

DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2009

PRODUÇÃO DE FIBRAS DE HIDROXIAPATITE POR ELECTROFIAÇÃO

P. Q. FRANCO^{(1)*}, J.C. SILVA⁽²⁾, J.P. BORGES⁽¹⁾

(1) CENIMAT/I3N, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

(2) CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

*patricia.queimado.franco@gmail.com

ABSTRACT: This paper reports a new method of producing hydroxyapatite (HA) fibres, combining electrospinning and a non-alcóxide sol-gel system, using cheap precursors. Phosphorus pentoxide (P_2O_5) and calcium nitrate tetrahydrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) were used as precursors of phosphorus and calcium, respectively. The fibres were electrospun from a mixture of the gel formed from the system $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/P_2O_5$ with polymeric solutions of polyvinylpyrrolidone (PVP) in water and ethanol/water mixtures. The fibres were analyzed for their morphology (Scanning Electron Microscopy, SEM), chemical composition (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) and structure (X-ray diffraction, XRD). Nano and microfibres were obtained, composed mainly of type B carbonated HA with traces of calcium oxide (CaO) and β -tricalcium phosphate (β -TCP). From SEM analysis it was found that higher concentration of PVP in the electrospinning solutions leads to the formation of cylindrical fibres and that a larger amount of water allows for smaller diameter fibres and narrow diameters distribution. HA fibres produced have potential use either in Biotechnology (eg. Ion-exchange membranes) and Biomedicine (eg. Scaffolds for Tissue Engineering).

Keywords: Hydroxyapatite, Sol-gel, Electrospinning, Microfibres, Nanofibres.

RESUMO: Neste trabalho desenvolveu-se um novo método de produção fibras de hidroxiapatite (HA), combinando a técnica de electrofiação com um sistema sol-gel de base não-alcóxida, utilizando precursores baratos. Como precursores de fósforo e de cálcio, foram usados o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o nitrato de cálcio tetra hidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), respectivamente. As fibras obtidas resultam da electrofiação de uma mistura do gel formado a partir do sistema $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/P_2O_5$ com soluções poliméricas de polivinilpirrolidona (PVP) em água e misturas etanol/água. As fibras obtidas foram analisadas quanto à sua morfologia (Microscopia Electrónica de Varrimento, MEV), composição química (Espectroscopia de Infravermelho de transformada de Fourier, FTIR) e estrutural (Difracção de raios-X, DRX). Obtiveram-se nano e micro-fibras, maioritariamente constituídas por HA carbonatada do tipo B e com vestígios de óxido de cálcio (CaO) e de β -fosfato tricálcico (β -TCP). Pela análise de MEV verificou-se que uma maior concentração de PVP nas soluções de electrofiação conduz à formação de fibras de forma cilíndrica e que uma maior quantidade de água permite obter fibras de menor diâmetro e com menor dispersão de diâmetros. As fibras de HA produzidas têm potencial para a utilização quer biotecnológica (por ex. membranas de permuta iónica), quer biomédica (por ex. matrizes para crescimento de células ósseas).

Palavras-chave: Hidroxiapatite, Sol-gel, Electrofiação, Microfibras, Nanofibras

1. INTRODUÇÃO

A hidroxiapatite ou hidroxilapatite (HA) é um biocerâmico da família das apatites de fórmula química $C_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Pelas suas propriedades (biocompatível, osteocondutora, bioactiva) a HA é fundamentalmente usada na área biomédica em ortopedia, odontologia e na produção de dispositivos médicos. As aplicações clínicas da HA envolvem a reparação de defeitos ósseos, aumento ósseo, e o revestimento de implantes metáli-

cos [1,2]. Existem diferentes técnicas de produção de HA, tais como: combustão, precipitação directa de soluções aquosas, deposição electroquímica, sol-gel, entre outras [3]. A técnica de sol-gel é, de entre todas as técnicas de produção de HA, a mais simples e versátil. Nas últimas décadas, tem vindo a suscitar um grande interesse, por permitir desenvolver materiais cerâmicos com elevadas pureza e homogeneidade. A técnica de sol-gel baseia-se, regra geral, em reacções de hidrólise seguidas da condensação dos precursores, com o objectivo

da formação de partículas coloidais (sol) e subsequente formação de uma rede tridimensional (gel) [4]. Através desta técnica é possível produzir pós e fibras de HA com dimensões à nanoescala. No domínio biomédico, em particular em engenharia de tecidos, a produção de materiais à nanoescala conduz a uma melhor resposta celular, e daí o interesse actual em todas as micro e nanotecnologias [5].

Neste trabalho, a técnica de sol-gel foi combinada com a técnica de electrofiação, com o objectivo de produzir nano e microfibras de hidroxiapatite.

A primeira descrição do processo de electrofiação surge em 1934, quando o alemão *Anton Formals* patenteou uma montagem para a produção de filamentos poliméricos, aproveitando as repulsões electrostáticas entre as cargas superficiais. Mas foi em 1993 que esta técnica ficou conhecida por “*electrostatic spinning*” ou fiação electrostática [6]. Na electrofiação, uma seringa é carregada com uma solução polimérica e colocado um capilar (p. ex. uma agulha) na sua extremidade. O conjunto seringa-capilar é colocado numa bomba infusora que controla o caudal de solução à saída do capilar. Por sua vez, o capilar é ligado a uma fonte de alta tensão para elevar o potencial electrostático do fluido (ver figura 1). O aumento do potencial electrostático aumenta a carga superficial do líquido. Uma vez que existe um campo eléctrico aplicado entre o capilar e o colector (terra ou potencial zero), uma força eléctrica é induzida na gota, com componentes normal e tangencial [6].

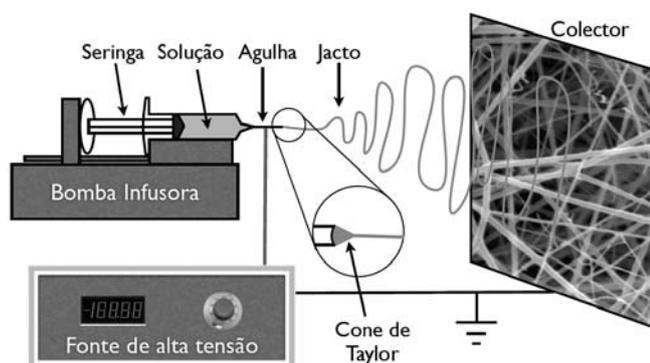


Fig. 1. Representação esquemática da montagem típica na técnica de electrofiação.

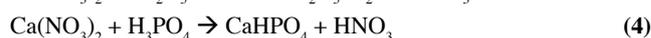
Quando as forças eléctricas induzidas na gota superam a tensão superficial do líquido forma-se o cone de Taylor. Uma maior tensão aplicada leva a um alongamento do cone; no limite máximo de tensão aplicada um jacto é projectado da ponta do capilar em direcção ao colector, depositando-se neste sobre a forma de fibras [7]. Tipicamente, as fibras depositam-se aleatoriamente, dando origem a uma membrana de textura não-tecida (non-woven). A atractividade das membranas de nano/microfibras produzidas por electrofiação reside, fundamentalmente, nas suas elevadas porosidade e razão área superficial/volume.

Os relatos na literatura relativos à produção de fibras de HA pela combinação das técnicas de sol-gel e de electrofiação são limitados e muito recentes [8-13]. Contudo, todos os sistemas

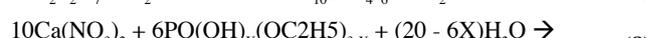
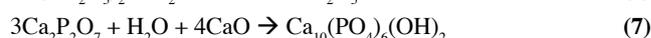
envolvem, ao contrário do usado neste trabalho, rigoroso controlo de pH, temperatura, e um longo tempo de hidrólise. Com base em estudos anteriores [1-3,14,15] desenvolveu-se um novo método de produção fibras de HA, combinando a técnica de electrofiação com um sistema sol-gel de base não-alcóxida, utilizando precursores baratos: o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o nitrato de cálcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), ambos em solução etanólica.

As soluções de pentóxido de fósforo em etanol contêm as espécies fosforadas: H_3PO_4 e $PO(OH)_x(OC_2H_5)_{3-x}$, que se caracterizam por serem muito reactiva e moderadamente reactiva ou quase inerte, respectivamente [16,17]. O nitrato de cálcio tetra-hidratado é um sal inorgânico em que os iões de nitrato são agentes oxidantes que favorecem algumas reacções de decomposição, nomeadamente de decomposição de grupos etilo.

Um possível conjunto de reacções químicas para a formação de HA a partir deste sistema é apresentado de seguida [17]:



Para um intervalo de temperatura entre 200 e 500°C:



O P_2O_5 reage com o álcool para formar o hidroxil-alcóxido. A presença deste em si não é suficiente para formar um gel, pelo que o $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ desempenha um papel importante no processo de gelificação. Weng e colaboradores [16,18] referem a possibilidade de haver consumo incompleto do nitrato de cálcio devido, principalmente, à fraca reactividade grupos OEt do precursor de fósforo. Assim, o nitrato de cálcio que não reage cristaliza em sal e só deverá desaparecer aquando da sinterização [14].

Para a produção de fibras de HA, por electrofiação, o gel formado é misturado em proporção equivalente (m/m) a soluções de polivinilpirrolidona (PVP). Esta mistura PVP-gel será designada daqui em diante por solução precursora. A escolha do PVP deveu-se à sua biocompatibilidade e longa aplicação nas áreas biomédica e farmacêutica [19].

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e caracterização das soluções precursoras

Na produção do gel, segundo o método sol-gel acima descrito, misturaram-se, numa razão molar Ca/P de 1,67, soluções etanólicas de P_2O_5 (Sigma-Aldrich) e $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Panre-

ac). O sol obtido, imediatamente após misturas das soluções de P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, foi agitado durante 24h, tendo-se produzido um gel de viscosidade relativamente baixa. As soluções precursoras da electrofiação resultam da mistura, em proporções iguais (m/m), deste gel com soluções de PVP em misturas de etanol e água e com diferentes concentrações de polímero. Não foram usadas soluções unicamente com etanol por se ter verificado que após mistura da solução de PVP com o gel se formava um precipitado de cor branca.

As soluções precursoras usadas são as que se indicam na tabela 1.

Tabela 1. Soluções precursoras usadas na produção de fibras.

[PVP] (m/m)(%)	Solvente (v/v) (%)	Referência*
15	75EtOH/25H ₂ O	15-25
	50EtOH/50H ₂ O	15-50
	25EtOH/75H ₂ O	15-75
	H ₂ O	15-100
18	75EtOH/25H ₂ O	18-25
	50EtOH/50H ₂ O	18-50
	25EtOH/75H ₂ O	18-75
	H ₂ O	18-100

* As soluções precursoras e, posteriormente, as fibras produzidas são referenciadas por XX-YYY, onde XX representa a % de PVP e YYY a % de água no solvente.

Refira-se que, após mistura da solução polimérica com o gel, a concentração de PVP na solução precursora passa para metade. Contudo, daqui em diante, as soluções precursoras serão sempre referenciadas a partir da concentração inicial de PVP.

As soluções precursoras foram caracterizadas quanto às suas tensão superficial (método da gota suspensa, goniómetro KSV CAM 100 System), condutividade (condutímetro, HANNA Instruments HI 4521) e características reológicas (reómetro, Bohlin Gemini HR^{nano} da Malvern). Os estudos reológicos e de condutividade foram realizados a 25°C, enquanto que a tensão superficial das soluções foi medida a 20°C. Os ensaios reológicos foram efectuados em regime estacionário.

2.2. Produção de membranas de HA

A produção de membranas de HA foi feita por electrofiação, usando uma montagem com uma pequena modificação, relativamente à esquematizada na figura 1. A modificação consistiu na introdução de um anel com um diâmetro interno de 16,5cm, colocado próximo da ponta da agulha (calibre 21 – diâmetro interno de 0,508 mm) e ao mesmo potencial desta, com o objectivo de uniformizar o campo eléctrico. O colector usado foi uma grelha de alumínio com as dimensões apresentadas na figura 2. O caudal constante foi garantido pelo uso de uma bomba de infusão (Kd Scientific model 100). Para gerar o potencial foi utilizada uma fonte de alta tensão GlasMan High Voltage Inc. Series EL (0-30kV). As membranas foram produzidas fazendo variar o potencial (V, entre 10kV e

20kV) e o caudal de injeção (Φ , entre 0,05 ml/h e 0,15ml/h). A distância entre o alvo e a agulha foi mantida constante e igual a 15cm.

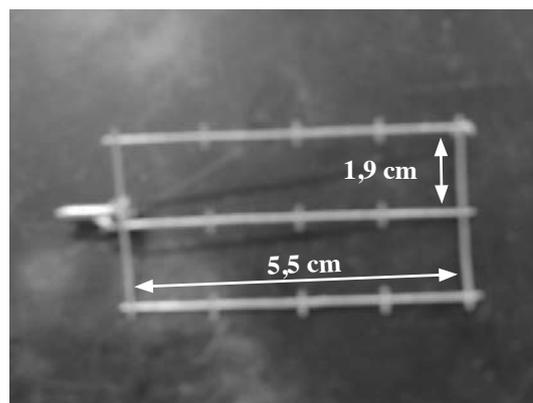


Fig. 2. Fotografia do colector usado neste trabalho.

Na produção das membranas, os parâmetros de electrofiação usados são os que se indicam na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros usados na electrofiação das soluções precursoras.

Membrana	Parâmetros	Membrana	Parâmetros
15-25	V=15kV $\Phi=0,05$ ml/h	18-25	V=15kV $\Phi=0,05$ ml/h
15-50	V=12kV $\Phi=0,05$ ml/h	18-50	V=15kV $\Phi=0,05$ ml/h
15-75	V=17kV $\Phi=0,05$ ml/h	18-75#1	V=17kV $\Phi=0,1$ ml/h
		18-75#2	V=17kV $\Phi=0,05$ ml/h
15-100	V=15kV $\Phi=0,05$ ml/h	18-100	V=15kV $\Phi=0,05$ ml/h

Nota: A notação usada é a mesma da tabela 1.

Para a produção de fibras de HA, as membranas obtidas foram sinterizadas (forno Termo lab MLM) de acordo com o seguinte procedimento: (1) aquecimento a uma taxa de 2°C/min até aos 350°C; (2) patamar de 2h a 350 °C; (3) aquecimento a uma taxa de 10°C/min até Ts (500°C, 600°C ou 700°C); (4) patamar de 30 min a Ts.

2.3. Caracterização das fibras

As fibras foram caracterizadas quanto à sua morfologia e composição química e estrutural.

A caracterização morfológica das fibras foi realizada por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV, Zeiss modelo DSM 962). A medição de diâmetros foi realizada por análise de 50 fibras, recorrendo a um programa de análise de imagem (ImageJ). A caracterização estrutural foi feita por difracção de raios-X (DRX) num difractómetro “MiniFlex+” Desktop X-ray (marca Rigaku), com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418\text{\AA}$). O potencial de aceleração utilizado foi de 30kV e um feixe de corrente de 15mA. O varrimento foi efectuado entre $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e a análise dos difractogramas foi feita por comparação com as fichas JCPDS: #09-0432,

#09-0169 e #37-1497. A determinação do tamanho de cristali- te foi efectuada a partir dos difractogramas das amostras, pela fórmula de Scherrer, $tc(nm) = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$ (tc = tamanho do cristali- te; λ = comprimento de onda dos raios - X; β = largura do pico de difracção de maior intensidade, medida à meia altura; θ = ângulo correspondente ao pico de maior intensidade). A avaliação das ligações químicas existentes nas membranas, obtidas após electrofiação e depois de sinterizadas, foi feita por espectroscopia de infravermelhos de transformada de Fourier (FTIR, ThermoScientific Nicolet 6700). As amostras utilizadas foram as próprias membranas e o intervalo espec- tral varrido foi de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das soluções precursoras

A electrofiação é uma técnica aparentemente simples, mas que depende de factores inerentes ao processo em si e de factores inerentes às soluções usadas. A viscosidade, a condu- tividade e a tensão superficial são características da solução que ditam a possibilidade de se obter fibras por electrofiação e, igualmente, a sua qualidade.

Todas as soluções precursoras usadas neste trabalho, bem como o gel, apresentam um comportamento reofluidificante. Na figura 3 apresentam-se, a título de exemplo, as curvas de fluxo do gel e das soluções precursoras preparadas a partir de soluções de PVP a 18 %. A curva de fluxo da solução 15-100 é apresentada, para análise comparativa, uma vez que as soluções precursoras preparadas a partir de soluções de PVP a 15 % apresentam também um comportamento reofluidifi- cante, mas viscosidades sempre mais baixas, para a mesma quantidade de água.

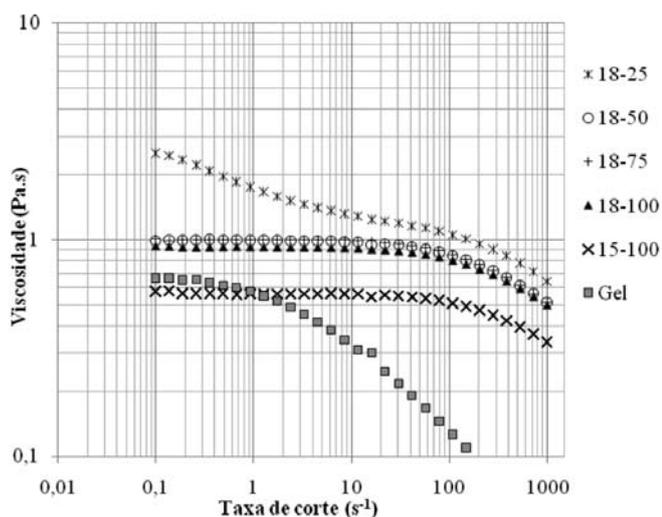


Fig. 3. Curvas de fluxo do gel e das soluções precursoras, obtidas a partir de soluções de PVP a 18% e da solução 15-100.

Verifica-se uma tendência para a diminuição da viscosidade das soluções com o aumento da quantidade de água nas mes- mas, embora este decréscimo seja mais notório entre as solu- ções com 25 % e 50 % de água. A condutividade e a tensão

superficial das soluções seguem uma tendência inversa, tal como se pode verificar na tabela 3.

Tabela 3. Condutividade e tensão superficial do gel e solu- ções precursoras.

Amostra	Condutividade (mS/cm)* (T=25°C)	Tensão superficial (mN/m)* (T=20°C)
15-25	7,28±0,18	16,66±0,69
15-50	11,06±1,11	17,76±0,32
15-75	16,94±0,55	19,10±0,08
15-100	23,08±0,45	20,25±0,07
18-25	6,02±0,16	28,81±0,54
18-50	10,74±0,78	30,40±0,24
18-75	15,95±0,34	31,72±0,22
18-100	21,52±0,72	34,25±0,60
gel	4,52±0,95	20,54±0,12

* Resultados apresentados sob a forma média±desvio padrão, para um inter- valo de confiança de 99 %. Foram efectuadas 6 medições para cada amostra.

A condutividade do gel é, provavelmente, devida à dissocia- ção do nitrato de cálcio que não reagiu [2,14], na água presen- te em solução. As condutividades das soluções precursoras apresentam valores muito próximos para a mesma concen- tração de água, independentemente da quantidade de PVP presente. Os resultados obtidos mostram que a condutividade das soluções depende da quantidade de água presente, reflexo da natureza condutora deste solvente. Apesar dos valores elevados de condutividade e de tensão superficial destas so- luções, foi possível obter fibras a partir de qualquer delas. A tensão superficial das soluções é um parâmetro determi- nante para a obtenção de fibras de boa qualidade, isto é sem defeitos (tipo colar de contas).

3.2. Caracterização das fibras

Na figura 4 apresentam-se as imagens de MEV das mem- branas antes e após sinterização. As membranas obtidas são constituídas por uma rede de fibras, distribuídas aleatoria- mente, originando uma matriz altamente porosa, com poros interconectados. Conforme se pode verificar pelas imagens, as fibras após sinterização apresentam-se mais uniformes e com menores diâmetros, o que se deve ao facto de o polímero ser eliminado durante o ciclo de sinterização.

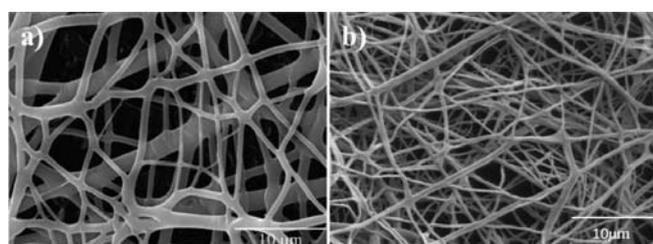


Fig. 4. Imagens de MEV da membrana 15-75: a) antes e b) após sinterização.

As imagens de MEV foram também usadas para avaliar a influência dos parâmetros de produção e da solução na mor- fologia das fibras. Na figura 5 apresentam-se as imagens de MEV de membranas produzidas a partir de soluções com di- ferentes concentrações de PVP.

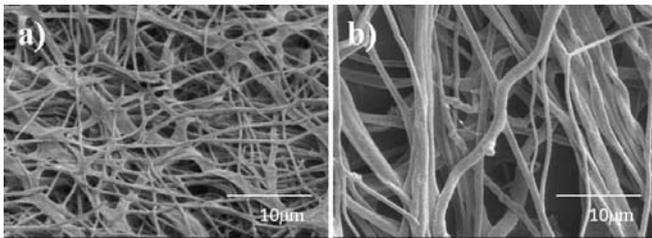


Fig. 5. Imagens de MEV das membranas: a) 15-75 e b) 18-75#2, após sinterização.

A forma das fibras obtidas está relacionada com a concentração de polímero. Conforme se pode verificar pelas imagens da figura 5, para uma menor concentração de PVP na solução precursora obtêm-se fibras com a forma de fita. O aumento da concentração de PVP na solução precursora conduz a fibras de forma mais cilíndrica. Tal facto poderá estar associado a maiores viscosidade e tensão superficial, das soluções com maior concentração de PVP, que deverão promover a estabilização do cone de Taylor, permitindo a obtenção de fibras cilíndricas.

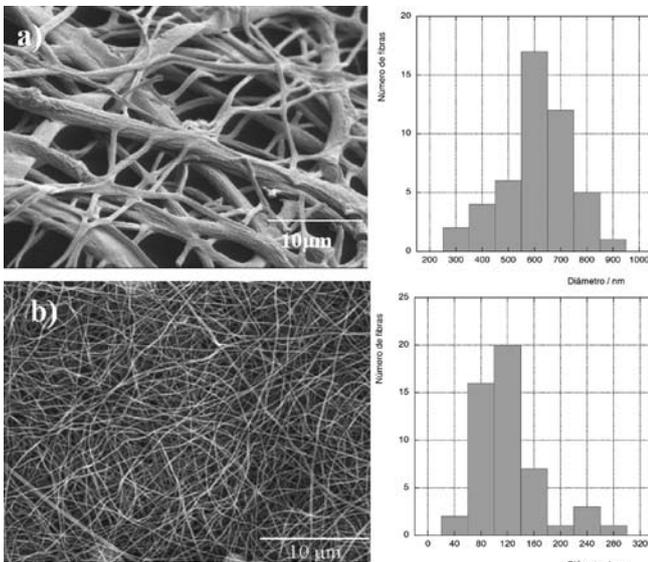


Fig. 6. Imagens de MEV das membranas a) 18-50 e b) 18-100, após sinterização, e respectivas distribuições de diâmetros.

Na figura 6 apresentam-se as imagens de MEV de fibras produzidas a partir de duas soluções com igual concentração de PVP mas com diferentes solventes. No caso da figura 6 a) o solvente é uma mistura etanol/água, com 50 % (v/v) de água e na figura 6 b) apenas água. Conforme se pode observar pelos dados da tabela 2 e da figura 3, as soluções em que o solvente é apenas água apresentam uma maior condutividade e menor viscosidade, respectivamente. A menor viscosidade desta solução, associada a uma maior repulsão electrostática à superfície do fluido, resultante da maior condutividade, contribuem para um maior estiramento do jacto durante o processo de electrofiação. Desta forma, obtêm-se fibras com menor diâmetro (diâmetro médio de 117 nm) e menos dispersas, tal como se verifica na figura 6 b).

O efeito da variação do caudal na morfologia das fibras é ilustrado na figura 7. As fibras apresentadas na figura 7 a) foram produzidas com um caudal de 0,1 ml/h, enquanto as da figura

6 b) foram obtidas com um caudal de 0,05 ml/h. Verifica-se que com o aumento do caudal o diâmetro médio das fibras é maior. Tal deve-se ao facto de que, para caudais maiores, mantendo as outras variáveis, o volume de solução disponível à saída da agulha também é maior, conduzindo a fibras de maior diâmetro.

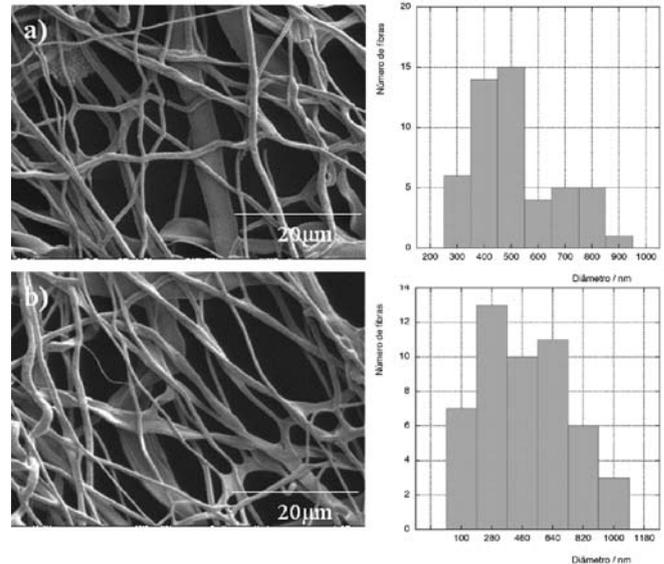


Fig. 7. Imagens de MEV das membranas a) 18-75#1 e b) 18-75#2, após sinterização, e respectivas distribuições de diâmetros.

Na figura 8 apresentam-se os difractogramas da membrana, obtida a partir de uma solução aquosa com 18 % de PVP (18-100), sinterizada a diferentes temperaturas.

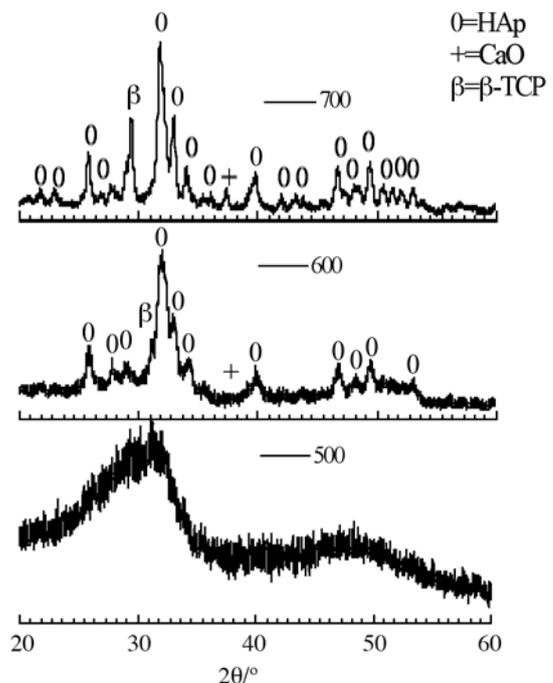
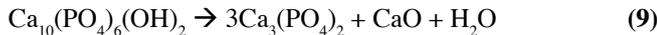


Fig. 8. Difractogramas da membrana 18-100, sinterizada a 500°C, 600°C e 700°C.

Os difractogramas obtidos, são independentes do solvente usado na solução precursora e iguais aos apresentados na figura 8, para a mesma temperatura de sinterização.

O difractograma obtido a 500°C mostra a existência de HA amorfa, cuja cristalinidade aumenta progressivamente até 700°C. Contudo, a 600°C e 700°C surgem, também, o óxido de cálcio (CaO) e o fosfato tricálcico (β -TCP), resultantes da decomposição da HA (equação 9) [2,3]:



Com base nos difractogramas das amostras sinterizadas a 600°C e a 700°C foram calculados os tamanhos de cristalite de HA (tabela 4), tendo-se verificado que estes aumentam com a temperatura de sinterização, confirmando o aumento de cristalinidade já referido.

Tabela 4. Tamanho do cristalite (Tc) em função da temperatura de sinterização (Ts).

Ts (°C)	Tc (nm)
600	8,97±0,42
700	12,03±0,75

Os tamanhos de cristalite obtidos encontram-se no intervalo entre 5 e 50 nm que é o descrito por Dai e colaboradores para

fibras de HA produzidas por electrofiação, usando o nitrato de cálcio tetrahidratado e o trietilfosfito como precursores [12].

A análise de FTIR teve como objectivo fundamental identificar os grupos funcionais característicos, quer do PVP, quer da HA. Nas tabelas 5 e 6 encontram-se listados os modos de vibração identificados na literatura para o PVP e para a HA, respectivamente.

Tabela 5. Modos de vibração FTIR identificados para o PVP [20,21].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais
2950	
2920	Stretching CH e CH ₂
2875	
1680	Ligação C=O da amida
1490	
1460	CH deformação de CH ₂ dos grupos cíclico
1420	
1370	
1282	C-N stretching da amida
1267	

Tabela 6. Modos de vibração FTIR identificados para a HA [1,14,16,18,22].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais
450	PO ₄ ³⁻ – Deformação simétrica.
550, 570 e 600	PO ₄ ³⁻ – Deformação angular assimétrica.
1000	PO ₄ ³⁻ – Deformação simétrica.
1100	PO ₄ ³⁻ – Deformação assimétrica.
1380	NO ₃ ⁻ – Stretching N-O do NO ₃ ⁻ .
630 e 3570	OH da HA – Bandas características da estrutura apatítica, stretching de um grupo livre OH.
870, 1430 e 1460	CO ₃ ²⁻ – Bandas que sugerem a carbonatação da HA do tipo B.
880, 1457 e 1550	CO ₃ ²⁻ – Bandas que sugerem a carbonatação da HA do tipo A.
3300 a 3800	OH – Deformação simétrica do OH.

Na figura 9 apresentam-se os espectros de FTIR do PVP e de uma membrana obtida a partir de uma solução aquosa com 18 % de PVP (18-100), antes e após sinterização a 700°C. A temperatura de sinterização afecta apenas a intensidade dos picos, pelo que se procederá à análise do espectro da amostra sinterizada a 700°C. Os espectros de FTIR das membranas produzidas a partir de soluções de PVP em misturas de etanol/água são iguais aos apresentados.

O PVP apresenta as bandas características a 2950, 1656, 1459 e 1288 cm⁻¹, correspondentes a C-H, C=O, C-H (grupos cíclicos) e C-N, respectivamente (ver tabela 5). A membrana não sinterizada apresenta os picos já mencionados para o PVP, bem como o pico a 3800 cm⁻¹, resultante da deformação simétrica dos grupos hidróxilo presentes na HA. Verifica-se, igualmente, a presença dos picos a 600 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, característicos do grupo fosfato da HA. Todos os outros picos característicos da HA são mascarados pelos picos do PVP.

O espectro de FTIR da amostra sinterizada apresenta todos os picos de absorção característicos da hidroxiapatite pura ou

estequiométrica. A primeira indicação da formação de uma estrutura apatítica é sob a forma de banda ampla centrada a cerca de 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. As bandas a 960-965 cm⁻¹ e a 560-601 cm⁻¹ correspondem ao stretching simétrico dos iões PO₄³⁻. Observa-se a presença do pico principal do grupo fosfato, identificado na região entre 1100 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹, que é o pico mais intenso de entre os modos de vibração do grupo fosfato. Verifica-se também a presença de outros dois picos, a 560 cm⁻¹ e 601 cm⁻¹, pertencentes a outros dois modos de vibração do grupo fosfato. A banda a 3571 cm⁻¹ é atribuída ao modo de stretching dos grupos OH da hidroxiapatite. O pico a 1390 cm⁻¹ está relacionado com o NO₃⁻, resultante de algum resíduo de nitrato de cálcio que não reagiu. As bandas características de iões de carbonato inorgânicos estão presentes nos espectros de FTIR da membrana sinterizada. Os modos de vibração do CO₃²⁻ que podem ser observados nos espectros de FTIR sugerem a presença de hidroxiapatite carbonatada do tipo B nas fibras obtidas após sinterização (bandas a 1462 cm⁻¹ e a 870 cm⁻¹).

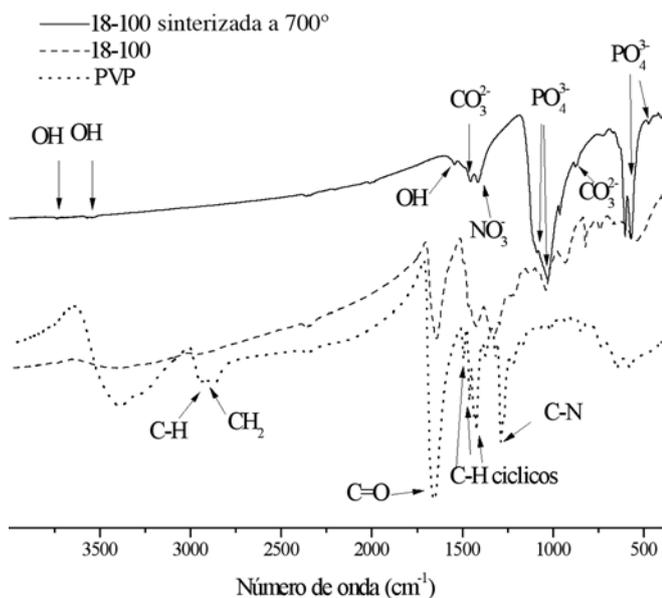


Fig. 9. Espectros de FTIR do PVP e de membranas 18-100, antes e após sinterização a 700°C.

4. CONCLUSÕES

Produziram-se fibras de HA por combinação das técnicas de electrofiação e de sol-gel. O sistema sol-gel usado é não-alcóxido e usa o nitrato de cálcio tetra hidratado e o pentóxido de fósforo, como precursores de cálcio e fósforo, respectivamente. Trata-se de um método simples, económico e que não requer qualquer controlo de pH. As fibras foram obtidas por electrofiação de misturas de soluções de PVP e do gel obtido.

Após sinterização das membranas produzidas por electrofiação, obtiveram-se nano e microfibras de HA com diâmetros no intervalo de, aproximadamente, 60 nm a 1 µm. A composição da solução usada na electrofiação afecta a morfologia das fibras de HA. O solvente usado na preparação das soluções para electrofiação tem influência na distribuição de tamanhos das fibras, enquanto a concentração de PVP dita a sua forma. Uma maior quantidade de água nas soluções permite a formação de fibras com diâmetros menores e o aumento de concentração de polímero promove a formação de fibras mais cilíndricas.

Verificou-se, para temperaturas de sinterização de 600°C e 700°C, a existência de CaO e de β-TCP nas fibras de HA. Contudo, o aumento da temperatura de sinterização origina fibras de HA com maior cristalinidade (tamanho de cristalite a 600°C = 8,97±0,42 nm; tamanho de cristalite a 700°C = 12,03±0,75 nm).

As fibras produzidas após sinterização, à semelhança do osso humano, são constituídas por HA carbonatada. O estudo realizado revelou a substituição de iões fosfato por iões carbonato, ou seja uma HA do tipo B.

As fibras de HA produzidas são viáveis para o uso quer Biotecnológico, em membranas de permuta iónica, quer para o

uso Biomédico, por ex. na produção de matrizes para Engenharia de Tecidos (crescimento de osteoblastos).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Rui Jorge Cordeiro Silva do CENIMAT/I3N pela colaboração prestada na análise de MEV.

REFERÊNCIAS

- [1] M.H. Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of materials processing technology*. 2008, 202, 536-542.
- [2] M.H. Fathi, A. Hanifi. Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method. *Materials letters*. 2007, 61, 3978-3983.
- [3] W. Feng, L. Mu-sen, L. Yu-peng, Q. Yong-xin. A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Letters*. 2005, 59, 916-919.
- [4] C. Carter, M. Norton. *Ceramic materials: science and engineering*. Springer. Nova Iorque. Estados Unidos. 2007.
- [5] S. Agarwal, J. Wendorff, A. Greiner. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*. 2008, 49, 5603-5621.
- [6] D. Li, Y. Xia. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?, *Advanced Materials*. 2004, 16, 1151-1170.
- [7] J.-H. He, Y. Liu, L.-F. Mo, W. Yu-Qin, L. Xu, *Electrospun nanofibres and their applications*. iSmithers. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. Reino Unido. 2008.
- [8] Y. Wu, L. Hench, J. Du, K.-L. Choy, J. Guo. Preparation of hydroxyapatite fibers by electrospinning technique. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004, 87, 1988-1991.
- [9] H.-W. Kim, J.-H. Song, H.-E. Kim. Nanofibers generation of gelatin-hydroxyapatite biomimetics for guided tissue regeneration. *Advanced functional materials*. 2005, 15, 1988-1994.
- [10] H.-W. Kim, H.-E. Kim. Nanofiber generation of hydroxyapatite and flourhydroxyapatite bioceramics. *Journal of biomedical materials research part B: Applied Biomaterials*. 2006, 77B, 323-328.
- [11] X. Dai, S. Shivkumar. Electrospinning of hydroxyapatite fibrous mats. *Materials letters*. 2007, 61, 2735-2738.
- [12] X. Dai, S. Shivkumar. Electrospinning of PVA-calcium phosphate sol precursors for the production of fibrous

- hydroxyapatite. *Journal of the American ceramic society*. 2007, 90, 1412–1419.
- [13] X. Dai, S. Shivkumar. Hybrid analogs for the production of porous calcium phosphate scaffolds. *Materials science and engineering C*. 2008, 28, 336-340.
- [14] Il-S. Kim, P. Kumta. Sol–gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder. *Materials Science and Engineering B*. 2004, 111, 232-236.
- [15] A. Bishop, C. Balázs, J. Yang. Biopolymer-hydroxyapatite composite coatings prepared by electrospinning. *Polymers for advanced technologies*. 2006, 17, 902-906.
- [16] W. Weng, J.L. Baptista, Alkoxide route for preparing hydroxyapatite and its coatings, *Biomaterials*, 1998, 19, 125-131.
- [17] T. Song, S. Wen, M. Li. The investigation on preparation &-physicochemical process of nanosized hydroxyapatite powder. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2002, 724, 135-140.
- [18] W. Weng, J.L. Baptista. Sol - gel derived porous hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998, 9, 159-163.
- [19] D. Guowei, A. Kamulegeya, X. Che. PVP magnetic nanospheres: Biocompatibility, in vitro and in vivo bleomycin release. *International Journal of Pharmaceutics*. 2007, 328, 78-85.
- [20] J. Baia, Y. Lia, C. Zhanga, X. Lianga, Q. Yang. Preparing AgBr nanoparticles in poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, 329, 165-168.
- [21] M. Sen, E.N. Avci. Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-k-carrageenan hydrogels and their use in wound dressing applications, I. Preliminary laboratory tests. *Journal of biomedical materials research part A*. 2005, 74A, 187-196.
- [22] A.H. Rajabi-Zamani, A. Behnamghader, A. Kazemzadeh. Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol–gel method. *Materials science and engineering C*. 2008, 28, 1326-1329.