-se produtos com razão molar Ca/P variando de 1,5 a 1,66 [11]. Para a OHAp estequiométrica, a razão Ca/P é de 1,67.

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 usam técnicas tradicionais de co-precipitação, em solução aquosa, hidrólise e envelhecimento de precursores. Essa metodologia, geralmente, produz materiais não-estequiométricos, também conhecidos como hidroxiapatita deficiente em cálcio (razão molar $Ca/P \neq 1,67$ com fórmula química $Ca_{10+x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}nH_2O$, em que $0 < x < 1$ e $n = 0-2,5$). Essas hidroxiapatitas apresentam cristalinidade baixa e áreas específicas mais elevadas [11].

b) Estrutura cristalina

A hidroxiapatita cristaliza-se no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ e parâmetros de rede $a=b=9,432 \text{ \AA}$, $c=6,881 \text{ \AA}$ e $Z=1[2]$ [26,29]. A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém dez íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_I) e seis no

sítio II (Ca_{II}). Os íons cálcio localizados no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão arranjados em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a seis átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4^{3-} e também a três outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contêm impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza [26].

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 1.4). 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 à esta direção [26].

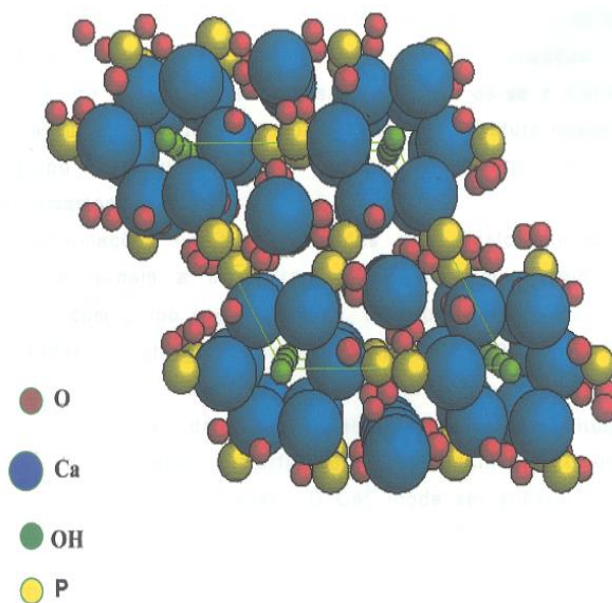


Figura 1.3. Estrutura da célula unitária da hidroxiapatita^[11].

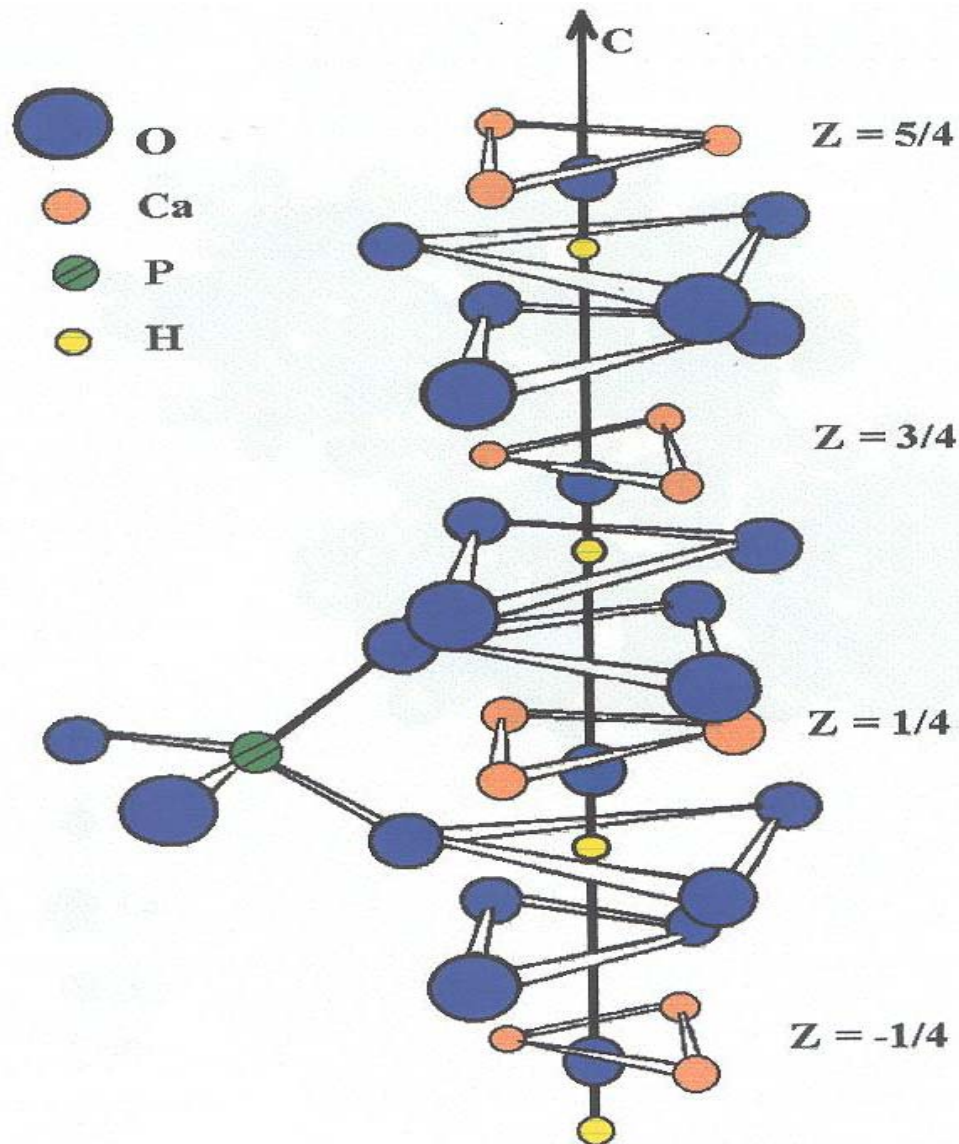


Figura 1.4. Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c ^[11].

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 \AA , 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 $3,5 \text{ \AA}$, 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 monoclínica. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50 % das posições estatisticamente possíveis [26].

Deformações na rede causadas pelo deslocamento das hidroxilas tornam a estrutura monoclínica, um arranjo mais fechado (grupo espacial $P2_1 \square b$) com parâmetros de rede $a = 9,4214(8) \text{ \AA}$, $b = 2 a$, $c = 6,8814(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [11,26]. Possui duas unidades ou mais por célula unitária, comparada à célula unitária da estrutura hexagonal. Os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} ocupam posições similares à da estrutura hexagonal, porém os íons OH^- estão localizados em duas diferentes colunas [26].

As hidroxiapatitas podem sofrer substituições isomorfas (iso ou heteroiônica), que pode ser definido como uma substituição de um íon por outro em uma rede cristalina, mantendo a estrutura básica original [32]. O íon de cálcio pode ser substituído parcialmente por cátions monovalentes (Na^+ , K^+), divalentes (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) ou trivalentes (Y^{3+}) [33]. Entre as substituições aniônicas, são substituições significantes as de OH^- por CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , e PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} e VO_4^{3-} [13]. Algumas substituições ocorrem simultaneamente com outras 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 [33]. Por outro lado, os sítios do cátion podem aceitar vacâncias, até um máximo de dois sítios além dos dez existentes nas apatitas estequiométricas [33].

As propriedades da HAp afetadas através de substituintes são: parâmetros de rede (dimensões dos eixos a e c), tamanho e forma do cristal, tensão cristalina, cristalinidade, propriedades espectrais de absorção no infravermelho e estabilidade térmica [34].

O efeito dos substituintes nos parâmetros de rede de HAp depende do tamanho iônico e da quantidade do substituinte. Normalmente, se este é maior que o íon substituído (por exemplo, Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} ou Cl^- nos sítios de OH^-), ocorre o aumento de um ou ambos os parâmetros

de rede ^[34]. Em alguns casos de substituição, *a* e *c* são simultaneamente afetados, na mesma direção ou em direções opostas.

Do ponto de vista biológico, o flúor é uma das impurezas mais importantes da hidroxiapatita presente nos tecidos calcificados. O flúor pode ser incorporado à Hap por substituição dos 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. 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. 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 ^[26].

1.1.5 - Aplicações dos ortofosfatos de cálcio

As principais aplicações dos fosfatos de cálcio estão na área médico-odontológica, onde estes são utilizados como biomateriais, pois apresentam a característica de serem biocompatíveis não induzindo nenhuma resposta inflamatória do organismo a este tipo de material. Podem ser utilizados em: 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 ^[35-39].

As biocerâmicas de fosfato de cálcio vêm sendo usadas na liberação controlada de fármacos através da administração via oral do medicamento

associado ao polímero do fosfato, ou da associação do fármaco com o biomaterial, onde este além de substituir ou reparar algum defeito ósseo terá o medicamento sendo liberado no local onde o implante foi realizado. Atualmente, apenas estudos *in vitro* foram realizados, utilizando-se alguns fármacos das classes de hormônios de crescimento, antibióticos, antiinflamatórios e quimioterápicos. No tratamento de tumores ósseos, a introdução de fármacos de ação anticancerígena em blocos de hidroxiapatita porosa é atrativa, pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente [40,41].

Na linha de controle ambiental, os fosfatos de cálcio vêm sendo estudados como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial [31].

O fosfato de cálcio é um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas [42,43]. Ainda na área ambiental, apresentam uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais [44]. Esta aplicação tem sido objeto de inúmeras investigações devido ao alto grau de toxidez proveniente desses metais, em especial o cobre, aliado ao fato de que estes materiais representam um baixo custo que pode ser usado nesse tipo de controle.

1.1.6 - Troca Iônica

Um considerável número de compostos inorgânicos de características cristalinas tais como grafita, argilas, fosfatos, arsenatos, oxicloretos e sulfetos metálicos, óxidos de metais de transição, etc, desperta elevado interesse em virtude das inerentes propriedades químicas, destacando-se dentre elas, os comportamentos relacionados às trocas iônicas e ao processo de intercalação [45].

A aplicação de materiais no processo de troca iônica surgiu com o uso de produtos naturais como argilas, zeólitos e ácidos 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. 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 [45].

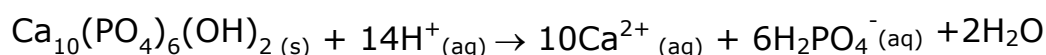
Conforme Legeros e Legeros [45], cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados à estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede *a* e *c* e num maior volume da célula unitária. A substituição do cálcio 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 (V_c).

Dois mecanismos gerais foram propostos [46] para explicar a habilidade de certos fosfatos de cálcio, particularmente com áreas de superfície relativamente altas, atuarem como trocadores de íons metálicos:

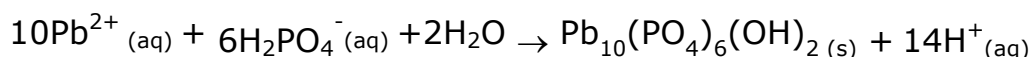
- (1) adsorção de íons na superfície do material, seguida por sua difusão no sólido, e a liberação de cátions originais;
- (2) dissolução do material numa solução aquosa contendo os íons doadores, seguindo-se de precipitação ou co-precipitação.

Lower et al. [47] sugeriram os mecanismos de dissolução e precipitação para a imobilização de Pb^{2+} aquoso em HAp através das seguintes reações:

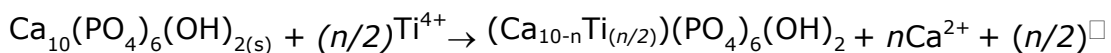
- (1) processo de dissolução:



- (2) processo de precipitação:

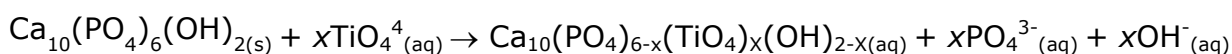


Ribeiro et al. ^[48], propuseram o processo de difusão do sólido, e a liberação de íons Ca^{2+} para solução incubadora, na adsorção de íons Ti^{4+} na Hap. Neste caso, a substituição de Ca^{2+} por Ti^{4+} na rede de OHAp aconteceria de acordo com a reação:



onde \square representa uma vacância.

Além do Ca^{2+} , o ânion fosfato também pode ser substituído na rede da OHAp. Gibson et al. ^[46] preparam uma OHAp substituída com silicone através de um método simples de precipitação aquosa. Esses estudos baseavam-se no fato de 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 ^[49]. Quando os substituintes estão presentes simultaneamente, eles podem ter aditivos, sinergia ou efeitos opostos às propriedades cristalinas das apatitas ^[50].

1.1.6.1-Troca iônica em fosfatos de cálcio

Xu et al.^[51] 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 et al.^[52] 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 mmol g⁻¹ para Pb²⁺; 1,317 mmol g⁻¹ para Cd²⁺ e 2,187 mmol g⁻¹ para Zn²⁺, onde estes valores aumentaram significativamente com a mudança no pH do meio.

Padilha et al.^[53] 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 ^[50] utilizou rochas fosfatadas brasileiras na imobilização de Pb (II), Cu (II) e Cd (II) de soluções aquosas, constatando que estes metais são principalmente imobilizados pela fluoroapatita, mas outros minerais tais como carbonatos de cálcio contribuem para a reação. No caso do chumbo, dois mecanismos são propostos: a dissolução da Ca₁₀(PO₄)₆F₂ seguida pela precipitação de (Ca, Pb)₁₀(PO₄, CO₃)₆(OH, F, Cl)_{2,56.1,5H₂O} e a dissolução de CaCO₃ com formação de PbCO₃. Este segundo mecanismo aumenta a eficiência do processo de remoção, mas contribui para tornar o chumbo com biodisponibilidade superior devido ao carbonato de chumbo ser mais solúvel que a fluoropiromorfita (Pb₁₀(PO₄)₆F₂). Foram testadas várias amostras de rochas fosfatadas, cujos resultados descritos na Tabela 1.3, 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 et al.^[53] 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 et al.^[54] testaram a remoção de chumbo em soluções ácidas de HNO₃ com pH = 3,0 e 4,0 e HCl com pH = 3,0 sendo que o melhor resultado em de ácido nítrico em pH = 3,0, próximo ao observado em ácido clorídrico. Na Tabela 1.3, encontram-se os dados de capacidade de troca iônica de alguns fosfatos descritos na literatura.

Tabela 1.3. Capacidade de troca iônica (mmol g⁻¹) de alguns materiais derivados dos fosfatos de cálcio.

Material	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Al ³⁺
Hidroxiapatita Comercial									0,592	0,568		
Hidroxiapatita Natural									1,317	2,187	0,729	
Apatitas Sintéticas					0,171	0,190			0,119	0,180	0,107	0,586
Rochas Fosfatadas						0,991			0,113		0,444	
Hidroxiapatita Sintética						1,227			0,356		0,483	
Carboapatita Sintética									0,930	0,673	1,890	
Hidroxiapatita Sintética	0,330	0,192										
Hidroxiapatita Sintética									0,146			
Hidroxiapatita Sintética			0,039	0,060				0,013	0,274	0,317		
Hidroxiapatita Sintética					0,368	0,590	0,300				1,120	
Hidroxiapatita											4,750	

1.1.7 - Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de compostos orgânicos e inorgânicos que normalmente apresentam propriedades complementares. Estas propriedades não são encontradas em uma única substância, como a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos e a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, diferindo-os dos compósitos que são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinadas em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5 %) [25].

A obtenção dos híbridos orgânico-inorgânicos envolve basicamente três rotas de síntese. O processo sol-gel e as reações de intercalação e de silanização. O *processo sol-gel* baseia-se na polimerização de precursores moleculares, tais como alcoxissilanos metálicos $M(OR)_n$, formando oxopolímeros metálicos após reações de hidrólise e condensação desses alcoxissilanos, permitindo a inserção de moléculas orgânicas em uma rede polimérica inorgânica [4]. A *reação de intercalação* que se refere à inserção reversível de espécies orgânicas denominadas de espécies convidadas para o interior dos espaços interlamelares das matrizes inorgânicas, também conhecidas como hospedeiras, onde podemos destacar os argilominerais e os fosfatos lamelares. As moléculas orgânicas intercaladas podem ser aminas alifáticas ou aromáticas, organocátions, metaloporfirinas, complexos ou polímeros [4,19]. E a *reação de silanização*, em que a organofuncionalização se dá pela imobilização do agente sililante na superfície da matriz inorgânica [6].

Neste trabalho, será dado maior enfoque à reação de silanização, que foi o método utilizado para a obtenção experimental dos híbridos de fosfato de cálcio silanizados.

1.1.8 - Reação de silanização

A organofuncionalização consiste na ligação química do tipo covalente de um organossilano à superfície de um substrato inorgânico [10]. A versatilidade do uso dos materiais manifesta-se desde que as superfícies possuam grupos ativos (-OH), os quais possibilitam modificações químicas, alterando as suas propriedades e obtendo-se novos híbridos orgânico-inorgânicos. Estes suportes podem ser superfícies poliméricas inorgânicas como sílica, zeólita, vidro, argila, silicato, fosfatos de cálcio, uma variedade de óxidos metálicos, ou superfícies poliméricas orgânicas, como poliéster, poliamina, uretano, celulose, dextrana, agarose, etc [2,10].

A efetividade da organofuncionalização depende do teor dos sítios ácidos de Brønsted disponíveis na superfície do material. Para isto, faz-se necessária a ativação da superfície, através de aquecimento de preferência a vácuo, para eliminação das moléculas de água fisicamente adsorvidas, o que possibilita o ancoramento de moléculas na superfície do material, através da ligação covalente entre o grupo (-OH) e a molécula de interesse [7]. O átomo de silício do agente sililante pode ligar-se aos átomos de oxigênio da matriz inorgânica de maneira monodentada, bidentada ou tridentada, como ilustra a Figura 1.5 abaixo, sendo que as formas mais comuns de ligação são do tipo mono ou bidentadas [10].

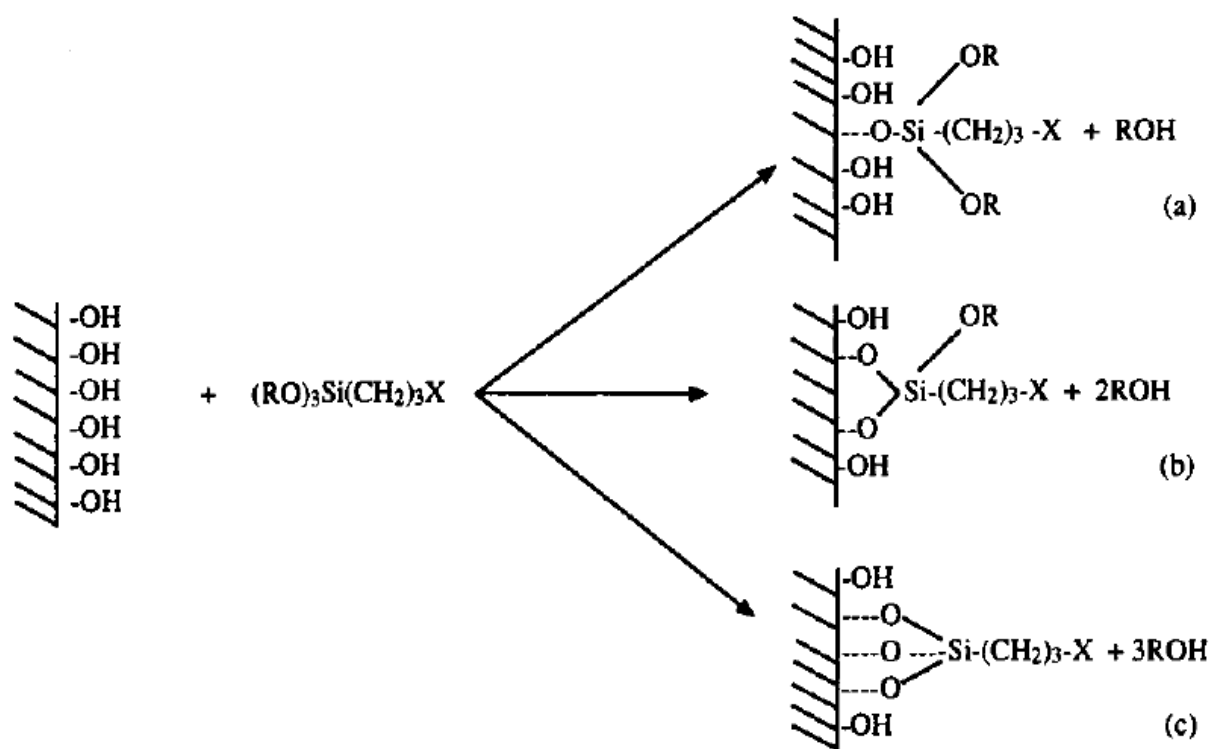


Figura 1.5. Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo hidroxilas: a) monodentada, b) bidentada e c) tridentada.

Por outro lado, a imobilização de um agente sililante ou alcoxissilano em uma superfície pode ocorrer através de duas rotas, uma rota heterogênea (rota A), na qual o composto organossilano é ancorado à superfície de um suporte que é depois modificado com os grupos substituintes L. A rota homogênea (rota B) envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguido do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar de a rota B ser mais fácil e mais precisa no processo de caracterização, levando em muitos casos, à fixação de maior densidade de agentes sililantes na superfície do suporte ^[7,55]. Neste trabalho, a reação de silanização seguirá a rota heterogênea. A Figura 1.6 ilustra as duas rotas possíveis de imobilização do agente sililante.

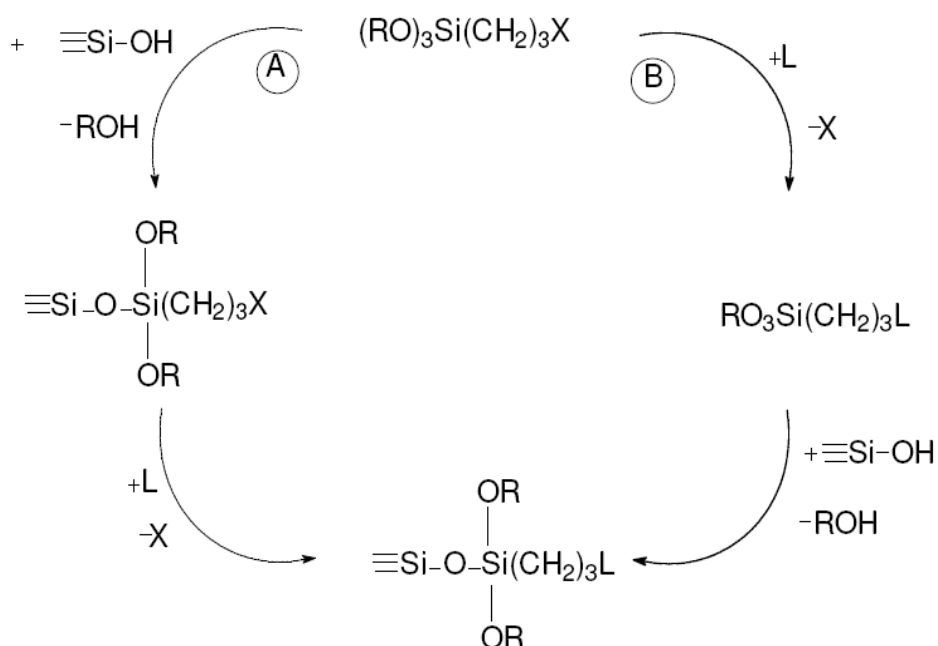


Figura 1.6. Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel: (A) Rota heterogênea e (B) Rota homogênea em que X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano, R representa o grupo alcóxido e L um grupo substituinte nucleofílico.

1.1.9 - Agentes sililantes

Os silanos organofuncionalizantes mais utilizados são do tipo bifuncional $Y_3-Si-R-X$, onde a reatividade destes é determinada por grupos X encontrados no final da cadeia orgânica. X representa uma função do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)NH_2$, etc. R é usualmente composto por três grupos metilenos ligados ao átomo de silício. O Y pode ser representado por um haleto (X), por um grupo amina (NH_2) ou por um grupo alcóxido (RO). O grupo alcóxido tem a característica de reagir facilmente com substratos hidroxilados, formando ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada de um suporte, com eliminação de álcool [6,10,56].

As duas extremidades da molécula de silano, quando livres, podem sofrer modificações químicas, separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições de reação. Os centros básicos ou nucleofílicos,

como oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo presentes no grupo X do agente sililante são responsáveis pela alta capacidade de adsorção devido aos pares de elétrons desemparelhados nas várias cadeias orgânicas causarem um aumento considerável na ação complexante dos cátions dispersos em meio heterogêneo [6,57,58,59]. Além da aplicação em adsorção, esses novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser utilizados em catálise, cromatografia, trocadores iônicos, uso industrial, entre outros^[6].

Dentre os agentes sililantes mais simples, o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano $(\text{OCH}_3)_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$ tem sido um dos mais utilizados na adsorção de cátions como Ag^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} , sendo constatada a maior seletividade pelos íons Hg^{2+} [10].

1.1.10 - Conceitos de ácidos e bases duros e macios

Na análise de algumas reações ácido-base de Lewis, podemos perceber que alguns ácidos de Lewis reagem mais facilmente com algumas bases do que com outras. Essas diferentes reatividades podem ser correlacionadas pelo sistema proposto por Pearson, em 1968 [2].

Átomos pequenos e altamente carregados (+) são considerados duros (pouco sujeitos à distorção de sua camada eletrônica), enquanto que átomos grandes são moles (polarizáveis e sujeitos a distorções). Portanto, em espécies duras existe uma maior dificuldade em aproximar outra nuvem eletrônica do núcleo (grande atração núcleo-elétrons). Em espécies moles, podemos aproximar ou afastar a nuvem eletrônica do núcleo com mais facilidade [2].

A interação entre íons ocorre em maior extensão quando as espécies são semelhantes, ou seja, cátions duros interagem melhor com ânions duros (e vice-versa). Geralmente, a classificação duro/mole e a força da ligação podem ser feitas da seguinte maneira, como na Tabela 1.4.

Tabela 1.4. Força de interação existente entre metal e ligante, de acordo com o conceito de ácidos e bases moles e duras.

metal A (duro)	ligantes	metal B (mole)
	(duro)	
forte	R_3N, R_2O, F^-	fraca
↑	R_3P, R_2S, Cl^-	↓
	R_3As, R_2Se, Br^-	
fraca	R_3Sb, R_2Te, I^-	forte
	(mole)	

A = íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, íons leves e positivamente carregados (Ti^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+}). **B** = íons de metais de transição pesados (Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Cu^+) e metais com valência zero (M-CO).

Uma generalização que foi estabelecida empiricamente é a de que ácidos duros coordenam-se preferencialmente a bases duras e ácidos macios, a bases macias [2]. Na Tabela 1.5 são listados alguns ácidos e bases moles, intermediários e duros.

A estabilidade de complexos metálicos formados com um determinado ligante segue a tendência da série de Irving-Williams, $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Essa ordem decorre, em parte, da diminuição do tamanho dos íons e conseqüente diminuição da acidez ao longo da série. Os íons metálicos mais macios, com maior número de elétrons *d*, ligam-se preferencialmente a $S > N > O$. O cálcio, o magnésio e os metais de transição com menos elétrons *d* ligam-se preferencialmente na ordem $O > N > S$ [2].

Tabela 1.5. Classificação de ácidos e bases moles, intermediários e duros conforme Pearson.

Ácidos Duros	
<p>H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ Be²⁺, Be(CH₃)₂, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ Sc³⁺, La³⁺, Ce⁴⁺, Gd³⁺, Lu³⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺, UO₂²⁺, Pu⁴⁺ Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, VO²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, MoO³⁺, WO⁴⁺, Mn²⁺, Mn⁷⁺, Fe³⁺, Co³⁺ BF₃, BCl₃, B(OR)₃, Al³⁺, Al(CH₃)₃, AlCl₃, AlH₃, Ga³⁺, In³⁺ CO₂, RCO⁺, NC⁺, Si⁴⁺, Sn⁴⁺, CH₃Sn³⁺, (CH₃)₂Sn²⁺ N³⁺, RPO₂⁺, ROSO₂⁺ Cl³⁺, Cl⁷⁺, I⁵⁺, I⁷⁺, HX</p>	
Ácidos Intermediários	Ácidos Moles
<p>Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ Rh³⁺, Ir³⁺, Ru³⁺, Os²⁺ B(CH₃)₃, GaH₃ R₃C⁺, C₆H₅⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ NO⁺, Sb³⁺, Bi³⁺ SO₂</p>	<p>Co(CN)₅³⁻, Pd²⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺ Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Cd²⁺, Hg⁺, Hg²⁺, CH₃Hg⁺ BH₃, Ga(CH₃)₃, GaCl₃, GaBr₃, GaI₃, Tl⁺, Tl(CH₃)₃ CH₂, carbenos HO⁺, RO⁺, RS⁺, RSe⁺, Te⁴⁺, Rte⁺ Br₂, Br⁺, I₂, I⁺, ICN O, Cl, Br, I, N, RO[·], RO₂[·] M⁰ (átomos metálicos)</p>
Bases Duras	
<p>H₂O, OH⁻, O²⁻, ROH, RO⁻, R₂O CH₃COO⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ F⁻, Cl⁻</p>	
Bases Intermediárias	Bases Moles
<p>C₆H₅NH₂, C₆H₅N, N₃⁻, N₂ NO₂⁻, SO₃²⁻ Br⁻</p>	<p>H⁻, R⁻, C₂H₄, C₆H₆, CN⁻, RNC, CO SCN⁻, R₃P, (RO)₃P, R₃As R₂S, RSH, RS⁻, S₂O₃²⁻ I⁻</p>

1.1.11 - Interações cátion-centro básico e as isotermas de adsorção

As moléculas da superfície de um sólido estão ligadas às moléculas do seu interior, mas não fazem nenhuma ligação com moléculas na superfície. Para compensar o desbalanço das forças moleculares, as moléculas da superfície atraem moléculas de gases, de vapor ou moléculas de um líquido. Se as moléculas atraídas são de gases, o fenômeno é denominado adsorção de gases, de onde pode se determinar a área de superfície de sólidos. Basicamente, a técnica de adsorção envolve a determinação da quantidade de gases necessária para formar uma monocamada molecular sobre a superfície a ser medida [60-64].

A adsorção de acordo com a IUPAC pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção [65-67]. Quando os efeitos atrativos que ocorrem entre o substrato e o adsorbato são provenientes de interação do tipo Van der Waals, temos a fisissorção, cuja energia de ligação substrato-adsorbato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ mol⁻¹. Já na quimissorção, as interações são de natureza iônica e/ou covalente entre o substrato e adsorbato, podendo chegar a um valor entálpico que varia de 250 a 500 kJ mol⁻¹ [64, 68].

Após as reações de organofuncionalização, a estrutura inorgânica apresentará, em sua superfície, cadeias orgânicas pendentes as quais podem atuar como bases de Lewis, que são potencialmente capazes de interagir com cátions, que são ácidos de Lewis. Assim, esses novos materiais podem ser utilizados na remoção de contaminantes inorgânicos, como os metais pesados, por exemplo [69].

A interação ácido-base existente entre o contaminante e os grupos básicos forma complexos na interface sólido-líquido e a concentração destes pode ser determinada através de isotermas. De início, obtém-se a isoterma de tempo para se determinar o tempo de saturação do sistema, mantendo-se constantes a massa do suporte e a concentração do metal e

variando-se o tempo. Uma vez estabelecido o tempo de saturação, a próxima etapa consiste na obtenção da isoterma de concentração, mantendo-se constante a massa do suporte, que é padronizada para todas as determinações, e o tempo e variando-se a concentração do metal^[2].

A quantidade de íons metálicos adsorvidos pode ser calculada utilizando-se a Equação (1):

$$N_f = \frac{(C_i - C_s)V}{m} \quad (1)$$

Onde N_f representa o número de mols fixos na matriz, C_i e C_s são as concentrações dos íons metálicos iniciais e do sobrenadante, m é a massa de substrato e V é o volume de solução empregado no experimento. Um gráfico de $N_f/\text{mmol g}^{-1}$ em função de $C_s/\text{mol dm}^{-3}$ fornece um perfil típico de isoterma de adsorção, conforme ilustra a Figura 1.7.

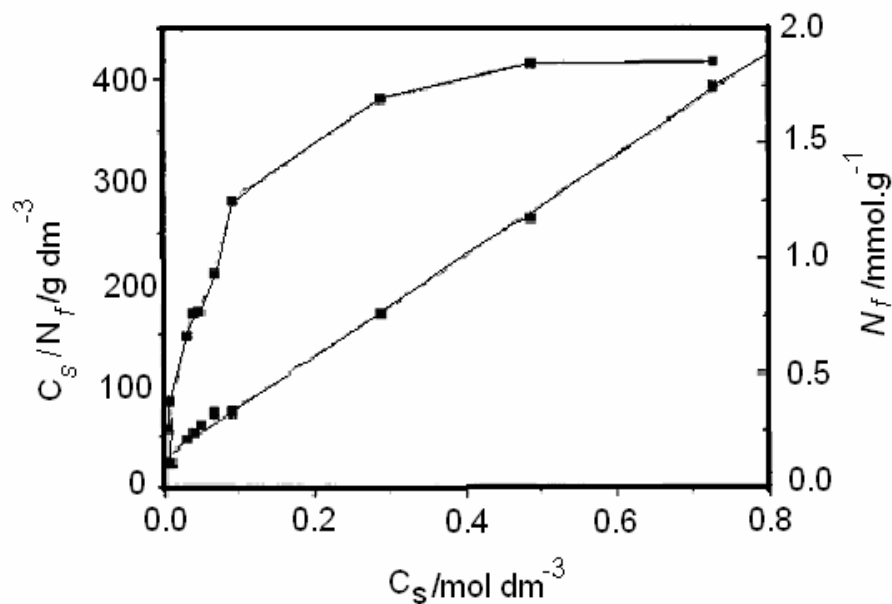


Figura 1.7. Apresentação de uma isoterma típica de adsorção (N_f em função de C_s) e a forma linearizada da curva ($C_s.N_f^{-1}$ em função de C_s), obtida pela equação modificada de Langmuir.

A isoterma de adsorção obtida segue o modelo como apresentado, mostrando uma saturação dos grupos básicos das moléculas ancoradas,

pelos centros ácidos metálicos. Para se obter maiores informações a respeito do comportamento do sistema, normalmente faz-se um ajuste dos dados à equação de Langmuir, que segue um modelo de adsorção em monocamada, a partir da qual pode se obter a linearização da curva ^[70]. A Equação é a seguinte:

$$\frac{C_s}{N_f} = \left(\frac{1}{n^s b} \right) + \left(\frac{C_s}{n^s} \right) \quad (2)$$

Na Equação (2), n^s é a capacidade máxima de adsorção e b é uma constante relacionada à constante de equilíbrio. Estes parâmetros são determinados através dos coeficientes angular e linear da reta obtida no gráfico de $C_s N_f^{-1} / \text{g dm}^{-3}$ em função de $C_s / \text{mol dm}^{-3}$. O valor de b também permite o cálculo da energia livre associada ao processo de adsorção.

Baseando-se na forma inicial das isotermas, GUILLES ^[71] classificou as isotermas de adsorção sólido-líquido em quatro tipos: **S**, **L**, **H** e **C**. Estas por sua vez apresentam subclasses, dependendo do comportamento em concentração mais alta, como mostra a Figura 1.8.

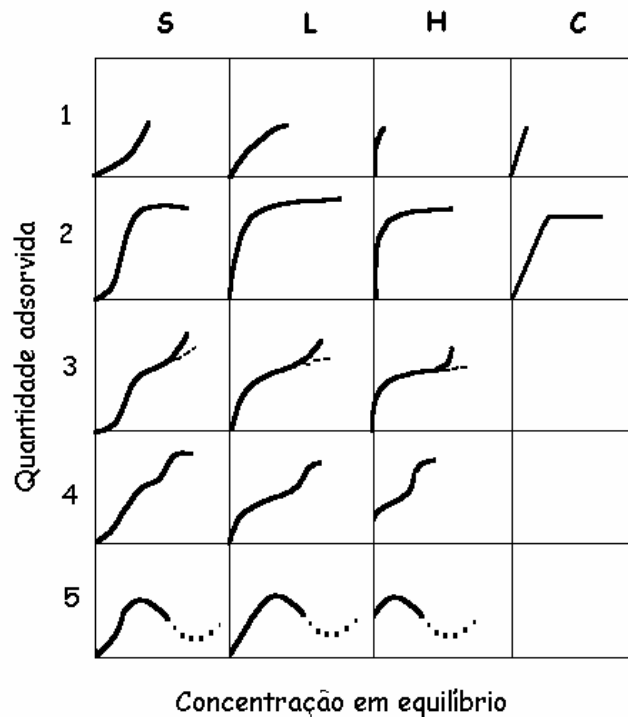


Figura 1.8 Classificação das isotermas segundo Guilles.

A caracterização das classes é a seguinte:

Classe S: Representam isotermas côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

Classe L: Nesta classe estão incluídas as isotermas de Langmuir que apresentam a concavidade para baixo. São as mais comuns e representam adsorção química em monocamadas.

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

Classe C: Isotherma comumente apresentada por adsorventes microporosos. Inicialmente apresenta uma porção linear, indicando partição constante do soluto e a superfície do solvente.

1.1.12 - Aplicações dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Devido à grande versatilidade associada às propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam diversas aplicações ^[6,25].

*** Sensores químicos: O uso de materiais híbridos na fabricação de sensores é devido à transparência óptica, estabilidade fotoquímica e eletroquímica. Os reagentes podem ser incorporados nos poros da matriz, por dopagem física, durante a gelificação. Já foram obtidos sensores de pH, biossensores amperimétricos, eletrodos indicadores e eletrodos potenciométricos ^[72].

*** Catálise: O catalisador é aplicado na superfície de diferentes suportes como sílica, alumina, cloreto de magnésio e materiais zeólitos. A imobilização de catalisadores em membranas poliméricas tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos, com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações. Os reatores de membranas catalíticas podem ser muito

úteis nas reações industriais, pois combinam simultaneamente as etapas de reação e separação em uma única unidade de operação ^[31].

*** Enzimas: As enzimas são catalisadores que melhoram os rendimentos das reações. No entanto, as maiores dificuldades no seu uso comercial estão relacionadas à instabilidade e dificuldade em obtê-las puras. Com o objetivo de resolver este problema vêm-se imobilizando através de uma variedade de técnicas, as enzimas em diversos tipos de suportes como os orgânicos, gelatina fotográfica, polímeros sulfonados, derivados de celulose e acrílico ou em suportes inorgânicos como óxidos de ferro, estanho, sílica, etc. As vantagens de imobilizar enzimas em superfícies dos suportes inorgânicos, quando comparadas aos polímeros orgânicos são a estabilidade operacional, a possibilidade de uso sucessivo da enzima, a habilidade em parar a reação rapidamente com remoção da enzima, a não contaminação do meio reacional e a alta resistência ao ataque bacteriano ^[25].

*** Cromatografia: Materiais híbridos têm sido usados no desenvolvimento de fases estacionárias para cromatografia líquida. Colunas para fase reversa ou fase normal podem ser preparadas pela escolha adequada dos precursores organossilanos ^[73].

*** Compósitos: São materiais constituídos pela mistura de uma matriz presente em maior quantidade, e cargas que podem ser ativas designadas como reforço e que são introduzidas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito, ou cargas inertes, que possuem a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem. Tem sido descrito o emprego de carbetos de silício, sílica, óxido de alumínio e argilas como cargas ativas em compósitos de matriz polimérica, conferindo maior resistência mecânica e estabilidade térmica ^[74,75].

*** Biomateriais: Materiais que podem substituir tecidos vivos de forma apropriada, devendo possuir propriedades físicas e biológicas compatíveis com esses tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Os biomateriais vêm sendo utilizados em implantes ósseos, aplicações odontológicas, na confecção de próteses e restaurações, entre outras [76].

*** Adsorção: As superfícies organofuncionalizadas apresentam uma capacidade aumentada na ação complexante de cátions metálicos em solução, pois possuem um maior número de centros básicos nas cadeias pendentes ligadas às matrizes [2].

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral:

O objetivo geral deste trabalho consiste em sintetizar e caracterizar fosfatos de cálcio puros, partindo-se das razões molares Ca/P de 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5 e modificá-los quimicamente através de reação de silanização com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, visando aplicá-lo na adsorção de Cu^{2+} em solução.

1.2.2 - Objetivos específicos:

- ❖ Sintetizar e caracterizar fosfatos de cálcio puros, partindo-se das razões molares Ca/P: 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5 através de reação de precipitação em solução aquosa;
- ❖ Modificar organicamente os fosfatos de cálcio sintetizados através de reação de silanização com o agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano na ausência de água, obtendo-se híbridos orgânico-inorgânicos;

- ❖ Caracterizar os fosfatos de cálcio puros através das seguintes técnicas: Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Termogravimetria (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN ^{31}P);

- ❖ Caracterizar os híbridos orgânico-inorgânicos pelas técnicas seguintes: DRX, IV, TG, RMN (^{31}P) e Análise Elementar de C, H e S;

- ❖ Aplicar estes materiais na adsorção de Cu^{2+} em solução.

Capítulo II

Metodología Experimental

2.0 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes, sem prévia purificação:

- Fosfato de amônio (QEEL, PA) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- Cloreto de cálcio (CROSS, PA) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

As soluções foram preparadas com água deionizada, obtida através do deionizador Permutation.

- 3-mercaptopropiltrimetoxissilano $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ALDRICH), como agente sililante e os solventes:
- Xileno (MERCK) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$;
- Álcool etílico (MERCK) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

2.2 - Preparação e padronização de soluções

As soluções de cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05; 0,065 e 0,075 mol foram preparadas dissolvendo-se, respectivamente, 7,3505 g, 9,5556 g e 11,0257 g do sal em 250 cm^3 de água deionizada. Já as soluções de fosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,05 e 0,1 mol foram obtidas dissolvendo-se 6,603 g e 13,206 g do sal, respectivamente, em 250 cm^3 de água deionizada.

A solução de Cu^{2+} 0,01 mol dm^{-3} 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.

2.3 - Síntese dos fosfatos de cálcio puros

Foi realizada a síntese dos fosfatos de cálcio partindo-se das seguintes razões molares Ca/P: 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5; utilizando-se o método da precipitação, que adota temperatura de síntese relativamente

baixa, e reagentes existentes no laboratório de fácil manuseio e descarte. Os sólidos obtidos foram denominados de FOS0,5; FOS1,0; FOS1,3 e FOS1,5.

Para a obtenção do FOS0,5, utilizou-se um sistema constando de placa com agitação magnética e aquecimento, refluxo, balão de três bocas de $1,0 \text{ dm}^3$, banho de areia e dois funis de adição de $0,5 \text{ dm}^3$, aos quais foram adaptados equipos com o objetivo de controlar a adição dos reagentes de forma lenta e regular. A Figura 2.1 apresenta o sistema utilizado para esta síntese. Inicialmente, ao balão de três bocas foi adicionado $0,1 \text{ dm}^3$ de água deionizada e ligado o aquecimento. Ao atingir a temperatura de $373 \pm 10 \text{ K}$, as soluções de $0,05 \text{ mol}$ de cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 250 cm^3 e a solução de $0,1 \text{ mol}$ de fosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 250 cm^3 foram adicionadas simultânea e lentamente numa vazão de $1,7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Após completa adição dos reagentes, o precipitado formado permaneceu por 24 h para maturação e a temperatura mantida constante a $373 \pm 10 \text{ K}$ e sob agitação magnética, durante todo o período.

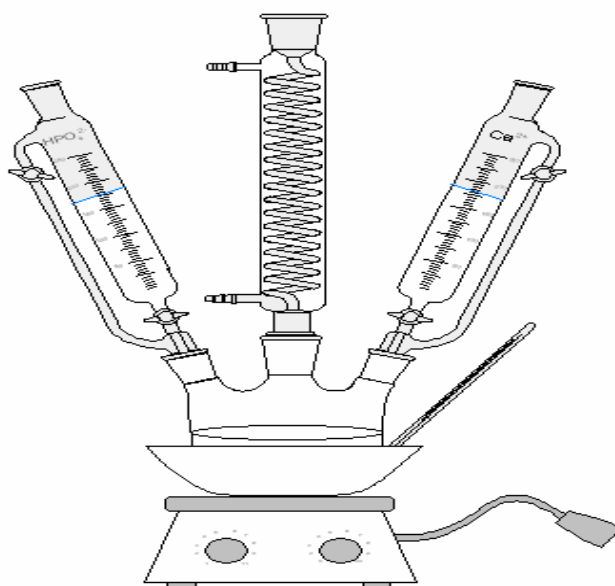


Figura 2.1. Sistema utilizado para a síntese dos fosfatos de cálcio puros.

O precipitado formado foi filtrado em placa porosa N° 02 e lavado abundantemente com água deionizada e posteriormente seco em estufa a uma temperatura de 373 ± 10 K por 24 h.

O procedimento para a síntese dos demais fosfatos foi o mesmo adotado para o FOS0,5, mudando-se apenas as concentrações das soluções. Para FOS1,0, utilizou-se solução de 0,05 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; para FOS1,3, usou-se 0,065 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e para FOS1,5, as soluções foram de 0,075 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,05 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Todos os reagentes foram preparados a um volume de 250 cm^3 . A rota utilizada está esquematizada na Figura 2.2.

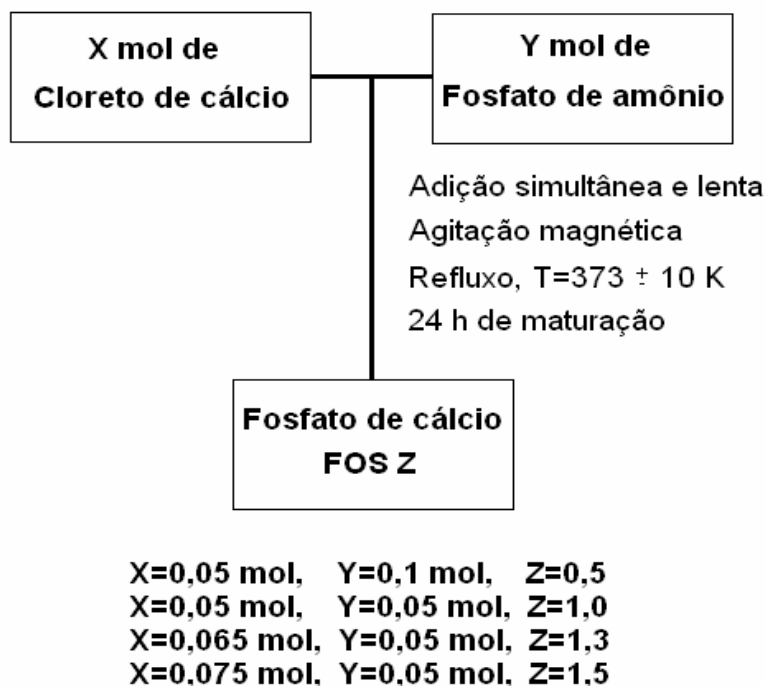


Figura 2.2. Representação esquemática do procedimento de síntese para obtenção dos fosfatos de cálcio puros.

2.4 - Troca iônica nos fosfatos de cálcio puros

Pelo método da batelada obteve-se a isoterma de troca iônica do cobre. Para isso, 50 mg da matriz sólida foram suspensas em $20,0 \text{ cm}^3$ de

solução aquosa do sal de cobre de concentração $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostático a 298 K , em tempos variados de 1 a 24 h, sendo alíquotas do sobrenadante removidas a cada 1 h 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, está ilustrada na Figura 2.3. Assim, foi possível determinar a quantidade de material adsorvido (N_f) por grama de fosfato pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (N_i) e após o equilíbrio (N_s) pela a equação: $N_f = (N_i - N_s)/m$

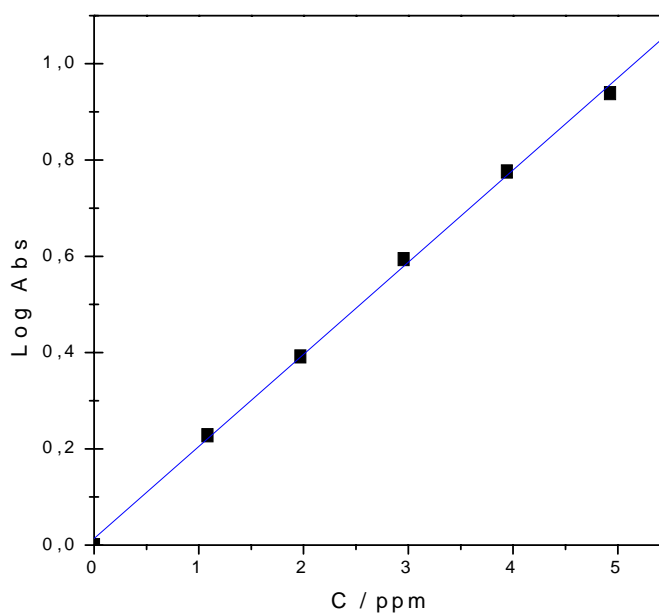


Figura 2.3. Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração de cobre em solução aquosa.

2.5 - Síntese dos fosfatos de cálcio organicamente modificados através de reação de silanização

Para cada tipo de fosfato de cálcio sintetizado, foram realizadas duas reações de silanização, que seguiram o mesmo procedimento, variando-se apenas o volume do agente sililante empregado, o 3-mercaptopropiltrimet-

toxissilano. Os volumes utilizados foram de $V_1=5\text{ cm}^3$ (SH1) e $V_2=10\text{ cm}^3$ (SH2). Assim, foram realizadas um total de oito reações de silanização.

Para a ativação da superfície, 5,0 g do sólido foi seco a 373 K sob vácuo para eliminar as moléculas de água fisicamente adsorvidas, por 24 h. O sistema constou de manta para aquecimento, balão redondo de três bocas com capacidade de 250 cm^3 , ao qual foi adaptado condensador para refluxo, agitador mecânico e topper para entrada de $\text{N}_2(\text{g})$. O sistema utilizado está apresentado na Figura 2.4.

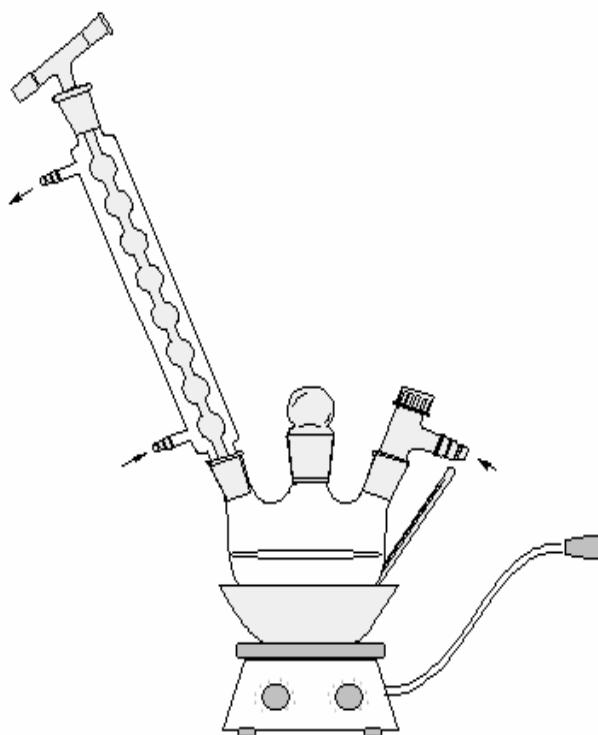


Figura 2.4. Sistema utilizado para síntese dos fosfatos de cálcio modificados.

O sólido foi suspenso em 100 cm^3 de xileno. O agente sililante foi adicionado quando a temperatura atingiu $403\pm 10\text{ K}$. A suspensão foi mantida durante 48 h sob refluxo em $403\pm 10\text{ K}$, agitação mecânica e atmosfera inerte. Após este tempo, a suspensão foi resfriada e o sólido lavado com xileno e etanol e seco a vácuo a temperatura de $313\pm 10\text{ K}$. Na Figura 2.5, está esquematizado o procedimento utilizado.

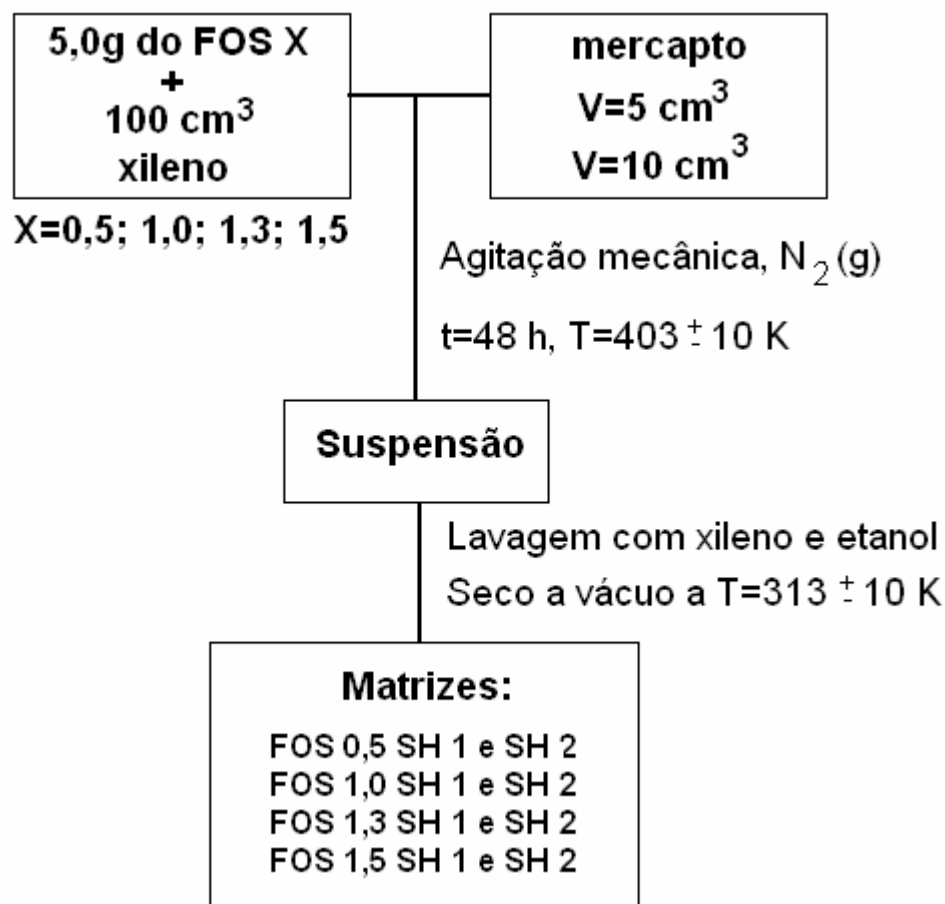


Figura 2.5. Esquema do procedimento de síntese para obtenção dos fosfatos de cálcio organicamente modificados.

2.6 - Ensaio de adsorção de cobre nos híbridos orgânico-inorgânicos

A obtenção das isotermas de adsorção foi feita pelo método da batelada em que amostras de aproximadamente 50 mg do sólido foram suspensas em 20,0 cm³ de uma solução aquosa de cloreto de cobre 0,01 mol dm⁻³. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K, em tempos variados de 10 min a 3 h, sendo alíquotas do sobrenadante removidas a cada 20 min. 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 (N_f) por grama de fosfato modificado pela diferença entre a quantidade de cátion metálico inicial (N_i) e após o equilíbrio (N_s) pela a equação: $N_f=(N_i-N_s)/m$.

Para os ensaios variando a concentração do cátion metálico, um procedimento similar foi seguido sendo que as concentrações do sal metálico variaram entre 10^{-3} a 10^{-2} mol dm^{-3} .

2.7 - Caracterizações

2.7.1 - Difratometria de Raios-X

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

A análise de DRX é importante para identificar a cristalinidade do material, o tipo de fosfato formado, bem como é possível determinar se ocorreu expansão ou contração do espaço interlamelar antes e após a troca iônica ou mesmo da reação de silanização. Em sua forma mais simples, a técnica é usada para identificar o tipo de rede e a separação entre os planos da rede, e conseqüentemente, a distância entre os átomos e íons. A técnica não é destrutiva e apenas pequenas quantidades da amostra em pó são suficientes para a identificação da fase cristalina presente ^[77].

O fenômeno da difração é a interferência causada por um objeto no caminho das ondas, e o padrão de intensidade variada resultante é o padrão de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg Equação (3), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) ^[77]:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3)$$

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

2.7.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, com transformada de Fourier, utilizando pastilhas de KBr com 1 % de amostra, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica baseada nos modos de vibração de grupos funcionais, presentes nas amostras. Estas vibrações ocorrem em frequências quantizadas e quando a luz infravermelha de mesma frequência incide sobre a molécula, ocorre absorção da energia que é convertida em energia de vibração, aumentando a amplitude desses modos vibracionais. Assim, os espectros são obtidos medindo-se a intensidade relativa da luz transmitida (ou absorvida) em função do número de onda da radiação [80]. A análise dos espectros na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois fornece uma avaliação qualitativa da presença de grupos funcionais próprios dos fosfatos, bem como daqueles grupos funcionais estranhos, como a incorporação de CO_3^{2-} ou HPO_4^{2-} , que aparecem como defeitos em sua rede cristalina e que não são identificáveis pelo método de DRX .

2.7.3 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a

1200 K, com razão de aquecimento de $0,16 \text{ Ks}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

A termogravimetria é uma técnica basicamente quantitativa por natureza, em que variações de massa podem ser determinadas de forma precisa. Entretanto, faixas de temperatura em que tais variações de massa ocorrem são qualitativas e dependem das características da amostra e do aparelho ^[84]. Esta técnica foi útil para a avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, avaliando assim a estabilidade térmica dos fosfatos puros e organicamente modificados.

2.7.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários em um microscópio JEOL – 300, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e carbono por metalização em um instrumento de Plasma Science. A microscopia permite obter dados sobre a morfologia e tamanho das partículas formadas.

2.7.5 - Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros no estado sólido de RMN de ^{31}P foram obtidos com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS). Foram obtidos no espectrômetro AC300/P Bruker a 121 MHz, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100 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 grupos orgânicos ancorados nos materiais após a reação de organofuncionalização.

2.7.6 - Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e enxofre foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer modelo PE 2400.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre é importante, pois permite determinar a efetividade da imobilização da molécula do agente sililante sobre a superfície da matriz inorgânica, no caso particular do fosfato de cálcio, uma vez que este não apresenta carbono e enxofre em sua composição. Uma outra informação é o modo de interação do agente sililante com a superfície do fosfato.

Capítulo III

Resultados e

Discussão

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente na seção 3.1, serão apresentadas as caracterizações realizadas para os fosfatos de cálcio puros e, em seguida na seção 3.2, para os fosfatos de cálcio silanizados.

3.1 - Caracterização das matrizes puras de fosfato de cálcio

3.1.1 - Difração de Raios-X

Os DRX dos fosfatos de cálcio puros estão apresentados nas Figuras 3.1 a 3.4. Os picos para a amostra FOS0,5 foram identificados e indexados à uma monetita deficiente em cálcio. A princípio, o fosfato de cálcio com razão Ca/P=0,5 descrito na literatura é o fosfato de fórmula $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. No entanto, pelos dados de DRX a formação desse fosfato não ocorreu. Pela Figura 3.1, o primeiro pico em $2\theta = 12,5^\circ$ corresponde à primeira reflexão, relativa ao plano (001) do cristal do fosfato, apresentando uma distância interlamelar de 0,707 nm.

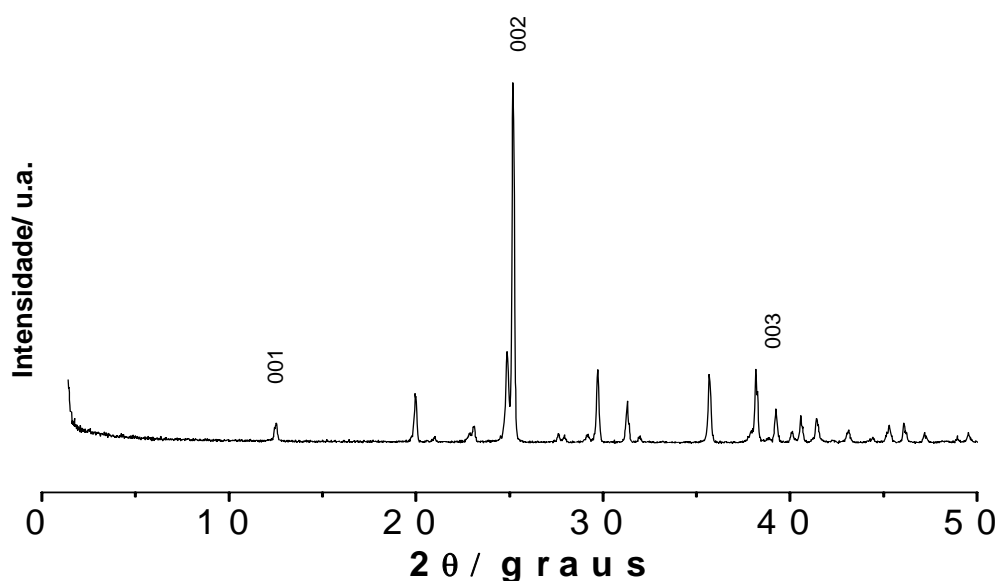


Figura 3.1. Difratograma de Raios-X do FOS0,5.

Pela Figura 3.2, verifica-se que a espécie FOS1,0 é o fosfato dicálcio anidro de fórmula CaHPO_4 , também conhecido como monetita. Observou-se a formação de uma única fase de alta cristalinidade. O pico em $2\theta = 13,18^\circ$ correspondeu à primeira reflexão indexada ao plano (001) do cristal de fosfato, com uma distância interlamelar de 0,67 nm. Este valor corresponde ao valor encontrado na literatura para a monetita (fosfato dicálcio anidro) [64].

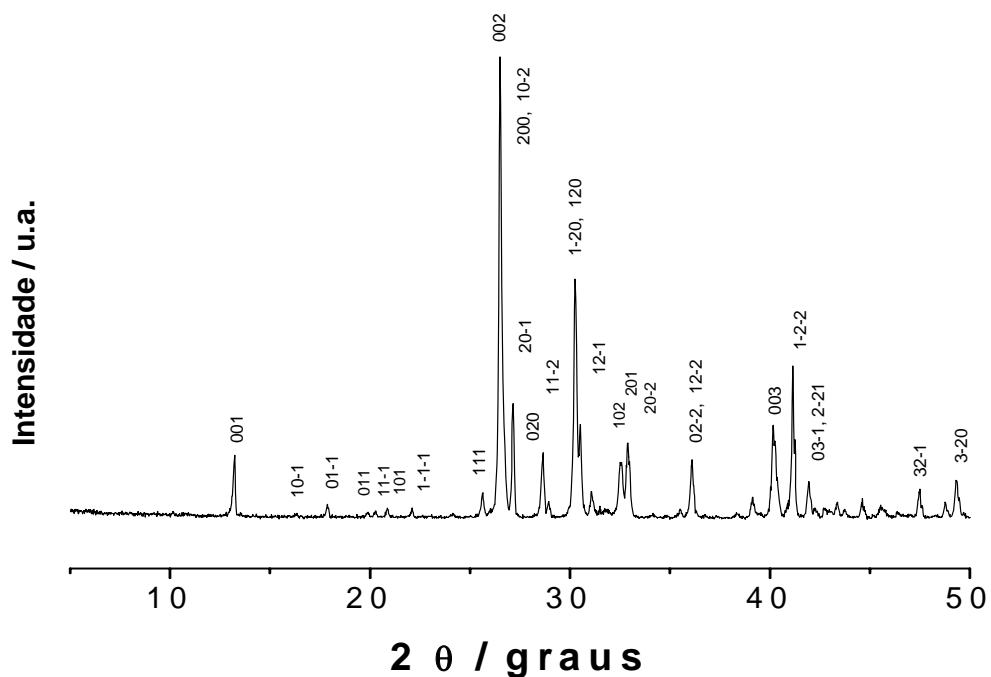


Figura 3.2. Difratograma de Raios-X do FOS1,0.

Nos difratogramas apresentados na Figuras 3.3 e 3.4 referentes aos sólidos FOS1,3 e FOS1,5 constatou-se a formação de mais de uma fase, que foram indexadas à monetita e à hidroxiapatita. Na Figura 3.3, o primeiro pico relativo à reflexão no plano (001) do FOS1,3 está presente em $2\theta = 9,81^\circ$, que corresponde a uma distância interlamelar de 0,901 nm. Os picos que aparecem em $2\theta = 18,34^\circ$; $22,89^\circ$; $25,7^\circ$; $31,6^\circ$ foram atribuídos à hidroxiapatita (H) e os demais à monetita.

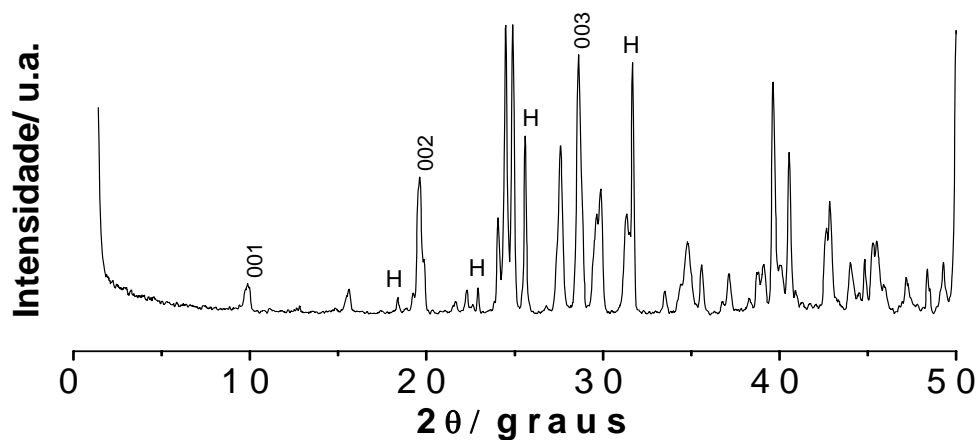


Figura 3.3. Difratoograma de Raios-X do FOS1,3.

Para o difratograma do FOS 1,5, apresentado na Figura 3.4, o primeiro pico apareceu em $2\theta = 13,23^\circ$, que corresponde a uma distância interlamelar de 0,668 nm. Os picos em $2\theta = 32,9^\circ$ e $2\theta = 41,92^\circ$ foram atribuídos à hidroxiapatita (H) e os demais à monetita.

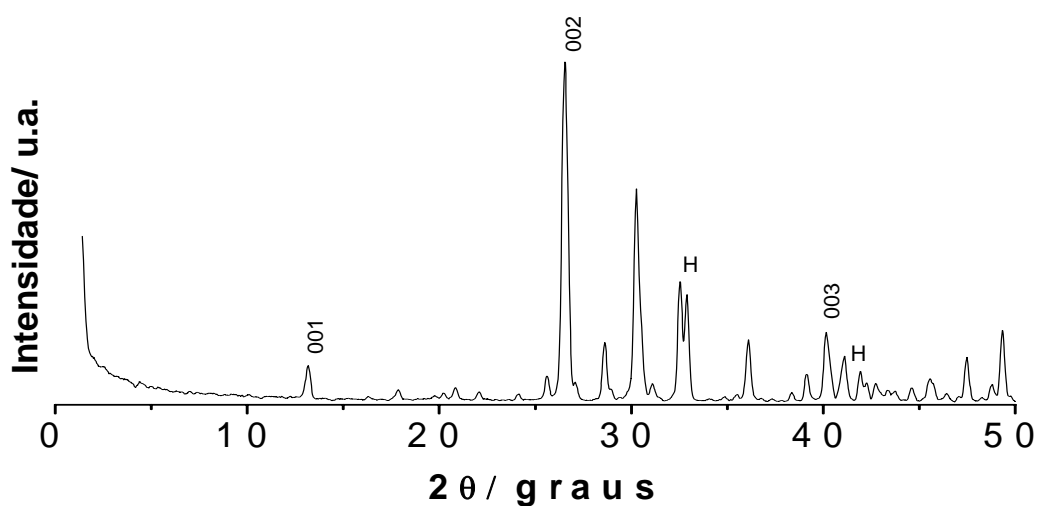


Figura 3.4. Difratoograma de Raios-X do FOS1,5.

Os principais picos presentes nos difratogramas dos fosfatos e suas respectivas distâncias interlamelares, calculadas através da fórmula de Bragg, estão resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Dados das distâncias interlamelares obtidas pela fórmula de Bragg para os fosfatos de cálcio.

FOS	Plano (hkl)	2θ (Graus)	d (nm)
FOS0,5	(001)	12,50	0,707
	(002)	25,13	0,354
	(003)	38,15	0,236
FOS1,0	(001)	13,20	0,670
	(002)	26,52	0,335
	(003)	40,17	0,224
FOS1,3	(001)	9,81	0,901
	(002)	19,62	0,452
	(003)	28,61	0,311
FOS1,5	(001)	13,23	0,668
	(002)	26,54	0,336
	(003)	39,14	0,229

3.1.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo ³¹P no estado sólido

Os espectros de RMN de ³¹P 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.

Na Figura 3.5 encontram-se os espectros de RMN de ³¹P para os fosfatos de cálcio obtidos pela variação da razão Ca/P 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5.

O espectro da matriz do FOS0,5 apresentou um único pico de ressonância em δ igual a 2,62 ppm que foi atribuído à monetita deficiente em cálcio.

Para a matriz de FOS1,0, o espectro de RMN de ^{31}P apresenta dois deslocamentos químicos, com valores δ -0,2 e -1,5 ppm, os quais estão corroborando com os dados de RMN ^{31}P descritos na literatura para o fosfato dicálcio anidro (monetita)^[11].

Os dois picos observados em δ 2,65 e -1,39 ppm, e em δ 2,71 e -1,56 ppm para as matrizes de FOS1,3 e FOS1,5, respectivamente, sugerem juntamente com os dados de DRX que esses fosfatos apresentam duas fases, a hidroxiapatita e a monetita. O único fosfato de cálcio que apresenta um deslocamento de δ $2,8 \pm 0,2$ ppm^[11] é a hidroxiapatita. Wilson (2004)^[79], em estudo sobre apatitas deficientes em cálcio obteve pelos espectros de RMN de ^{31}P de nove amostras estudadas, picos simples em 2,77; 2,84 e 2,86 ppm e picos com ombro em 0,5 ppm, que indicava uma pequena concentração de fósforo em um segundo ambiente químico, por exemplo, PO_4^{3-} próximo à vacância de Ca^{2+} ou OH^- . Os fosfatos com razões FOS1,3 e FOS1,5 também apresentaram bandas satélites dispostas simetricamente em ambos os lados do pico central, que sugerem caráter anisotrópico aos compostos^[78].

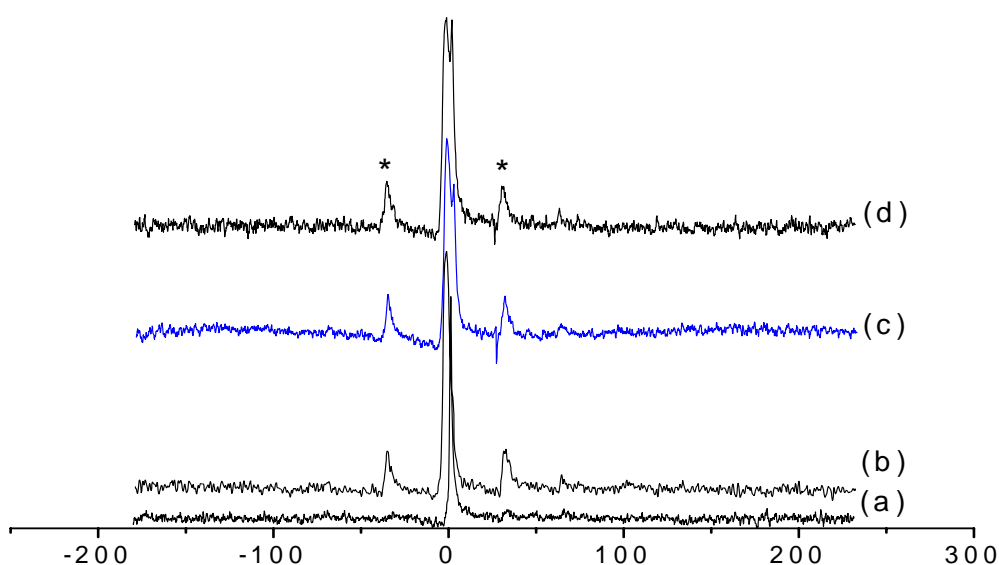


Figura 3.5. Espectro de RMN de ^{31}P para (a) FOS0,5, (b) FOS1,0, (c) FOS1,3 e (d) FOS1,5.

3.1.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 3.6, temos os espectros de absorção na região do infravermelho para os fosfatos de cálcio. As suas bandas características são discutidas a seguir.

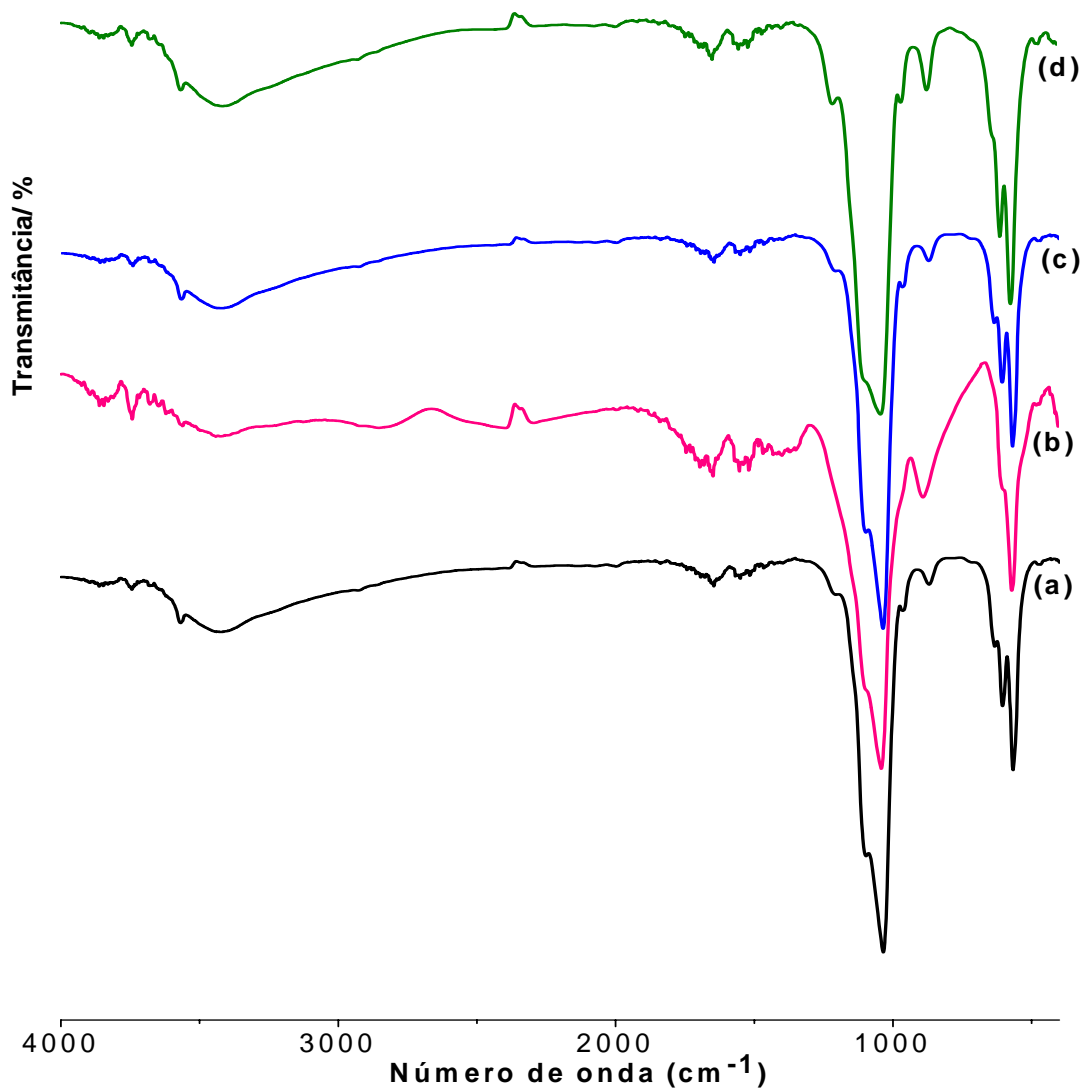


Figura 3.6. Espectros de IV para (a) FOS0,5; (b) FOS1,0; (c) FOS1,3 e (d) FOS1,5.

Uma banda em torno de 3570 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento de grupos (OH^-), tanto da água adsorvida, quanto dos grupos (OH^-) dos fosfatos, e sua deformação aparece em 1637 cm^{-1} [36,44,81,82].

A banda larga que aparece na região entre 3700 e 2600 cm^{-1} está associada à água fisicamente adsorvida. Em 2916 cm^{-1} aparece uma banda correspondente ao estiramento do grupo P-O(H) [44]. As bandas que ocorrem nas regiões de 1500 - 1400 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e deformação fora do plano, respectivamente da ligação C-O , dos grupos CO_3^{2-} , incorporados à rede cristalina do fosfato [12,44]. A presença do carbonato nessas amostras, deve-se à incorporação de CO_2 da atmosfera, visto que a reação de síntese não foi realizada em atmosfera inerte. A banda em 875 cm^{-1} também pode ser resultado da incorporação de íons HPO_4^{2-} [13].

Outras bandas observadas em 1090 , 1030 e 963 cm^{-1} correspondem à deformação assimétrica do grupo PO_4^{3-} . A banda visualizada próxima a 605 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica da ligação P-O do grupo PO_4^{3-} e as bandas em 566 e 478 cm^{-1} são atribuídas à deformação assimétrica P-O(H) do grupo HPO_4^{2-} [36,83].

3.1.4 - Termogravimetria

Nas Figuras 3.7 e 3.8, encontram-se as curvas termogravimétricas atribuídas ao FOS 0,5 e FOS1,0; respectivamente. Estas não foram discutidas para o FOS1,3 e FOS1,5 por estes fosfatos apresentarem mais de uma fase.

A curva termogravimétrica do FOS0,5 da Figura 3.7 apresenta uma perda de massa de 0,21 % na faixa de temperatura de 305 a 361 K devido à evaporação de água adsorvida no material. A segunda etapa ocorre entre 393 e 821 K, com perda de 0,96 % de massa e a terceira etapa entre 884 e 991 K com perda de 0,38 % de massa. E na última etapa há uma perda de 0,26 % na faixa de temperatura de 1026 a 1079 K. Estas decomposições podem ser devido à condensação dos grupos

hidroxilas dos cristais da monetita deficiente em cálcio que ocorrem em temperaturas superiores à 727 K^[11].

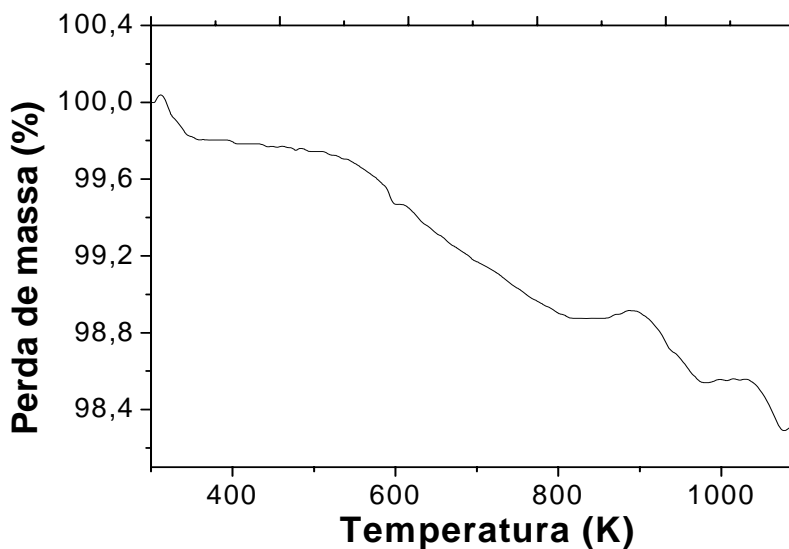


Figura 3.7. Curva termogravimétrica do FOS0,5.

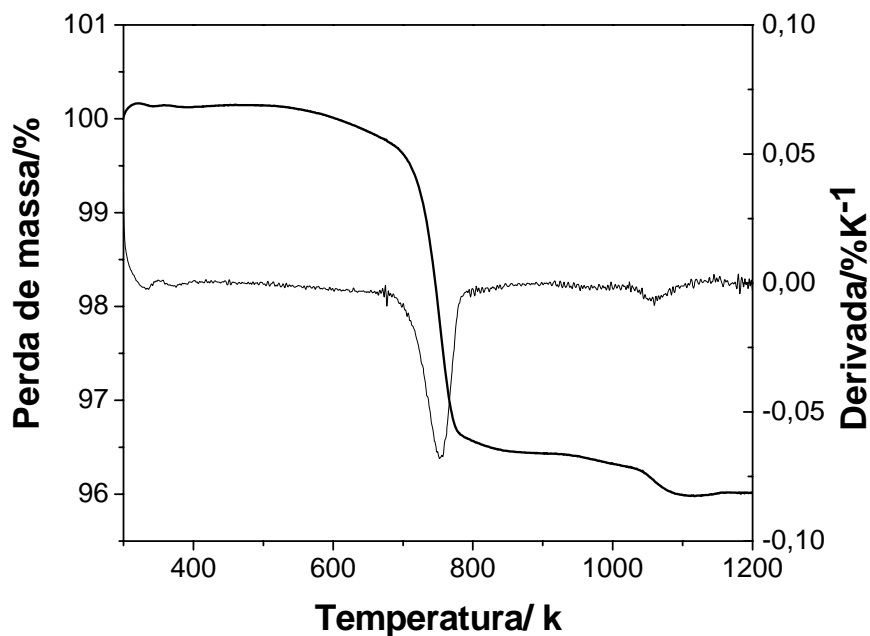
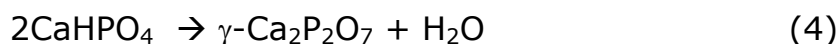


Figura 3.8. Curva termogravimétrica e sua derivada do FOS1,0 (Monetita).

Observando a Figura 3.8 podemos constatar que a amostra da monetita pura teve três etapas de perda de massa; a primeira etapa de

300 a 350 K é devido à evaporação de água adsorvida no material, a segunda fase de 680 a 790 K é onde a monetita transforma-se em γ -Ca₂P₂O₇, através da condensação do grupo HPO₄²⁻, conforme a Equação (4):



e uma terceira fase de 1030 a 1100 K, onde o γ -Ca₂P₂O₇ transforma-se em β -Ca₂P₂O₇ e ocorre a condensação dos grupos hidroxilas.

Os dados das termodecomposições estão resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Dados das análises das curvas termogravimétricas dos fosfatos de cálcio puros.

FOS	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)	T_{máx.} (K)
FOS0,5	0,21	305-361	320
	0,96	393-821	594
	0,38	884-991	931
	0,26	1026-1079	1066
FOS1,0	0,19	300-350	329
	3,2	680-790	754
	0,32	1030-1100	1058

3.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 3.9–3.12 referem-se à microscopia eletrônica de varredura para o FOS0,5; FOS1,0; FOS1,3 e FOS1,5; respectivamente.

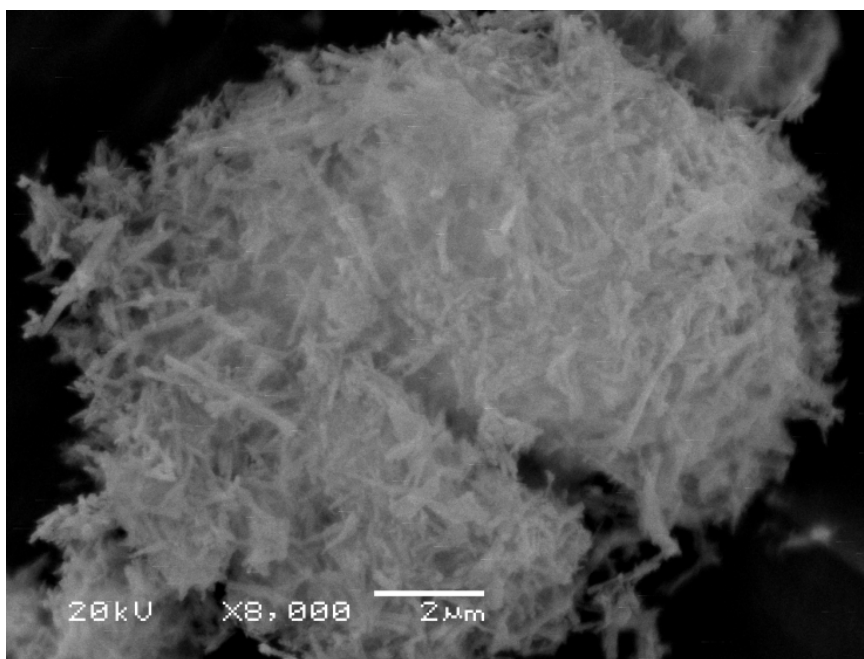
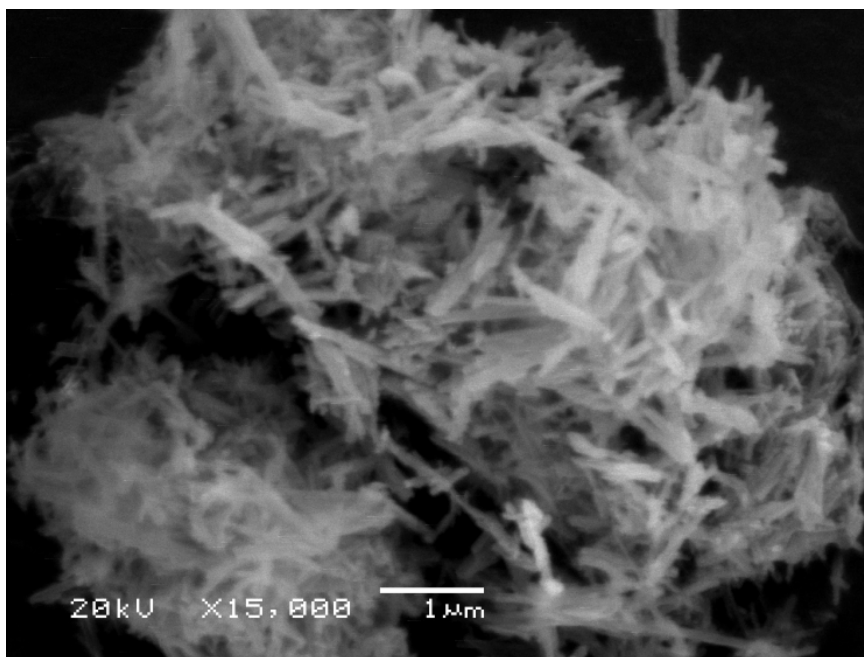


Figura 3.9. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS0,5.

Pela Figura 3.9, observa-se a formação de uma única fase, a monetita deficiente em cálcio, em que as partículas apresentam o formato de agulha.

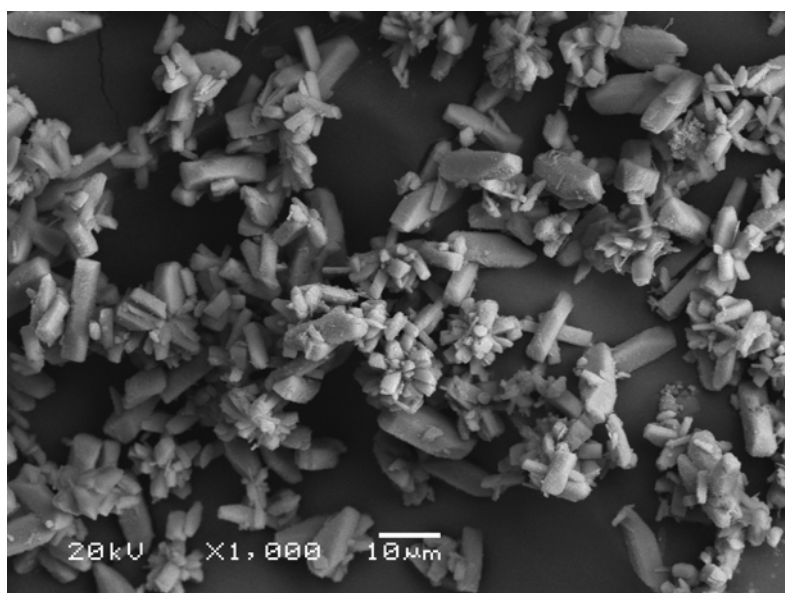
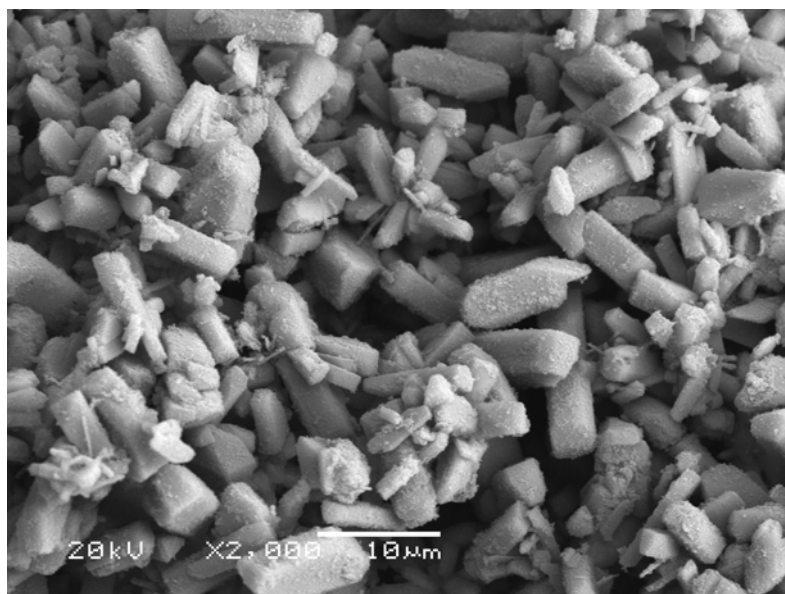


Figura 3.10. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,0.

Observa-se pelas microscopias eletrônicas de varredura da Figura 3.10 que o fosfato de razão FOS1,0 apresenta a formação de uma única fase. A superfície apresenta-se plana, bem definida, e as partículas possuem a forma de blocos, que são característicos da monetita.

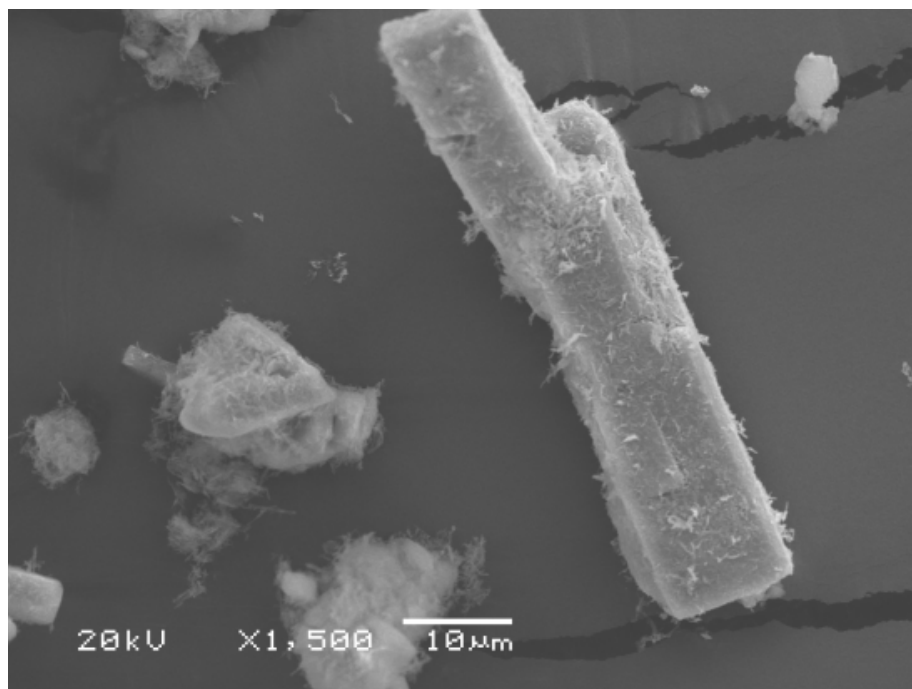
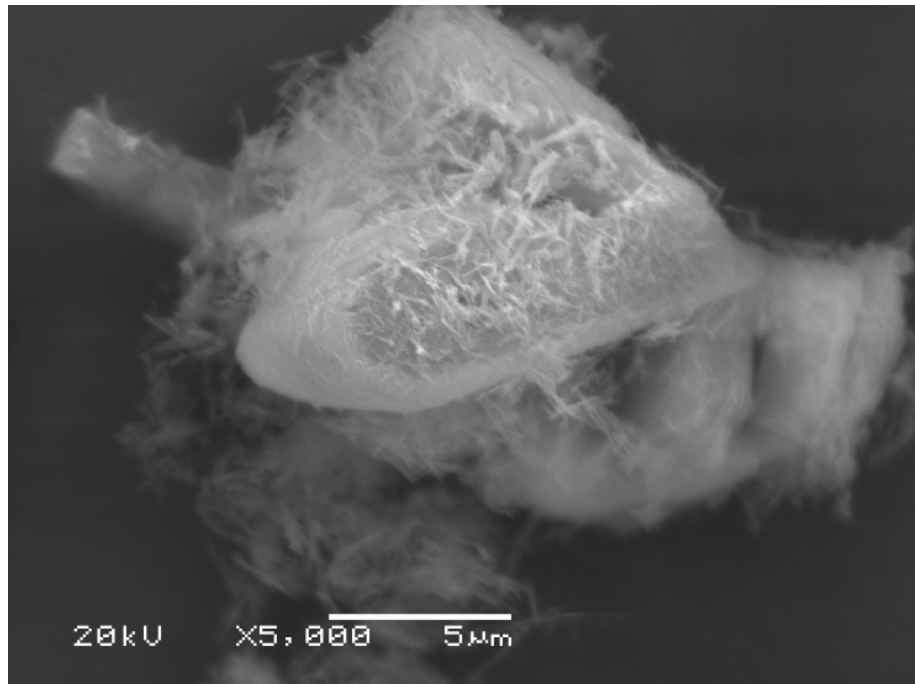


Figura 3.11. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,3.

Pelas Figuras 3.11 e 3.12, observa-se que ambos os fosfatos formaram duas fases distintas. Encontram-se partículas em forma de blocos, típicos da monetita, e uma outra fase.

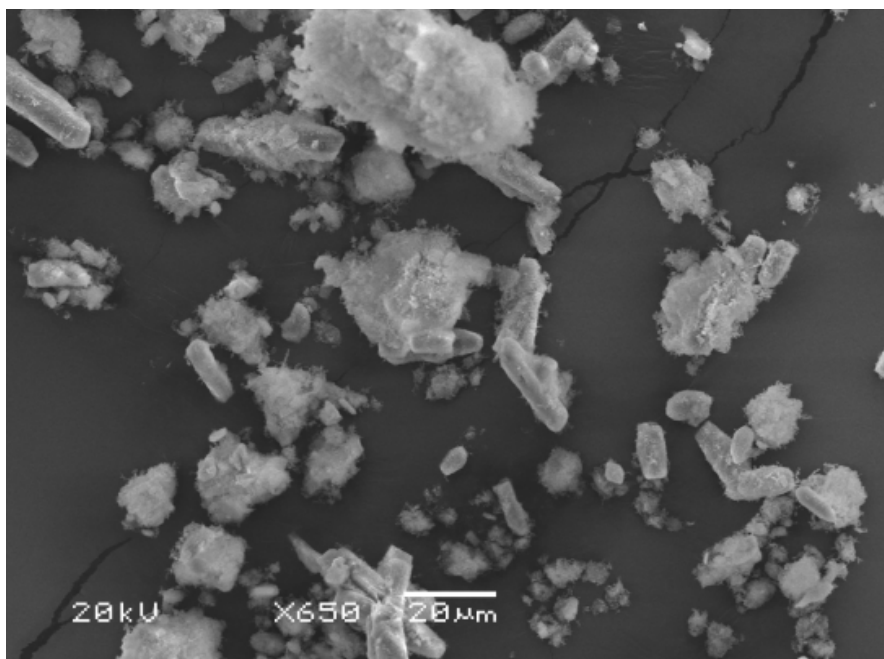


Figura 3.12. Microscopias Eletrônicas de varredura do FOS1,5.

3.2 - Caracterização das matrizes de fosfato de cálcio organofuncionalizadas

A reatividade dos fosfatos frente aos agentes sililantes deve-se principalmente à 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 deste trabalho.

3.2.1 - Difratometria de Raios-X

Nas Figuras 3.13 a 3.16 encontram-se os difratogramas dos fosfatos puros e suas formas funcionalizadas com o agente sililante 3-mercaptopropil-trimetoxissilano. Em todos eles, observa-se que não houve alteração das distâncias interlamelares no fosfato modificado, pois não existiu nenhum deslocamento em seus picos característicos, conforme apresentado na Tabela 3.3 para a monetita. Isto sugere que o

ancoramento dos grupos orgânicos ocorreu apenas na superfície da monetita.

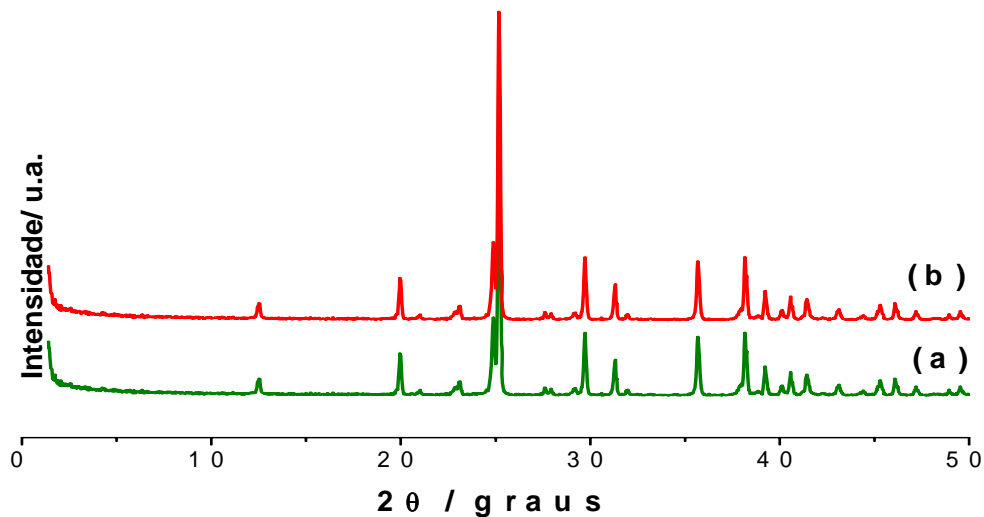


Figura 3.13. Difratoograma de Raios-X para FOS0,5 (a) e FOS0,5SH2 (b).

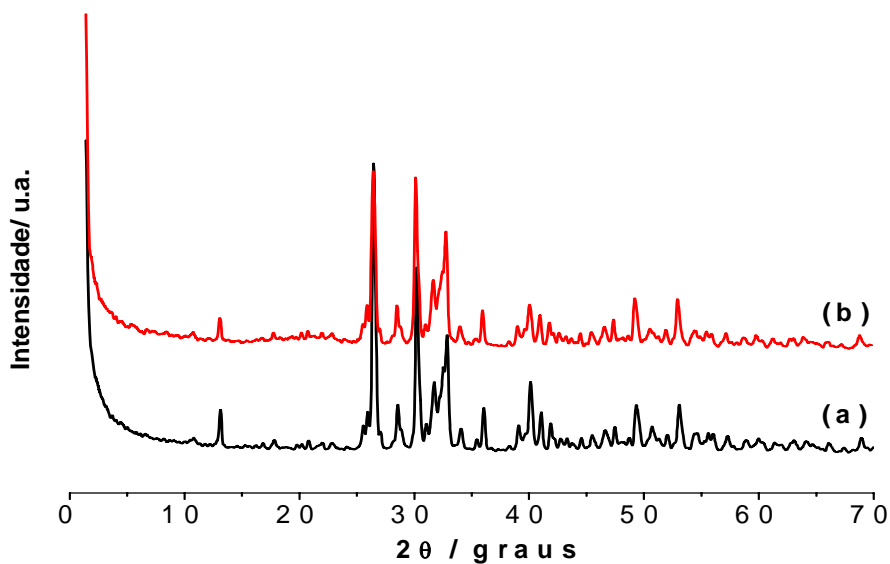


Figura 3.14. Difratoograma de Raios-X para FOS1,0 (a) e FOS1,0SH2 (b).

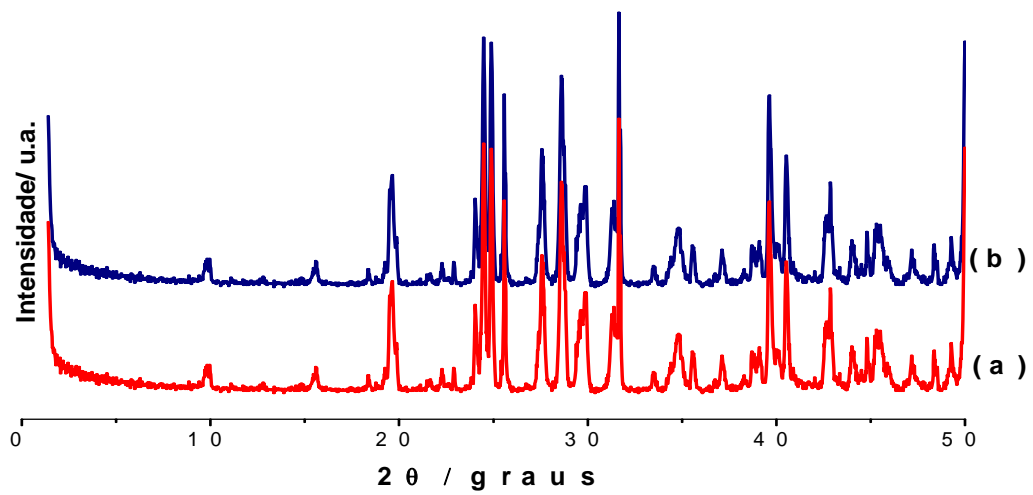


Figura 3.15. Difratoograma de Raios-X para FOS1,3 (a) e FOS1,3SH2 (b).

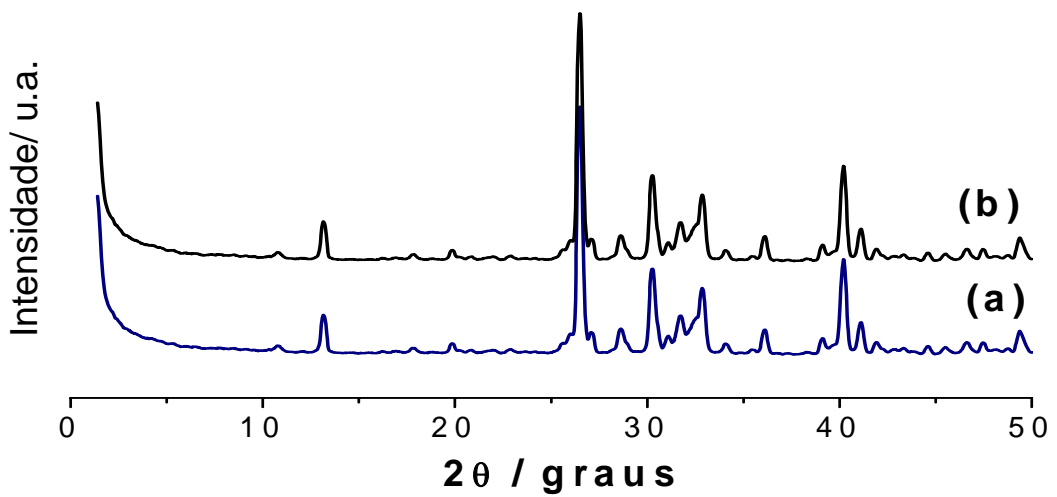


Figura 3.16. Difratoograma de Raios-X para FOS1,5 (a) e FOS1,3SH2 (b).

Tabela 3.3. Dados das distâncias interlamelares obtidas pela fórmula de Bragg para o FOS1,0 e FOS1,0SH2.

FOS	Plano (hkl)	2θ (Graus)	d (nm)
FOS1,0	(001)	13,20	0,670
	(002)	26,52	0,335
	(003)	40,17	0,224
FOS1,0SH2	(001)	13,20	0,670
	(002)	26,52	0,335
	(003)	40,17	0,224

3.2.2 - Análise Elementar

As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram os valores de análise elementar de C, H e S dos fosfatos de cálcio silanizados com 5,0 (FOSSH1) e 10,0 cm³ (FOSSH2) de agente sililante, respectivamente. Partindo dos percentuais de carbono e enxofre, foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorados. Os teores de enxofre sugeriram 1,13; 1,38; 1,06 e 0,71 mmolg⁻¹ de grupos ancorados nas superfícies FOS0,5SH1, FOS1,0SH1, FOS1,3SH1 e FOS1,5SH1, respectivamente. Já os teores de enxofre ancorados nas superfícies dos fosfatos silanizados com 10,0 cm³ do silano foram um pouco menores, fato que pode ter ocorrido devido ao impedimento estérico das moléculas do silano presentes em excesso. Isso indica que 5,0 cm³ é a quantidade estequiométrica suficiente para imobilização. Por outro lado, o conjunto de dados sugere a efetividade das reações.

Tabela 3.4. Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), enxofre (S) e relação molar C/S experimental e teórica dos fosfatos silanizados com 5,0 cm³ de mercapto.

Superfície	(C)		(H)	(S)		C/S	
	%	mmol.g ⁻¹	%	%	mmol.g ⁻¹	exp	teo
FOS0,5SH1	6,09	5,07	1,20	3,63	1,13	4,47	4,0
FOS1,0SH1	8,07	6,72	1,58	4,41	1,38	4,87	5,0
FOS1,3SH1	5,60	4,66	1,32	3,39	1,06	4,39	4,0
FOS1,5SH1	3,52	2,93	0,99	2,26	0,71	4,15	4,0

Tabela 3.5. Análise elementar de carbono (C), Hidrogênio (H), enxofre (S) e relação molar C/S experimental e teórica dos fosfatos silanizados com 10,0 cm³ de mercapto.

Superfície	Carbono (C)		Hidrogênio (H)		Enxofre (S)		C/S	
	%	mmol.g ⁻¹ ₁	%	mmol.g ⁻¹	%	mmol.g ⁻¹ ₁	exp	teo
FOS0,5SH2	-	-	-	-	2,72	0,85	-	-
FOS1,0SH2	6,69	5,57	1,50	15,00	3,03	0,95	5,89	6,0
FOS1,3SH2	4,76	3,96	1,27	12,7	2,78	0,87	4,56	5,0
FOS1,5SH2	3,60	3,00	0,94	9,40	2,27	0,71	4,22	4,0

Partindo-se dos resultados das razões C/S, as estruturas apresentadas nas Figuras 3.17 e 3.18 foram propostas, considerando-se que o agente sililante reage apenas com as hidroxilas superficiais.

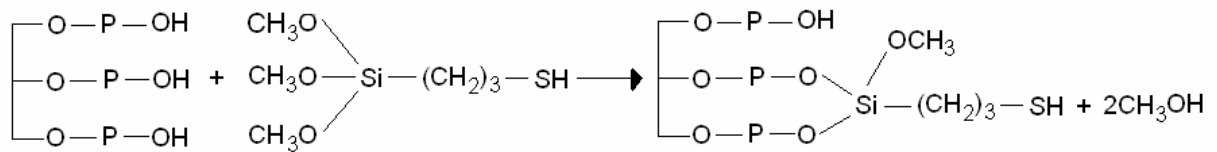


Figura 3.17. Estrutura sugerida para a reação entre a superfície do fosfato e o agente sililante, para a razão C/S=4,0.

Nesse caso, o organossilano encontra-se ligado à superfície do material de forma bidentada e na reação há liberação de dois mols de álcool metílico.

Em uma segunda possibilidade, nos sólidos em que a razão C/S foi 5,0; a molécula de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano foi imobilizada na superfície de forma monodentada com liberação de um mol de álcool metílico. Estas propostas de reações podem ser confirmadas pela análise de RMN ^{31}P dos materiais.

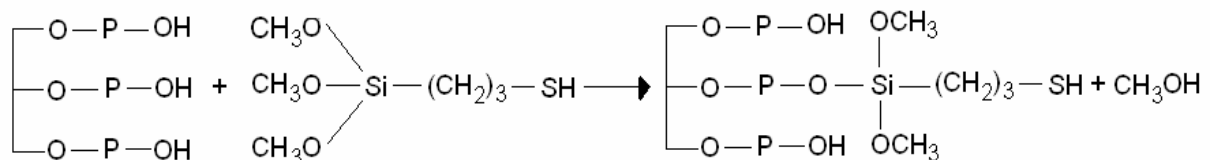


Figura 3.18. Estrutura sugerida para a reação entre a superfície do fosfato e o agente sililante, para a razão C/S=5,0.

3.2.3 - Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros dos fosfatos de cálcio nas razões Ca/P de 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5 modificados organicamente pelo agente sililante 3-mercaptopropiltrimetoxissilano são mostrados nas Figuras 3.19 - 3.22:

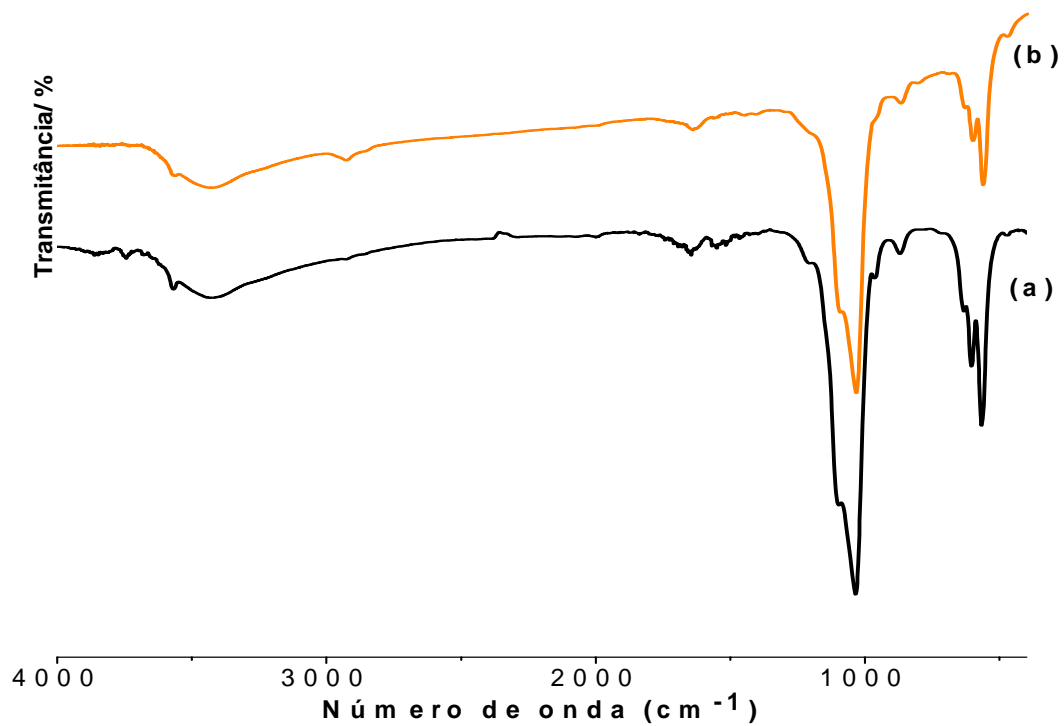


Figura 3.19. Espectros na região do IV do (a) FOS0,5 e (b) FOS0,5SH2.

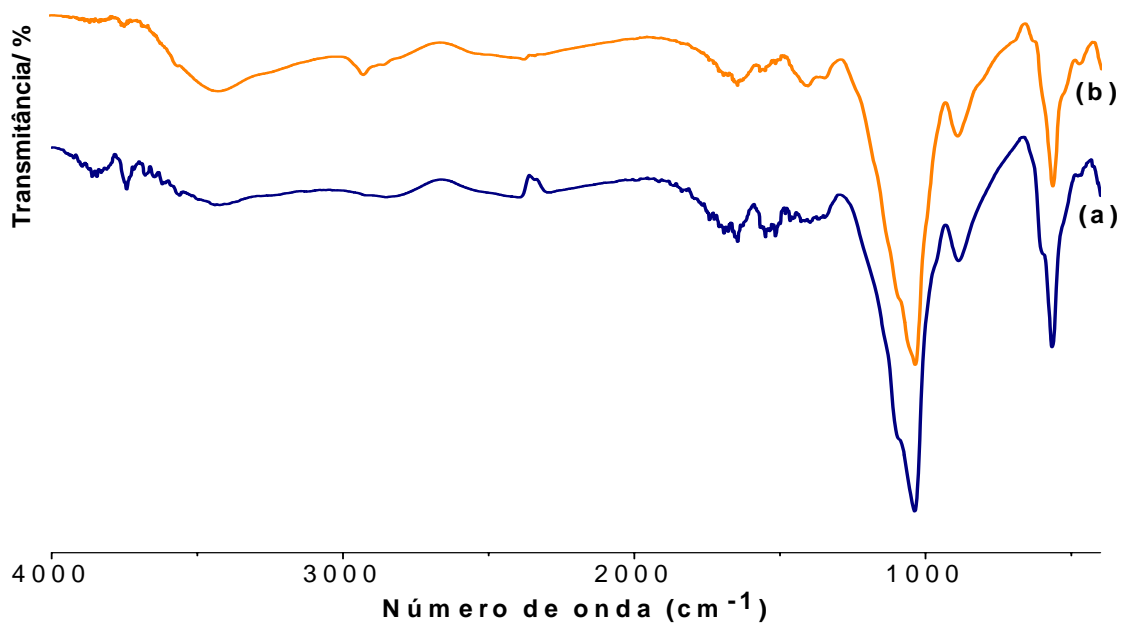


Figura 3.20. Espectros na região do IV do (a) FOS1,0 e (b) FOS1,0SH2.

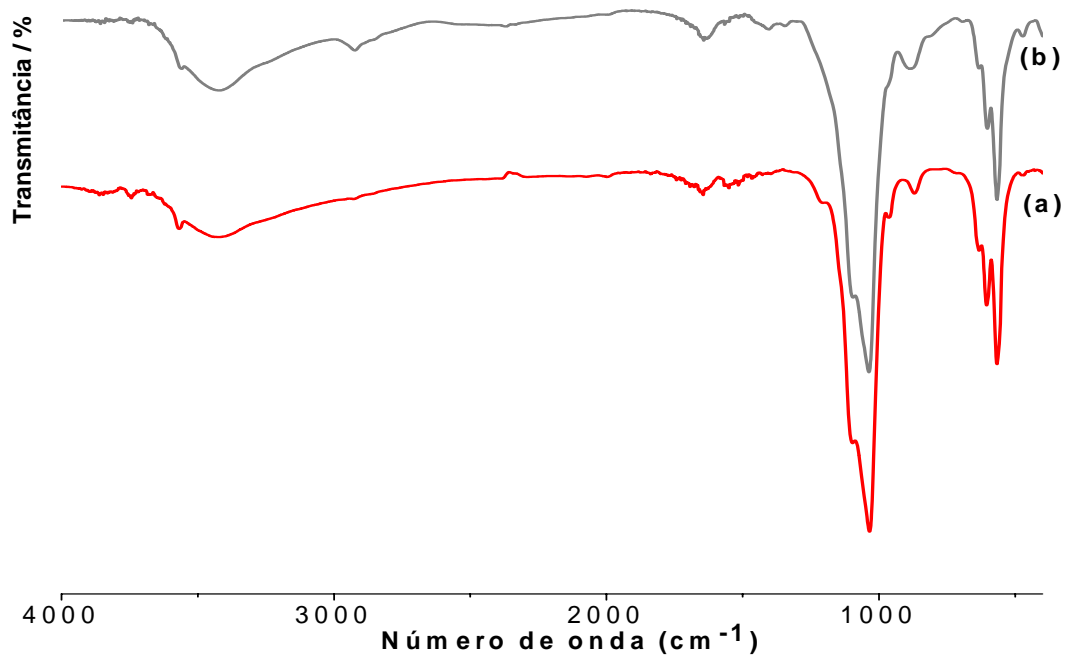


Figura 3.21. Espectros na região do IV do (a) FOS1,3 e (b) FOS1,3SH2.

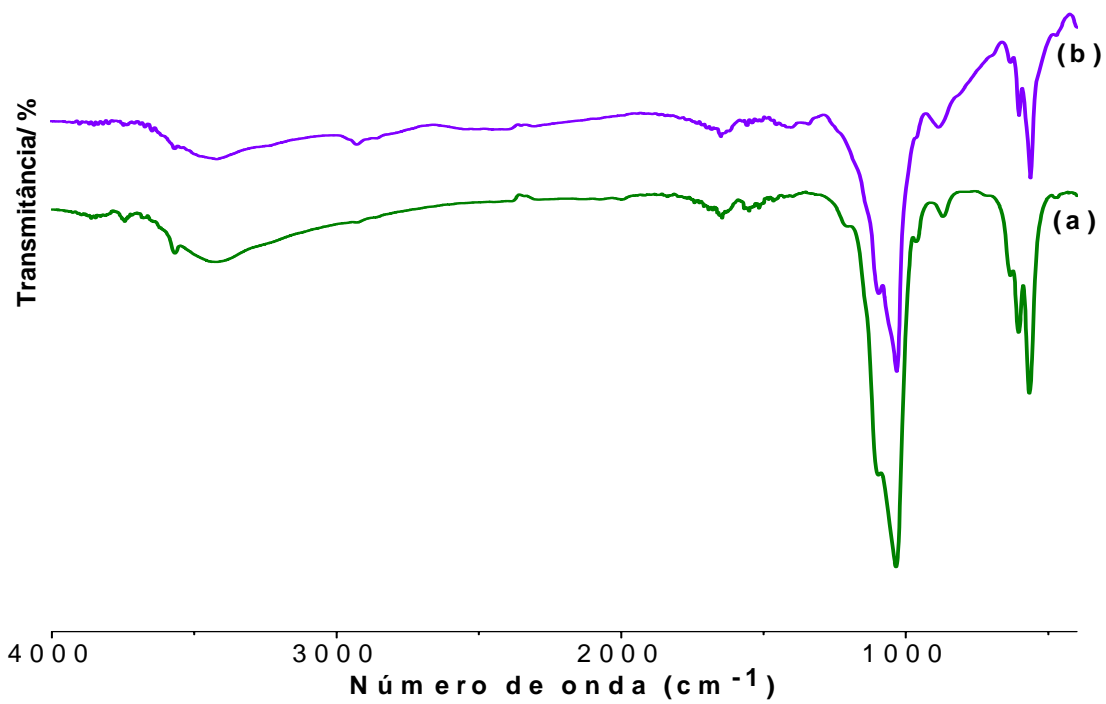


Figura 3.22. Espectros na região do IV do (a) FOS1,5 e (b) FOS1,5SH2.

Os fosfatos organofuncionalizados continuaram a apresentar o conjunto de absorções, já citado para os fosfatos puros. Após a organofuncionalização das matrizes dos fosfatos, surgiram novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1} ^[80], sugerindo que a cadeia orgânica do agente sililante foi incorporada à estrutura inorgânica dos fosfatos. Nota-se a ausência da banda relativa ao modo vibracional de estiramento de -SH, em torno de 2560 a 2650 cm^{-1} possivelmente devido a baixa quantidade desses grupos que foi ancorada. Esse mesmo comportamento tem sido observado em sílica gel. Apenas para sólidos obtidos pela hidrólise desse silano, em que a quantidade de grupos é muito superior a 2,0 mmol g^{-1} é que tem-se observado a banda do estiramento -SH.

Outro aspecto a ser analisado nas Figuras 3.19 - 3.22 é a diminuição da banda associada ao estiramento P-O(H) em HPO_4^{2-} , após a reação de funcionalização com o agente sililante, o que sugere um efetivo processo de imobilização covalente do agente sililante nas matrizes dos fosfatos.

3.2.4 - Termogravimetria

As Figuras 3.23 e 3.24 apresentam as curvas termogravimétricas para os fosfatos puros e as matrizes silanizadas.

Pelas termodecomposições do FOS0,5; FOS0,5SH1 e FOS0,5SH2, sobrepostas na Figura 3.23, podemos observar que a perda total de massa foi de 11,19 % para o FOS0,5SH1 e 7,86 % para o FOS0,5SH2 que são maiores que a perda de 1,64 % para o fosfato precursor. Esses dados de perda de massa estão resumidos na Tabela 3.6 e são atribuídos à perda inicial de água adsorvida no material, à saída dos grupos orgânicos e à condensação das hidroxilas presentes na estrutura da monetita deficiente em cálcio.

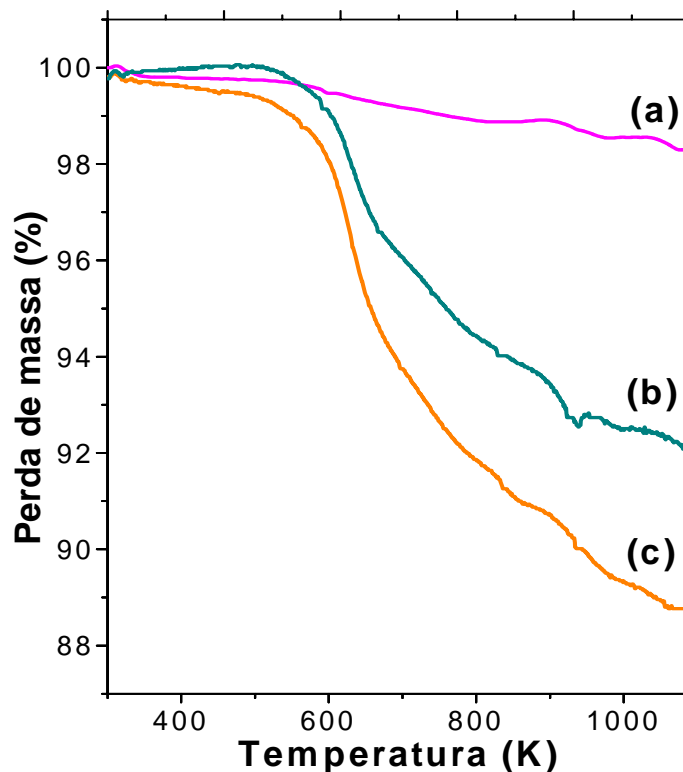


Figura 3.23. Curvas termogravimétricas do FOS0,5 (a), FOS0,5SH2 (b) e FOS0,5SH1 (c).

Para o híbrido FOS1,0SH1, a perda de massa foi de 13,6 % considerando a faixa de temperatura entre 300 e 1200 K, enquanto para o FOS1,0SH2 esta perda foi de 11,7 %, que são maiores que a perda de massa de 4,0 % para o fosfato de cálcio precursor. Esses dados de decomposição térmica são atribuídos às etapas associadas à perda de massa relativa à água adsorvida, à saída dos grupos orgânicos e à decomposição da matriz já citado anteriormente. Estes dados estão presentes na Figura 3.24.

Para o FOS1,0SH1, a primeira perda de 0,14 % ocorreu entre 300 e 341 K relativa à saída da água adsorvida. A segunda perda de 5,3 % de massa na faixa de temperatura de 565 K a 697 K foi atribuída à saída parcial do grupo orgânico. Na terceira perda de 8,02 % no intervalo de

698 a 1129 K ocorreu a saída total do grupo orgânico, a decomposição da monetita em pirofosfato e a condensação dos grupos hidroxilas. Para o FOS1,0SH2, a primeira perda de 0,12 % foi atribuída à saída de água adsorvida na faixa de temperatura de 300 a 341 K. A segunda perda de 3,2 % foi atribuída à saída parcial do grupo orgânico, entre 571 e 682 K. Na terceira perda de massa de 7,95 %, no intervalo de temperatura 694 e 1131 K, houve a saída total do grupo orgânico, a decomposição da monetita em pirofosfato e a condensação dos grupos hidroxila.

A maior perda de massa para os FOSSH1 comparada à termodecomposição dos FOSSH2 está de acordo com os dados de análise elementar de C, H e S, em que houve uma maior ancoragem destes elementos na superfície do fosfato quando as matrizes foram silanizadas com 5 cm³ do mercapto.

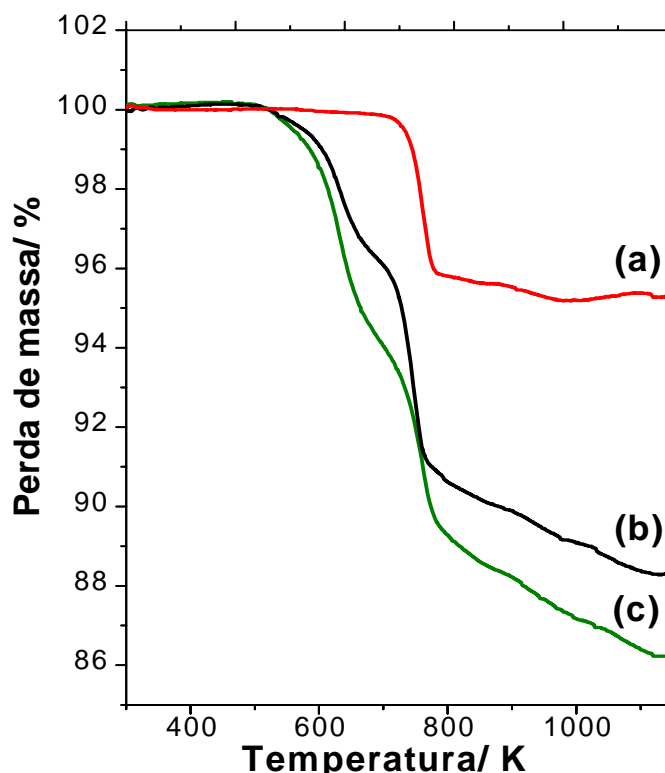


Figura 3.24. Curvas termogravimétricas do FOS1,0 (a), FOS1,0SH2 (b) e FOS1,0SH1 (c).

Tabela 3.6. Dados das análises das curvas termogravimétricas dos fosfatos de cálcio silanizados.

FOS	Perda de massa (%)	Faixa de T (K)	T_{máx.} (K)
FOS0,5SH1	0,14	302-349	320
	5,39	361-686	629
	1,78	698-786	741
	1,14	788-875	835
	2,59	881-1089	1044
FOS0,5SH2	0,23	303-351	323
	3,99	454-689	632
	2,59	678-854	774
	2,08	854-1089	910
FOS1,0SH1	0,14	300-340	312
	5,3	565-697	634
	8,02	698-1129	747
FOS1,0SH2	0,12	300-341	312
	3,2	571-682	632
	7,95	694-1131	760

3.2.5 - Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P

Os espectros de RMN ³¹P para os fosfatos organofuncionalizados estão na Figura 3.25. Após a reação de silanização os deslocamentos δ (ppm) observados foram os seguintes: FOS0,5SH2 (δ -1,49 e 0,64 ppm), FOS1,0SH2 (δ -4,06; -2,56 e 0,64 ppm), FOS1,3SH2 (δ -4,27; -1,92 e 0,64 ppm) e FOS1,5SH2 (δ -4,27; -2,35 e 0,64 ppm). Comparando-se com os resultados obtidos para os fosfatos precursores, observa-se que houve deslocamento dos picos para frequências mais baixas, em campo mais blindado, mais protegido [80]. Isto sugere que os átomos de P passaram a apresentar uma maior densidade eletrônica em torno deles,

devido à substituição dos átomos de H dos fosfatos, cuja eletronegatividade é ($\chi=2,2$), por átomos de Si da molécula do organossilano immobilizado na superfície do fosfato, que são menos eletronegativos ($\chi = 1,90$).

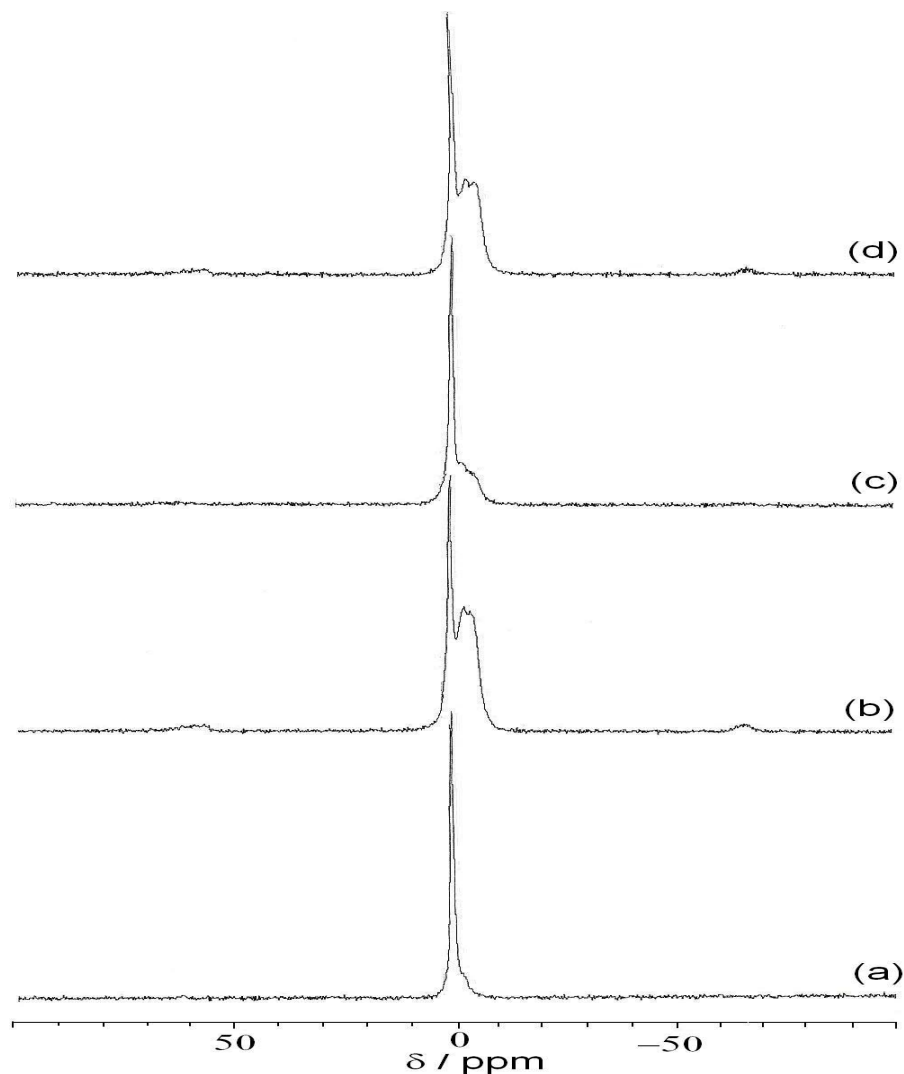


Figura 3.25. Espectro RMN ^{31}P dos fosfatos modificados (a) FOS0,5SH₂, (b) FOS1,0SH₂, (c) FOS1,3SH₂ e (d) FOS1,5SH₂.

3.3 - Troca iônica e adsorção de Cu^{2+} nas matrizes dos fosfatos

São diversos os fatores que influenciam as reações de adsorção e troca iônica de metais em solução como tempo, concentração, pH, temperatura, entre outros. Dentre estes, serão discutidos a influência do

tempo e da concentração. Neste caso foram obtidas isotermas de tempo para uma das matrizes precursoras, o FOS1,0 (monetita) e para as matrizes organofuncionalizadas, obteve-se isotermas de tempo e de concentração.

3.3.1 – Ensaios adsortivos

A capacidade de extração de cátions de Cu^{2+} de soluções aquosas foi determinada, levando-se em consideração o efeito do tempo de contato em cujo ensaio a concentração do metal foi fixada em $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ e o tempo da reação foi variado em intervalos pré-estabelecidos. Pela avaliação da isoterma da Figura 3.26, podemos observar que o equilíbrio cinético ocorreu após 14 horas para matriz da monetita obtendo-se uma capacidade máxima de troca iônica para Cu^{2+} de $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$.

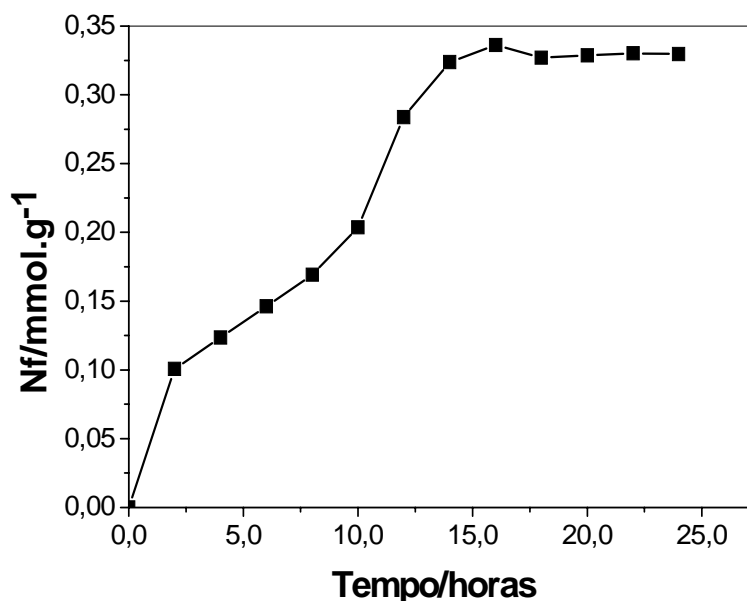


Figura 3.26. Isoterma de tempo da monetita pura a 298 K e 1 atm.

A isoterma de tempo da monetita foi classificada como sendo do tipo 2S, conforme a classificação de Guilles.

Todas as superfícies modificadas pela imobilização do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano $(\text{OCH}_3)_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-SH}$ adsorveram cátions divalentes como o Cu^{2+} em solução aquosa. A Figura 3.27 apresenta as isotermas de tempo para as matrizes modificadas.

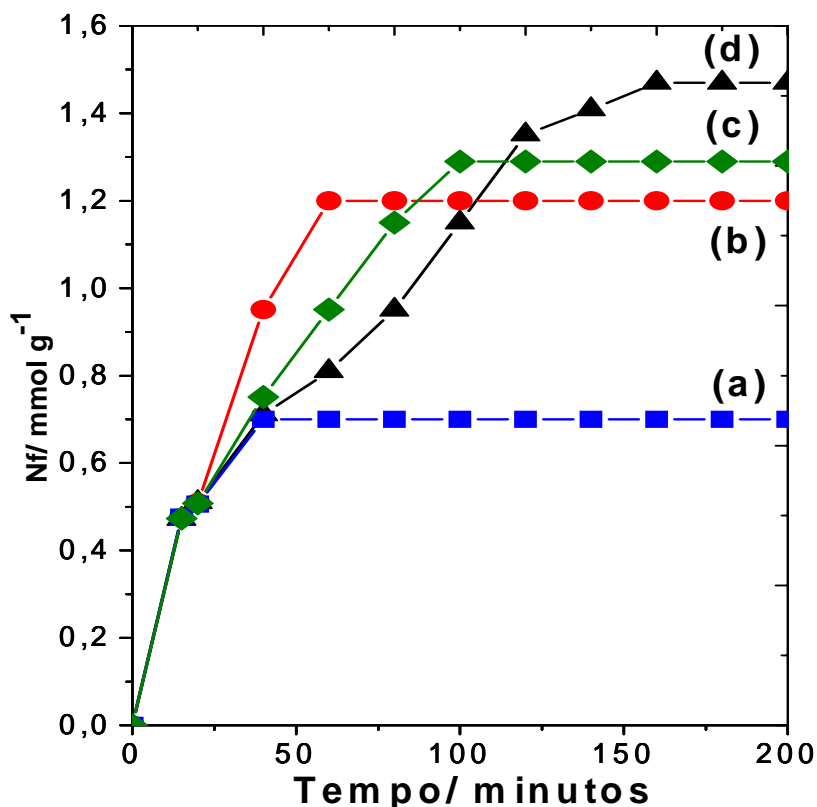


Figura 3.27. Isoterma de tempo para adsorção de Cu^{2+} nas matrizes (a) FOS1,0SH2, (b) FOS0,5SH2, (c) FOS1,3SH2 e (d) FOS1,5SH2 a 298 K e 1 atm.

O perfil das isotermas, apesar da capacidade de adsorção do Cu^{2+} dos fosfatos modificados serem distintas, foi semelhante, exceto para o FOS1,5SH2. Comparando os diversos sólidos observou-se que o tempo de equilíbrio para o fosfato precursor foi em torno de 14 horas. No entanto, para os sólidos modificados o tempo de equilíbrio foi variado. Observa-se pelas isotermas que o FOS0,5; FOS1,0; FOS1,3 e FOS1,5 atingiram o equilíbrio após 60, 40, 100 e 160 minutos, respectivamente. Esse fato pode ser devido à natureza do processo interativo dos cátions com o sólido. O processo interativo do metal com o fosfato pode ocorrer por

troca iônica envolvendo os cátions de cálcio (processo de cinética lenta) ou por complexação do metal de transição (cinética rápida) onde as coordenações ocorrem através dos pares de elétrons disponíveis pertencentes aos átomos de enxofre, que se encontram nas cadeias pendentes, ligadas à matriz inorgânica [5]. Para os fosfatos modificados os centros básicos do S são os principais responsáveis pela adsorção do metal, apesar da troca iônica também estar ocorrendo simultaneamente.

As quantidades de cobre retiradas de solução (N_f) após atingirem o equilíbrio foram de 1,2; 0,7; 1,3 e 1,5 mmol g⁻¹ para os fosfatos FOS0,5SH2, FOS1,0SH2, FOS1,3SH2 e FOS1,5SH2, respectivamente. Comparando estes valores com o N_f da monetita pura, observamos que houve um acréscimo na capacidade de adsorção do metal.

As isotermas de concentração para adsorção de cobre envolvendo os fosfatos FOSSH1 estão sobrepostas na Figura 3.28 e foram classificadas como sendo do tipo L1, conforme a classificação de Guilles. A capacidade de extração de Cu²⁺ para FOS0,5SH1; FOS1,0SH1; FOS1,3SH1 e FOS1,5SH1 foram 1,3; 0,8; 1,5 e 1,6 mmol g⁻¹, respectivamente.

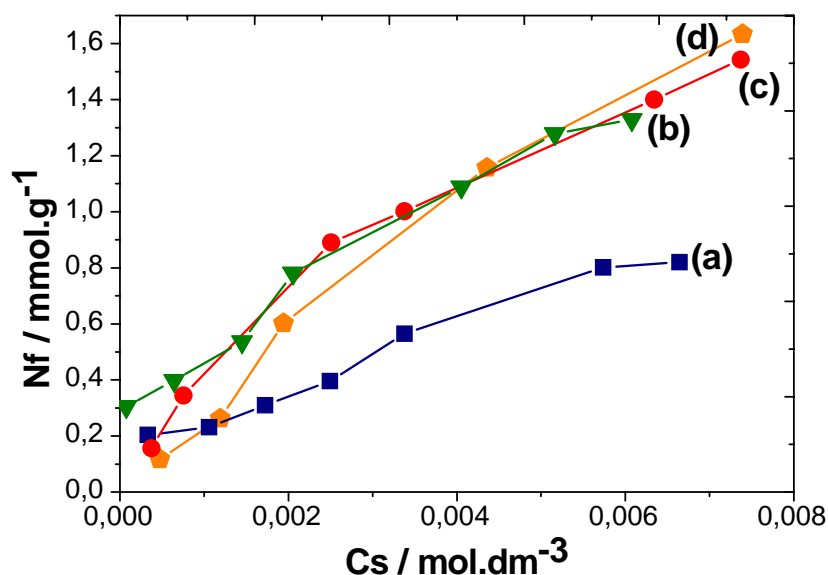


Figura 3.28. Isotermas de concentração para adsorção de Cu²⁺ para as matrizes (a) FOS1,0SH1, (b) FOS0,5SH1, (c) FOS1,3SH1 e (d) FOS1,5SH1 a 298 K e 1 atm.

As isotermas das matrizes FOS0,5SH2 e FOS1,0SH2 estão visualizadas na Figura 3.29. As isotermas foram classificadas como sendo do tipo S1 para o FOS0,5SH2 e L4 para o FOS1,0SH2, de acordo com a classificação de Guilles. Conforme se observa, a matriz FOS0,5SH2 apresentou um patamar de saturação em $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$ cujos dados não se ajustaram ao modelo de adsorção em monocamada de Langmuir.

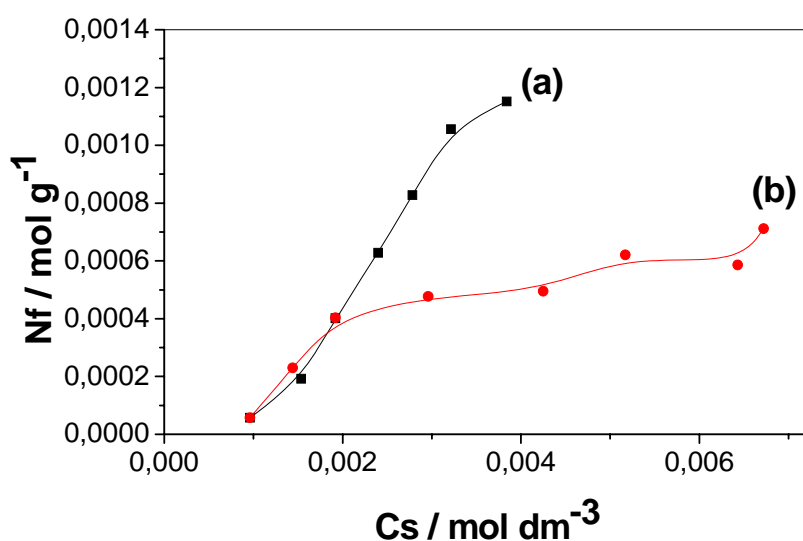


Figura 3.29. Isotermas de concentração para adsorção de Cu^{2+} para as matrizes (a) FOS0,5SH2 e (b) FOS1,0SH2 a 298 K e 1 atm.

Por outro lado a matriz FOS1,0SH2 apresentou o valor de adsorção máximo de $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ na faixa de concentração estudada. Nesse caso, os dados se ajustaram ao modelo de Langmuir apresentando um $r = 0,9932$ conforme mostra a Figura 3.30.

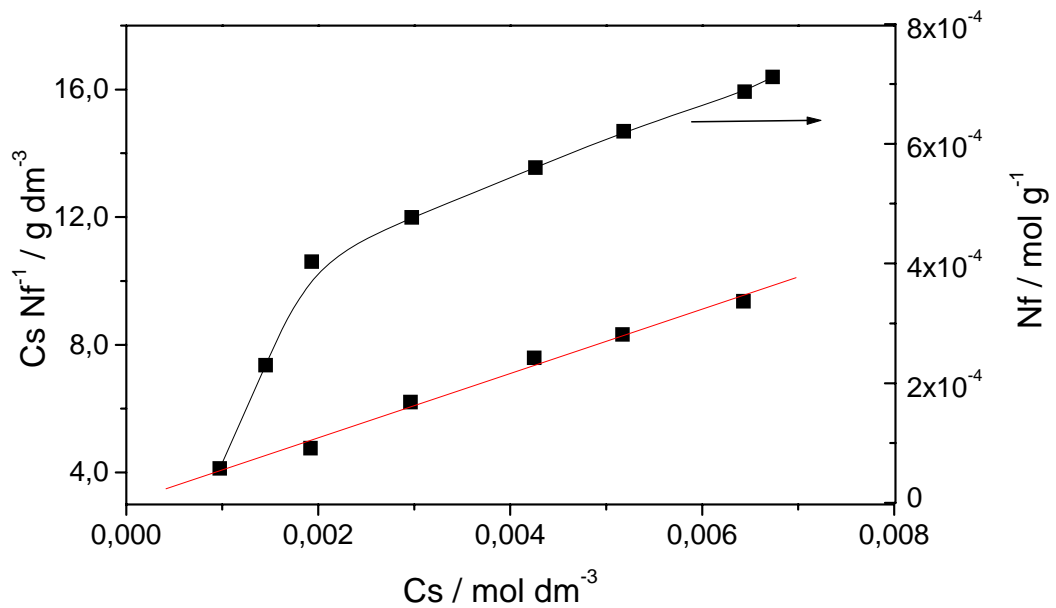


Figura 3.30. Linearização da isoterma de concentração na adsorção de Cu^{2+} em FOS1,0SH2 a 298 K e 1 atm.

Fatores como temperatura e tempo de reação, pH do meio, concentração dos reagentes, dentre outros, influenciam as reações de troca iônica e de adsorção. Na Tabela 3.7 são apresentados os valores de pH das soluções de Cu^{2+} nas diversas concentrações utilizadas, bem como as várias espécies de Cu^{2+} que foram calculadas utilizando o programa MINTEQ.

Tabela 3.7. Espécies de Cu^{2+} em diferentes valores de pH de acordo com a variação da concentração das soluções aquosas de nitrato de cobre (II) a 298 K.

Concentração (M) das soluções de Cu^{2+}	pH	Espécie	%
0,001	5,27	Cu^{2+}	99,30
		$\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$	0,18
		$\text{Cu}(\text{OH})^+$	0,51
0,002	5,20	Cu^{2+}	99,34
		$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0,24
		CuOH^+	0,41
0,003	4,90	Cu^{2+}	99,71
0,004	4,98	Cu^{2+}	-
0,005	4,61	Cu^{2+}	99,86
0,006	4,56	Cu^{2+}	-
0,007	4,49	Cu^{2+}	99,89
0,008	4,35	Cu^{2+}	99,93
0,009	4,28	Cu^{2+}	-
0,01	4,33	Cu^{2+}	-

Observa-se pela Tabela 3.7, que as espécies de Cu^{2+} estão presentes em concentrações superiores a 99,0% em todas as soluções avaliadas pelo programa.

Em trabalho realizado por Silva ^[5], onde a monetita foi organofuncionalizada com os agentes sililantes 3-aminopropiltrimetoxissilano, propiletlenodiamino-trimetoxissilano e propildietilenotriaminotrimetoxissilano, observou-se que a reação praticamente entrou em equilíbrio cinético após 30 minutos para as superfícies com valores máximos de troca iônica por Cu^{2+} de 0,41; 0,68 e 0,80 mmol g^{-1} , respectivamente, para as matrizes silanizadas. Os valores apresentados pelos sólidos apresentados aqui estão na mesma faixa e em alguns casos superiores aos obtidos para as matrizes citadas anteriormente.

Capítulo IV

Conclusões

4.0 - CONCLUSÕES

- ✓ Os fosfatos de cálcio obtidos pelo método da precipitação entre os sais precursores de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, apenas variando-se as razões molares Ca/P de 0,5; 1,0; 1,3 e 1,5, foram caracterizados como sendo a monetita deficiente em cálcio para a razão Ca/P=0,5, a monetita estequiométrica para a razão Ca/P=1,0. Nas razões Ca/P=1,3 e 1,5 houve a formação de duas fases, a monetita e a hidroxiapatita.
- ✓ Os difratogramas de Raios-X dos fosfatos modificados não se alteram após reação e não ocorreu mudança na posição dos picos de difração sugerindo a ocorrência de reação na superfície do sólido sem alteração significativa na estrutura cristalina.
- ✓ Para os fosfatos de cálcio modificados organicamente através de reação de silanização com o organossilano 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, de acordo com os dados de CHS, os teores de enxofre sugeriram 1,13; 1,38; 1,06 e 0,71 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de grupos ancorados nas superfícies FOS0,5SH1, FOS1,0SH1, FOS1,3SH1 e FOS1,5SH1, respectivamente.
- ✓ Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho apresentaram para todos os fosfatos silanizados, as bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm^{-1} , sugerindo que a cadeia orgânica do agente sililante foi incorporada à estrutura inorgânica dos fosfatos.
- ✓ Pela análise termogravimétrica, observou-se que os híbridos FOS1,0SH1 e FOS1,0SH2 apresentaram uma maior perda de massa,

tendo sido de 13,6 e 11,7 %, comparados à perda de apenas 4,0 % para o fosfato puro, que foi atribuída à saída do grupo orgânico da estrutura. Já no FOS0,5 a perda total de massa foi de 11,19 % para o FOS0,5SH1 e 7,86 % para o FOS0,5SH2 que são maiores que a perda de 1,64 % para o fosfato precursor.

- ✓ Pela RMN ^{31}P também ocorreu deslocamento dos picos para valores em campo mais blindado, devido a nova ligação química formada entre o (OH) (do grupo HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^-) e o silício da molécula do organossilano.
- ✓ Os fosfatos modificados organicamente, apresentaram uma maior eficiência na capacidade de adsorção de cobre em solução aquosa que o fosfato precursor. Para a monetita o equilíbrio cinético foi estabelecido após 14 horas, obtendo-se uma capacidade máxima de troca iônica para Cu^{2+} de $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$. As quantidades de cobre retiradas de solução (N_f) foram de 1,3; 0,8; 1,5 e 1,6 mmol g^{-1} para as matrizes FOS0,5SH1; FOS1,0SH1; FOS1,3SH1 e FOS1,5SH1 e 1,2; 0,7; 1,3 e 1,5 mmol g^{-1} para os fosfatos FOS0,5SH2, FOS1,0SH2, FOS1,3SH2 e FOS1,5SH2, respectivamente.
- ✓ As isotermas foram classificadas como sendo do tipo classificadas como sendo do tipo L1 para as matrizes FOSSH1 e S1 para o FOS0,5SH2 e L4 para o FOS1,0SH2, de acordo com a classificação de Gilles.
- ✓ A matriz FOS1,0SH2 apresentou o valor de adsorção máximo de $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ na faixa de concentração estudada com ajuste ao modelo de Langmuir cujo r foi igual a 0,9932.

Capítulo V

Referências Bibliográficas

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VIEIRA, E.F.S., et al., Efeito do contra-íon e pH no processo de extração de Hg (II) por sílica gel funcionalizada, *Anais da 58ª Reunião Anual da SBPC*, Florianópolis, Julho/2006.
- [2] FARIAS, R.F. *Química de coordenação-fundamentos e atualidades*. São Paulo: Átomo, 2005.
- [3] BASÍLIO, M.S., et al., Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro, *Química Nova*, **28:822, 2005**.
- [4] FONSECA, M.G.; AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, *Química Nova*, **26:699, 2003**.
- [5] SILVA, O.G.; FONSECA, M.G.; ARAKAKI, L.N.H., Silylated calcium phosphates and their new behaviour for copper retention from aqueous solution, *Colloids and surfaces*, **301:376, 2007**.
- [6] ARAKAKI, L.N.H.; AIROLDI, C., O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros, *Química Nova*, **22:246, 1999**.
- [7] JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, **62:1005, 2004**.
- [8] PEREIRA, A.P.V.; VASCONCELOS, W.L.; ORÉFICE, R.L., Novos biomateriais: Híbridos orgânico-inorgânicos bioativos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **104, 1999**.
- [9] FARIAS, R.F.; AIROLDI, C., Síntese e reatividade de sílica lamelar, *Química Nova*, **23:88, 2000**.
- [10] AIROLDI, C.; FARIAS, R.F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente seqüestrante para metais, *Química Nova*, **23:496, 2000**.
- [11] ELLIOT, J.C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [12] HIJÓN, N. et al., Nanocrystalline bioactive apatite coatings, *Solid State Sciences*, **1: 2006**.

[13] KAWACHI, E.Y. *Fosfatos de cálcio: porosidade, potencial de interface e comportamento in vivo*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, 1997. Dissertação de Mestrado.

[14] ANDERSSON, J. et al., Sol-gel synthesis of a multifunctional, hierarchically porous silica/apatite composite, *Biomaterials*, **26:6827, 2005**.

[15] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre:Bookman, 2001.

[16] LEE, J.D. *Química inorgânica concisa*. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1996.

[17] SILVA, O.G. *Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânico formados a partir de reações de silanização da hidroxiapatita e monetita*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.

[18] SALEH, J., et al., Obtenção e avaliação de hidroxiapatita in vivo. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre.

[19] NUNES, L.M.; AIROLDI, C., Hidrogenofosfato de titânio lamelar: síntese, troca iônica e intercalação, *Química Nova*, **24:799, 2001**.

[20] HELEBRANT, A. JONÁSOVÁ, L.; SANDA, L., The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation, *Ceram-Silikáty*, **46:9, 2002**.

[21] LIMA, C.B.A.; AIROLDI, C., Topotatic exchange and intercalation of calcium phosphate, *Solid State Sciences*, **6:1245, 2004**.

[22] AIROLDI, C.; FARIAS, R.F., Alcoxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel, *Química Nova*, **27:84, 2004**.

[23] PADILLA, S. et al., The influence of the phosphorous content on the bioactivity of sol-gel glass ceramics, *Biomaterials*, **26:475, 2005**.

[24] KANGASNIEMI, I., et al., The stability of hydroxyapatite in an optimized bioactive glass matrix at sintering temperatures, *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, **2:133, 1991**.

[25] JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, **28:281, 2005**.

- [26] MATHEW, M.; TAKAGI, S., Structures of biological minerals in dental research, *Journal of the National Institute of Standards and Technology*, **106:1035, 2001**.
- [27] VILLACAMPA, A.I.; RUIZ, J.M.G., Synthesis of a new hydroxyapatite-silica composite material, *Journal of crystal growth*, **211:111, 2000**.
- [28] HARDING, I.S.; RASHID, N.; HING, K.A., Surface charge and the effect of excess calcium ions on the hydroxyapatite surface, *Biomaterials*, **26:6818, 2005**.
- [29] KANDORI, K.; MIYAGAWA, K.; ISHIKAWA, T., Adsorption of immunoglobulin G onto various synthetic calcium hydroxyapatite particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **273:406, 2004**.
- [30] OGAWA, C.A.; PLEPIS, A.M.G., Liberação *in vitro* de cloridrato de ciprofloxacina em compósitos hidroxiapatita:colágeno, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **12:115, 2002**.
- [31] JUN, J.H. et al., Mechanism of partial oxidation of methane over a nickel-calcium hydroxyapatite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **312:27, 2006**.
- [32] CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. *Physical ceramics, principles for ceramic science and engineering*. John Wiley & sons: United States of America, 1997.
- [33] REY, C., *Calcium phosphates for medical applications*. In: ZAHID, A. Calcium phosphates in biologic and industrial systems. Boston: Kluwer Academic Publishers, **216, 1998**.
- [34] LU, X.; LENG, Y., Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid, *Biomaterials*, **26:1097, 2005**.
- [35] LEE, Y.J.; KO, J.S.; KIM, H.M., The role of cell signaling defects on the proliferation of osteoblasts on the calcium phosphate apatite thin film, *Biomaterials*, **27:3738, 2006**.
- [36] ANMIN, H.; MING, L.; DALI, M., Preparation and characterization of a titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **267:79, 2007**.
- [37] LEGEROS, R.Z. et al., Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **14:201, 2003**.
- [38] HEYMANN, D.; PASSUTI, N., Bone substitutes: new concepts, *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, **9:179, 1999**.

- [39] GAVRILOVIC, A.L.; PIATTELLI, A.; ABE, K., Nerve growth factor β (NGF β) delivery via a collagen/hydroxyapatite (col/Hap) composite and its effects on new bone ingrowth, *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, **14:95, 2003**.
- [40] HU, C. et al., Efficient destruction of bacteria with Ti (IV) and antibacterial ions in co-substituted hydroxyapatite films, *Applied Catalysis B*, **73:345, 2007**.
- [41] LINEARES, C.F.; BRIKGI, M., Interaction between antimicrobial drugs and antiacid base on cancrinite-type zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **96:141, 2006**.
- [42] SUGYAMA, S.; OSAKA, T.; HIRATA, Y.; SOTOWA, K.I., Enhancement of the activity of oxidative hydrogenation of propane on calcium hydroxyapatite substituted with vanadate, *Applied Catalysis A*, **312:52, 2006**.
- [43] OPRE, Z. et al., Aerobic oxidation of alcohols by organically modified ruthenium hydroxyapatite, *Journal of Catalysis*, **241:287, 2006**.
- [44] CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI., Copper and zinc decontamination from single -and binary- metal solutions using hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, **146:164, 2007**.
- [45] LEGEROS, R.Z.; LEGEROS, J.P. Phosphate minerals in human tissues In:J.O. Niagru and P.B. Moore. *Eds. Phosphate Minerals*, **351:385, 1984**.
- [46] MA, Q.Y.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. *Environ. Sci. Technol.* **27:10, 1993**.
- [47] LOWER, S.K.; MAURICE, P.A.; TRAINA, S.J.; CARLSON, E.H. *Am. Miner.*, **83:58, 1998**.
- [48] RIBEIRO, C.C.; GIBSON, I.; BARBOSA, M.A. *Biomaterials* (Article in press), **1, 2005**.
- [49] AOKI, H. In: AOKI, H. *Science and medical applications of Hydroxyapatite*. Tokio:Takayama Press. System center, 5, 1991.
- [50] MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N.C.C.; MOREIRA, J.C.; BERTOLINO, L.C.; ROSSI, A.M. *J. Braz. Chemic. Soc.*, **16:62, 2005**.
- [51] XU, A.J.; RATHELEV, J. *Inorganic Synthesis*, **4:19, 1953**.
- [52] CHEN, X.; WRIGHT, J.V.; CONCA, J.L. *Water, air and soil pollution*, **98:57, 1997**.

[53] PADILHA, F.P.; FREITAS, J.S.; GOMES, M.F.T., Remoção de metais pesados usando carboapatita sintética. *Anais Associação Brasileira de Química*, **48:98, 1999.**

[54] SUZUKI, K.; ISHIGAKI, K.; MIYAKE, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **80:3157, 1984.**

[55] OLIVEIRA, E. *Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com aminas para a adição de nitrometano em ciclopentenona*. Brasília, Programa de Pós-Graduação em Química, UNB, 2006. Dissertação de mestrado.

[56] MACHADO, R.S.A., et al., Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions, *Talanta*, **63:317, 2004.**

[57] AUGUSTO FILHA, V.L.S. et al., Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, *Colloids Surfaces A*, **279:64, 2004.**

[58] PARKS, K.W.; JEONG, S.Y.; KWON, O.Y., Interlamellar of H-kenyaite with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Applied clay science*, **27:21, 2004.**

[59] HE, H. et al., Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal Colloid Interface Science*, **288:171, 2005.**

[60] MEURER, E.J. *Fundamentos de química do solo*. 2 ed. Porto Alegre: Gênese, 2004.

[61] FERNANDES, J.D. *Adsorção e mobilidade de chumbo em solos influenciadas pela adição de composto orgânico e carbonato de cálcio*. Areia, Programa de Pós-Graduação em manejo de solo e água, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.

[62] WAL, E.V. der, et al., Adsorption and desorption of Ca and PO₄ species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films, *Applied Surface Science*, **252:3843, 2006.**

[63] HATA, H., et al., Adsorption of taxol into ordered mesoporous silicas with various pore diameters, *Chemical Materials*, **11:1110, 1999.**

[64] THAKUR, S.K.; TOMAR, N.K.; PANDEYA, S.B., Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate, *Geoderma*, **130:240, 2006.**

[65] RENGARAJ, S., et al., Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN 97H. *Journal of Hazardous Materials*, **102:257, 2003**.

[66] BELLIER, N.; CHAZARENC, F.; COMEAU, Y., Phosphorous removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, **40:2965, 2006**.

[67] RAICEVIC, S.; RADOICIC, T.K.; ZOUBOULIS, A.I., In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *Journal of Hazardous Materials B*, **117:41, 2005**.

[68] MARCHAT, D.; BERNACHE-ASSOLANT, D. CHAMPION, E., Cadmium fixation by synthetic hydroxyapatite in aqueous solution- Thermal behaviour, *Journal of Hazardous Materials A*, **139:453, 2007**.

[69] RIO, J.G. del, et al., Retention of Cd, Zn and Co on hydroxyapatite filters, *Chemosphere*, **64:1015, 2006**.

[70] LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal American Chemistry Society*, **40:1361, 1918**.

[71] GUILLES, C.H.; SMITH, D. *Journal Colloid Interface Science*, **47:755, 1974**.

[72] LAZARINI, A.M.; AIROLDI, C., Synthesis and electrochemical properties of meldola blue intercalated into barium and calcium phosphates, *Sensors and actuators B*, **107:446, 2005**.

[73] SILVA, C.R.; AIROLDI, C.; COLLINS, K.E.; COLLINS, C.H., Influence of the TiO₂ content on the chromatographic performance and high pH stability of C₁₈ titanized phases, *Journal of Chromatography A*, **1114:45, 2006**.

[74] SHANMUGHARAJ, A.M.; RHEE, K.Y.; RYU, S.H., Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298:854, 2006**.

[75] GRODZ, I.Z., et al., Synthesis and properties of an inorganic-organic hybrid prepared by the sol-gel method, *Optical materials*, **26:207, 2004**.

[76] OYANE, A. et al., The formation of an antibacterial agent apatite composite coating on a polymer surface using a metastable calcium phosphate solution, *Biomaterials*, **27:3295, 2006**.

[77] ATKINS, P. *Físico-química, Fundamentos*. 3 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2003.

[78] SILVA, O.G. et al., Hydroxyapatite organofunctionalized with silylating agents to heavy cation removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **302:485, 2006**.

[79] WILSON, R.M. et al., Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca deficient apatite, *Biomaterials*, **26:1317, 2005**.

[80] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

[81] XU, J.; BUTLER, I.S.; GILSON, D.F.R., FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dehydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anhydrous dicalcium phosphate (CaHPO_4), *Spectrochimica Acta Part A*, **55:2801, 1999**.

[82] BORUM, L.; WILSON Jr., O.C., Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica, *Biomaterials*, **24:3681, 2003**.

[83] DERRIEN, A.C., et al., Thermal behaviour of composites aluminosilicate-calcium phosphates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **75:937, 2004**.

[84] MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Ieditora, 2002.