

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS BIFÁSICAS DENSAS E POROSAS

E. M. J. A. Pallone¹, K. L. Silva², M. E. Rezende³, A. F. Fraga⁴, R. F. C. Marques⁵, E. C. S. Rigo¹

¹Departamento de Ciências Básicas, Universidade de São Paulo- FZEA, Pirassununga, SP, Brazil CEP 13635-900

²Unicamp- FEM, Campinas, SP

³Universidade São Francisco, Itatiba, SP

⁴DEMA, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

⁵Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG
eliria@usp.br

RESUMO

Dentre as biocerâmicas a hidroxiapatita (HAP) e o beta-fosfato tricálcico (β -TCP) são materiais mais comumente utilizados na área biomédica. Suas propriedades combinadas resultam em um material com características absorvíveis e ao mesmo tempo com superfície bioativa. Denominados de cerâmicas bifásicas esses materiais respondem mais rapidamente quando exposto ao meio fisiológico. Neste trabalho, pós de HAP/ β -TCP, foram obtidos por precipitação química. Após obtenção dos pós bifásicos adicionou-se na proporção de 0, 15% e 30% em peso, em meio aquoso, amido de milho visando a obtenção de corpos porosos. Após mistura as soluções resultantes foram secas, conformados na forma de pastilha e sinterizadas à 1300°C. O pó de partida foi caracterizado por difração de raios X com refinamento de Rietveld para quantificação das fases presentes. Os corpos-de-prova resultantes foram caracterizados por meio do cálculo de densidade aparente, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e compressão diametral.

Palavras chaves: pós bifásicos, hidroxiapatita, beta-fosfato tricálcico, porosos.

INTRODUÇÃO

Os materiais, de modo geral, são classificados, como cerâmicos, metais, polímeros e compósitos [1]. Quando aplicados em dispositivos médicos, sobretudo naqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano, recebem o nome de biomateriais, cuja classificação também leva em consideração a interação com o meio fisiológico [2].

Entre os biomateriais, a HAP ocupa posição de destaque por sua larga aplicação no campo da medicina e da odontologia, como substituto ósseo e dentário em implantes. É um fosfato cerâmico, cuja composição e estrutura são similares à fase mineral de ossos e dentes [3]. Suas propriedades químicas podem ser

modificadas através do método de sua preparação. Para implantes ósseos ou dentários, duráveis por muitos anos, utiliza-se um material pouco solúvel, constituído por HAP pura. Quando se deseja que o implante seja reabsorvido pelo corpo, cedendo lugar ao novo tecido ósseo, usa-se uma cerâmica mais solúvel, geralmente constituída por uma mistura de HAP com outros fosfatos [3].

O cimento de HAP facilita o contorno ósseo, além de ser clinicamente usado como uma biocerâmica reparadora de osso pela sua similaridade com a composição do osso mineral e pela capacidade de sua osteoindução [4]. Devido à sua capacidade de induzir atividade biológica específica, a hidroxiapatita pode ser classificada como biocerâmica bioativa e suas propriedades biológicas são reportadas na literatura [5]. A estrutura porosa da HAP funciona como suporte passivo à neoformação vascular, o que leva à proliferação de fatores indutores da aposição óssea [5]. Os fosfatos de cálcio, pertencentes à família das apatitas, a qual é caracterizada pela complexidade química de seus compostos, são geralmente obtidos a partir de fontes minerais, biológica e síntese química [6].

O TCP ou whitloquita, apresenta a fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. De acordo com Santos e colaboradores [7], o TCP é encontrado em duas formas alotrópicas: β -TCP e α -TCP. O interesse pelo TCP tem sido manifestado devido a sua natureza reabsorvível que, por possibilitar a geração de porosidade no implante, quando em função, promove a regeneração da estrutura óssea [8]. Para esta finalidade, cerâmicas bifásicas HAP/TCP também têm sido desenvolvidas [9]. Neste sentido, é de fundamental importância o controle da relação atômica cálcio/fósforo durante as etapas de síntese e processamento, uma vez que este parâmetro reflete a solubilidade química destes materiais.

As cerâmicas compostas de HAP/TCP têm sido utilizadas em várias condições nas quais é necessário o emprego de enxertos aloplásticos que apresentem biocompatibilidade com o tecido ósseo. Em alguns estudos tem sido mostrado que produtos caracterizados como sendo HAP pura apresentam biocompatibilidade diferente de produtos formados pela mistura de HAP/TCP [10]. A combinação de suas propriedades possibilita o crescimento do osso e facilita a integração do implante resultando em uma cerâmica reabsorvível e ao mesmo tempo de superfície ativa, capaz de desenvolver uma fixação bioativa entre tecido/implante.

As cerâmicas porosas são materiais de grande emprego na área tecnológica, no entanto o aumento da porosidade resulta na deterioração de suas propriedades mecânicas [11]. Porém, as biocerâmicas porosas possibilitam uma fixação biológica, característica de materiais com grande quantidade de poros interconectados em sua

Microestrutura [12]. A combinação das fases de fosfatos de cálcio e portanto a possibilidade de compostos bifásicos porosos, faz com que haja uma maior reatividade destas cerâmicas com respostas mais rápidas quando expostas ao meio fisiológico [13].

O objetivo desse trabalho foi obter pós de HAP/ β -TCP, usando o método de precipitação química, para a obtenção de corpos de prova densos e porosos, usando amido de milho, e sua caracterização visando sua utilização na substituição e regeneração óssea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós bifásicos de HAP/ β -TCP foram obtidos por precipitação química, utilizando como reagentes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_3PO_4 , todos de grau analítico. Inicialmente misturou-se $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com H_2O destilada e deionizada em um balão de fundo redondo que foi aquecido e mantido sob agitação a uma temperatura constante. Em seguida, foi adicionada a solução de H_3PO_4 sob agitação e temperatura constante para a etapa de envelhecimento. Após esse período a suspensão foi filtrada e seca em estufa a $110^\circ\text{C}/24\text{h}$ [14]. A composição de fase foi determinada por análise quantitativa de DRX pelo Método de Rietveld realizadas através do programa GSAS com varredura angular entre 10 e 70° , com passo $0,01$ a cada 4 segundos. Para todas as amostras foi utilizada radiação de Cu ($\text{K}\alpha_1$) em um DRX Siemens D5005.

Visando a obtenção de corpos de prova densos formados pelos pós bifásicos de HAP/ β -TCP, estudou-se duas rotas de obtenção: uma em meio alcoólico usando PABA (ácido aminobenzóico) na proporção de $0,5\%$ em peso, usado como defloculante e outra em meio aquoso, usando PVal (álcool polivinílico) como defloculante, na mesma proporção do pó preparado em meio alcoólico. Em ambas soluções, foi adicionado $0,2\%$ em peso de ácido oléico, usado como lubrificante. Os pós foram misturados em moinho de bolas por 6 horas, utilizando bolas de zircônia. A secagem dos pós HAP/ β -TCP preparados em meio alcoólico foram secos sob agitação em fluxo de ar comprimido e os pós preparados em meio aquoso foram secos em estufa à 100°C .

Os pós resultantes foram conformados na forma de pastilha usando prensagem uniaxial com 50 MPa de pressão. Em seguida foram sinterizados em 3 temperaturas diferentes: 1200, 1250 e 1300°C e caracterizados usando DRX e medidas de densidade aparente, usando o princípio de Arquimedes. Em função dos resultados obtidos, partiu para obtenção dos corpos de prova porosos usando amido em meio aquoso. Para a preparação, utilizou-se proporções de 15% e 30% em peso de amido em relação à quantidade do pó HAP/ β -TCP utilizada. Nesta etapa foi adicionado 0,5 % em peso do defloculante PVal em relação aos pós e 0,2% de ácido oléico. As misturas permaneceram por 6 horas em moinho de bolas utilizando bolas de zircônia. Em seguida foram secas em estufa à temperatura próxima de 100°C e conformados na forma de pastilhas de 10mm de diâmetro, usando prensagem uniaxial com 50MPa de pressão. As amostras foram calcinadas a 400°C para eliminação de orgânicos, utilizando taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 2 horas, em seguida foram sinterizados à 1300°C com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os corpos de prova porosos foram caracterizados por medida de densidade aparente, MEV da superfície de fratura e resistência à compressão diametral.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a obtenção dos materiais a base de fosfato de cálcio, dependendo dos métodos utilizados, dos reagentes e das variáveis adotadas, é possível obter inúmeras fases. Dessa forma a análise de fases e a quantificação dessas fases é uma ferramenta útil na caracterização de pós de fosfatos de cálcio. A metodologia adotada neste trabalho visava a obtenção de pós bifásicos HAP/ β -TCP.

A Figura 1(a) ilustra o difratograma do pó bifásico. As fases consideradas para o refinamento pelo método de Rietveld é a Hidroxiapatita-HA PDF# 09-432 e o Beta Fosfato Tricálcico- β -TCP PDF# 09-169. Uma vez identificada a fase cristalina de interesse, foi realizado o refinamento estrutural. No difratograma, após o refinamento ilustrado na Figura 1(b), o gráfico com a linha contínua representa o DRX experimental; o gráfico pontilhado ilustra o DRX teórico, calculado pelo programa considerando as fases presentes. As barras verticais abaixo do gráfico representam as posições dos picos de Bragg para as fases consideradas no refinamento. A análise quantitativa das fases permitiu a identificação da fase HAP e β -TCP nas proporções de 69% e 31%, respectivamente.

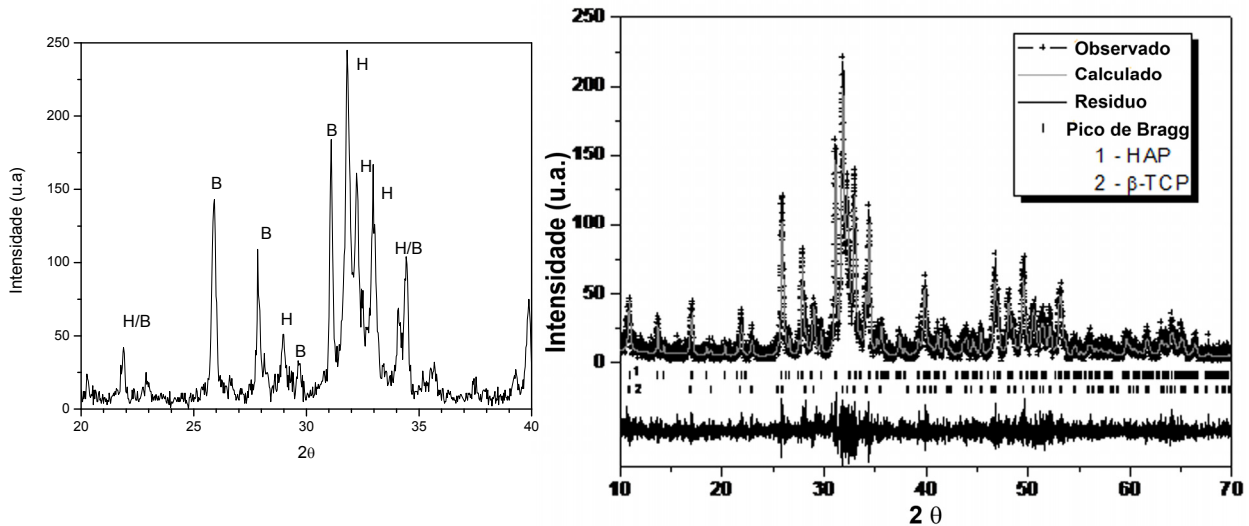


Figura 1. Difratoograma de raios X: (a) pó bifásico HAP/ β -TCP; (b) refinamento de Rietveld do pó bifásico HAP/ β -TCP.

Segundo Le Geros [15] as variações de comportamento *in vitro* e *in vivo* dos compostos bifásicos de fosfatos de cálcio é fortemente influenciada pelas porcentagens das fases presentes. Quanto maior a quantidade de β -TCP comparativa a fase da HA o processo de biodegradação pode ser acelerado [16].

A Tabela 1 mostra os valores de densidade aparente dos corpos de prova obtidos usando os pós bifásicos HAP/ β -TCP e sinterizados em três temperaturas diferentes: 1200, 1250 e 1300°C. Como não houve variação significativa nos resultados da densidade aparente dos corpos de prova, quanto à temperatura de sinterização e meio de preparo das soluções (aquoso e alcoólico). Foram realizados ensaios de DRX apenas para soluções em meio aquoso dos corpos de prova densos, em todas as temperaturas.

Tabela 1. Densidade aparente dos corpos de prova densos, sinterizados em 3 temperaturas diferentes: 1200, 1250 e 1300°C

Hidroxiapatita- β fosfato tricálcico	Densidade aparente (g/cm ³)		
	1200°C	1250°C	1300°C
Meio alcoólico	2,65	2,76	2,68
Meio aquoso	2,85	2,74	2,78

A Figura 2 apresenta os DRX dos corpos de prova preparados em meio aquoso e sinterizados a 1200, 1250 e 1300°C. Observa-se que o aumento da temperatura na etapa de sinterização provocou uma alteração nos difratogramas, as fases

majoritárias continuam sendo HAP e β -TCP, porém com esse aumento é possível visualizar uma alteração dos picos e das intensidades relativas desses picos, indicando um possível aumento da fase β -TCP. Dessa forma, adotou-se a temperatura de 1300°C a temperatura de sinterização para dar continuidade aos trabalhos. Sabe-se que HAP é mais similar ao osso natural do que o β -TCP, porém, a razão de reabsorção da HAP é muito mais lenta quando comparada com o β -TCP. Segundo alguns autores, a velocidade de dissolução do β -TCP é cerca de 3 a 12 vezes do que para HAP estequiométrica, dessa forma a utilização de um implante ósseo formado apenas de HAP, este poderá permanecer no organismo por um período de até 4 anos, já o TCP será reabsorvido em até 15 semanas de acordo com sua estequiometria, porosidade, etc. O comportamento de reabsorção dos fosfatos de cálcio ocorre da seguinte maneira: $HAP < \beta\text{-TCP} < \alpha\text{-TCP}$, em estudos comparativos *in vivo*, porém a taxa de reabsorção pode ser influenciada por exemplo, pela distribuição de tamanho de poros e área superficial específica [15].

Em função dos valores encontrados, para os corpos de prova processados usando meio aquoso e meio alcoólico, não terem diferenças significativas, optou-se por obter os corpos de prova porosos em meio aquoso.

A Tabela 2 mostra os valores de densidade a verde dos corpos de prova do pó bifásico HAP/ β -TCP preparados em meio aquoso contendo 15 e 30% de amido. Os valores observados apresentam uma variação significativa de densidade aparente com aumento da porcentagem de amido. Valor esse esperado em função dos poros introduzidos pela eliminação do amido.

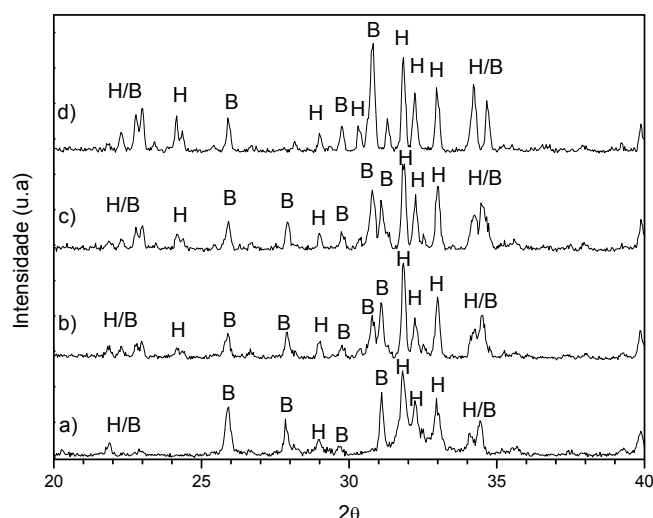


Figura 2. Difratograma de raios X: a) pó bifásico; pó bifásico sinterizado b) 1200°C; c) 1250°C e d) 1300°C. H – hidroxiapatita e B – beta-fosfato tricálcico.

Tabela 2. Densidade a verde e densidade aparente dos corpos de prova de hidroxiapatita- β fosfato tricálcico contendo 15 e 30% de amido

Hidroxiapatita- β fosfato tricálcico (% peso amido)	Densidade a verde (g/cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)
15%	1,52	2,44
30%	1,48	2,17

A Figura 3 (a), (b) e (c) apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova do pó bifásico HA/ β -TCP contendo 0%, 15% e 30% de amido, respectivamente. Através das análises microestruturais, pode-se observar o aumento da porosidade das amostras com a adição do amido.

A Figura 4 mostra o gráfico contendo os valores de compressão diametral das amostras de HAP/ β -TCP contendo 0%, 15% e 30% de amido. Observa-se que os valores foram diminuindo em função da quantidade de amido (poros formados). Valores esses já esperados, mas que podem melhorar a ossiointegração, onde não se exige resistência mecânica.

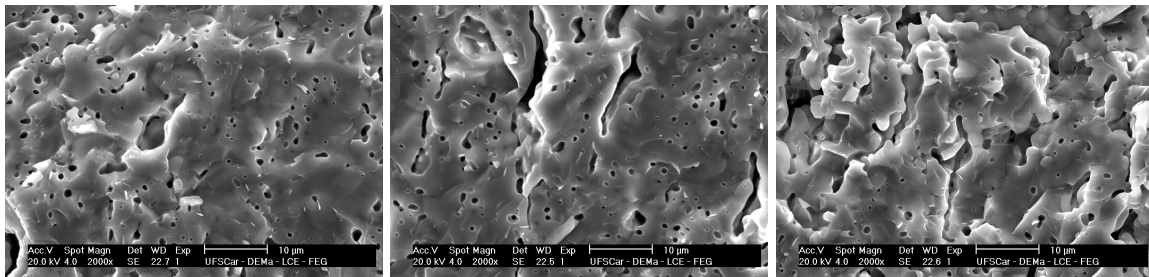


Figura 3 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos corpos de prova das amostras de HAP/ β -TCP contendo: (a) 0%, (b) 15% e (c) 30% de amido.

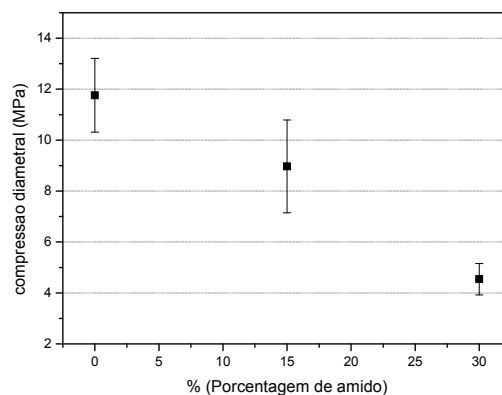


Figura 4. Compressão diametral da amostras de HA/ β -TCP contendo: (a) 0%, (b) 15% e (c) 30% de amido.

CONCLUSÕES

Com a metodologia adotada para obtenção dos pós bifásicos de HAP/ β -TCP obteve-se um pó com 69% HAP e 31% β -TCP. A temperatura de sinterização afetou a proporção das fases presentes no pó de partida. Adição de amido de milho aumentou a porosidade, conseqüentemente diminui a resistência a compressão, mostrando que esses materiais podem ser utilizados na substituição e regeneração óssea.

REFERÊNCIAS

1. CALLISTER, W.D.Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
2. CAMILO, C. C. *Escafolds para implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânica e in vitro*. 2006. Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica USP.
3. ROSSI, A. M.; TERRA, J.; MAVROPOULOS, E.; MOREIRA, E. L. *Revista CBPF*. Disponível em: <http://portal.cbpf.br/protected/Pages/divulgacao/pdfs/BioMat.pdf>.
4. RESENDE, A. C.; CUNHA, L. R.; SASKA, S.; BALDUCCI-ROSLINDO, D.; MINARELLI-GASPAR, A. M. *Revista Brasileira de Ortopedia*, 41 (4), p. 132-136, 2006.
5. VITAL, C. C.; BORGES, A. P. B.; FONSECA, C. C.; TSIOMIS, A. C.; CARVALHO, T. B.; FONTES, E. B.; SENA, M. P.; FÓFANO, G.. *Revista Brasileira de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 2, vol. 58, p. 175-183, 2006.
6. KUMITA, P. N.; SFEIR, C.; LEE, D-H.; OLTON, D. *Acta Biomaterialia*, 1, p. 65-83, 2005.
7. SANTOS, S. F.; SADER, M. S.; GOMES, Jr; OGASAWARA, T. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Bahia, 2007
8. LEGEROS, R. Z. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 395, p. 81-98, 2002.
9. LEGEROS, R. Z.; ROHANIZADEH, R.; MIJARES, D.; LEGEROS, J. P. *J. Mater. Sci.: Mater Med.*, v. 14, p. 201-209, 2003.
10. NERY, E.B.; LE GEROS, R.Z.; LEE, K. *J Periodontol*, v. 63, n. 9, p.729-735, Sep. 1992.
11. ORTEGA, F. S.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. *Cerâmica*, 49, p. 1- 5, 2003.
12. YUAN, H.; KURASHINA, KENJI; DE BRUIJN, J. D.; YUBAO LI, K; DE GROT, XINGDOG ZHANG. *Biomaterials*, 20:1799-1806, 1999.
14. RIGO E.C.S., SANTOS L.A., VERCIK L.C.O., CARRODEGUAS R.G. and BOSCHI A.O. *Latin American Applied Research* 37:267-274, 2007.
15. LeGEROS, R. Z.; *Clinical Materials*, 14:1, 65-88, 1993.
16. ELLINGER, R.F.; NERY E.B.; LYNCH K.L. *J. Perio. Restor. Dent.*, 3, 223-233, 1986.

OBTAINING OF CERAMICS BIPHASIC DENSE AND POROUS

ABSTRACT

Among the bioceramic hydroxyapatite (HAP) and beta-tricalcium phosphate (β -TCP) are materials commonly used in biomedical field. Their combined properties result in a material with absorbable and at the same time with bioactive surface. Called biphasic ceramics such materials respond more quickly when exposed to physiological environment. In this work, powders of HAP/ β -TCP were obtained by chemical precipitation. After obtaining the post-phase was added at a ratio of 0, 15% and 30w% aqueous solutions of corn starch in order to obtain porous bodies. After mixing the resulting solutions were dried, resigned in tablet form and sintered at 1300°C. The initial powder was characterized by X-ray diffraction with Rietveld refinement to quantify the phases present. Bodies-of-evidence has been characterized by calculating the bulk density, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and diametral compression.

Keywords: biphasic powders, hydroxyapatite, beta-tricalcium phosphate, porous