



SINTERABILIDADE E DUREZA DE CERÂMICAS À BASE DE FOSFATOS DE CÁLCIO SINTETIZADAS POR PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA

S. M. Cunha; D. R. R. Lazar; V. Ussui; E. Fancio; N. B. de Lima; A. H. A. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 –CEP 05508-000 - São Paulo / SP
E-mail: drlazar@ipen.br

RESUMO

Implantes ortopédicos e odontológicos à base de fosfatos de cálcio, apesar da excelente bioatividade e biocompatibilidade, muitas vezes apresentam restrições de uso devido à baixa resistência mecânica, comparativamente ao osso humano. O estudo de síntese e processamento cerâmico, proposto neste trabalho, visa a melhora das propriedades mecânicas desses materiais. A rota adotada para síntese foi da precipitação química, em meio amoniacal, a partir de soluções aquosas de cloreto de cálcio e dihidrogeno fosfato de amônio. Os pós obtidos foram calcinados entre 600 e 1000°C, conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1150, 1250 1350 e 1450°C por 1 hora. Com base nos resultados de caracterização, obtidos pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, difração a laser, adsorção gasosa, medidas de densidade aparente e ensaios de impressão Vickers, foram correlacionadas as condições de calcinação e processamento cerâmico para maximização da dureza das cerâmicas em questão.

Palavras-Chave: fosfatos de cálcio, hidroxiapatita, β -TCP, calcinação, sinterização, dureza.



INTRODUÇÃO

Os diversos compostos de fosfatos de cálcio, pertencentes à família das apatitas, apresentam similaridade estrutural, apesar da variedade de composição química. Dentre estes, destaca-se a hidroxiapatita (HAp), composto de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que, devido à semelhança química e cristalográfica à fase mineral dos ossos e dentes, apresenta grande aplicabilidade na fabricação de implantes ortopédicos e odontológicos ⁽¹⁻³⁾.

A HAp estequiométrica ($\text{Ca/P} = 1,67$) apresenta estrutura cristalina monoclinica pertencente ao grupo espacial $\text{P}2_1/b$, caracterizada por um arranjo ordenado de íons OH^- . Entretanto, durante a síntese e processamento destes materiais, existe grande dificuldade de se atingir a estequiometria, formando-se a estrutura hexagonal do grupo espacial $\text{P}6_3/m$, em que o arranjo de íons OH^- é alterado pela presença de moléculas de água e impurezas ⁽²⁾. Neste caso, a fase secundária formada é geralmente o fosfato tricálcico (TCP- *tricalcium phosphate*), de fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, que pode ocorrer na estrutura monoclinica (α -TCP) e romboédrica (β -TCP) ^(2, 4-6).

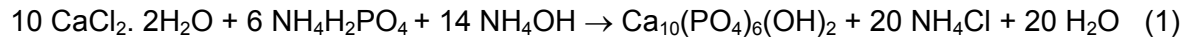
Além das diferenças de composição química, a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico apresentam comportamento distinto em meio fisiológico, seguindo a seguinte seqüência de solubilidade: α -TCP > β -TCP > HAp ^(1, 2). Considerando-se este aspecto, cerâmicas bifásicas HAp/TCP tem sido desenvolvidas com o intuito de formar, in situ, um implante poroso que possibilite a criação de sítios para formação de apatita biológica, regenerando a estrutura óssea ⁽⁴⁻⁷⁾. Apesar destes benefícios, a HAp sintética apresenta limitações quando comparada ao osso cortical que, por ser um material compósito, constituído por fibras de colágeno, apresenta melhor desempenho mecânico ⁽⁸⁾.

A partir dos trabalhos pioneiros de Jarcho et al. ⁽⁹⁾ e Aoki et al. ⁽¹⁰⁾, vários estudos tem sido realizados visando a preparação de HAp com propriedades adequadas para aplicações clínicas ⁽¹¹⁻¹⁴⁾. Entretanto, somente com o desenvolvimento da nanotecnologia, os processos de síntese de pós têm sido aprimorados, propiciando a obtenção de cerâmicas com melhores propriedades mecânicas ⁽¹⁵⁾. Neste sentido, o presente trabalho visa a otimização do processo de preparação de cerâmicas bifásicas de HAp/TCP, empregando-se a rota de precipitação homogênea. Foi dada ênfase à investigação da influência dos parâmetros de calcinação e sinterização na formação de fases, densificação e dureza da cerâmica.



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ PA, CAAL, Brasil), dihidrogênio fosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ PA, CAAL, Brasil) e hidróxido de amônio (Ubq, Brasil) foram os reagentes utilizados para a síntese dos pós, considerando-se a reação de obtenção de hidroxiapatita de composição estequiométrica ($\text{Ca}/\text{P}=1,67$) apresentada a seguir.



O procedimento de precipitação, otimizado em trabalhos anteriores^(16, 17), consistiu na adição de solução aquosa de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,2M em solução de CaCl_2 0,5M, ajustando-se o pH da mistura em 10 com solução de hidróxido de amônio 5,5M. As reações foram conduzidas a 70°C por 1 hora e os precipitados obtidos submetidos à lavagem com água até teste negativo da presença de íons cloretos no filtrado, indicado pela reação com AgNO_3 . Para evitar a presença de aglomerados fortes os precipitados foram desidratados com etanol e butanol. Os grânulos formados foram desagregados em almofariz de ágata, mantidos em estufa a 80°C por 24 horas, calcinados na faixa de temperatura entre 600 e 1000°C por 1 hora e submetidos à moagem em etanol por 16 horas. Os pós foram caracterizados por adsorção gasosa (BET Nova 1200, Quantachrome), difração a laser (granulometer 1064, Cilas), microscopia eletrônica de varredura (XL 30, Phillips) e difração de raios X (DMAX 2000, Rigaku).

Os pós foram conformados, por prensagem uniaxial, na forma de pastilhas cilíndricas (100 MPa), as quais foram sinterizadas ao ar entre 1150 e 1450°C por 1 hora. A codificação das amostras compreendeu a descrição das temperaturas de calcinação e sinterização (por exemplo: 600 – 1150). A caracterização das cerâmicas foi realizada por medidas de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e ensaios de impressão Vickers (MMT-3, Buehler) para determinação de dureza.

A análise quantitativa das fases cristalinas formadas nos pós e amostras sinterizadas foi realizada pelo método de refinamento de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X, utilizando-se o programa DBWS-9807. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 5 e 80°, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 12 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme já relatado em estudos anteriores ^(16, 17), nas condições utilizadas neste trabalho, a reação de precipitação conduz à formação de apatita deficiente em cálcio ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 1$), uma vez que a precipitação de íons fosfato é completa, enquanto a de cálcio corresponde a 94% em massa.

Os resultados das análises de distribuição granulométrica indicaram que os pós calcinados e submetidos à moagem apresentam-se na forma de aglomerados com diâmetro médio entre 1 e 3 μm . Por sua vez, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram que estes aglomerados são constituídos por partículas submicrométricas, quando calcinados a 600 e 800°C, aumentando de dimensão a 1000°C (Figura 1). Este comportamento é confirmado pelos valores de área de superfície específica apresentados na Tabela 1, onde também é indicado que a fase majoritária que constitui os pós é a hidroxiapatita de simetria hexagonal, sendo que concentração da fase β -TCP aumenta com o aumento da temperatura de calcinação.

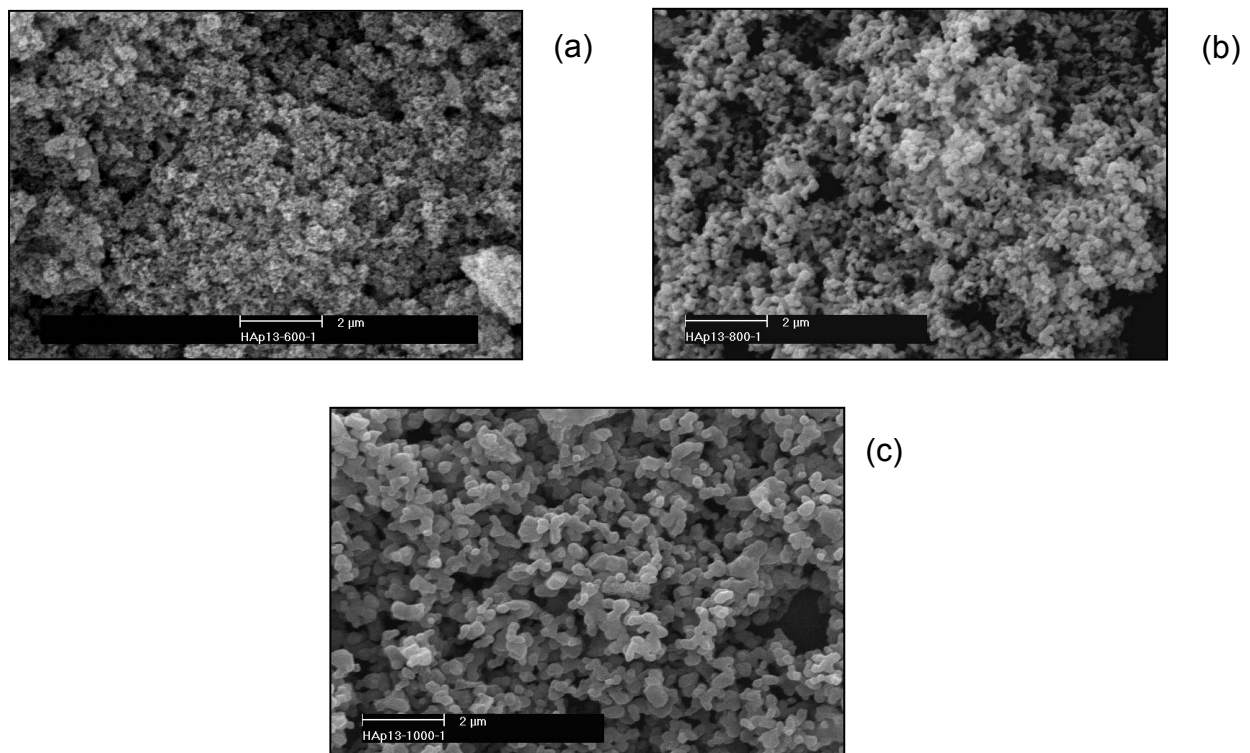


Figura 1 – Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de pós de fosfatos de cálcio obtidos após calcinação e moagem: (a) 600°C, (b) 800°C e (c) 1000°C.

Tabela 1 – Composição de fases e área de superfície específica dos pós de fosfatos de cálcio.

Temperatura de calcinação (°C)	Composição das fases (% em massa)		Área de superfície específica (m ² . g ⁻¹)
	HAp	β-TCP	
600	92,3 ± 0,8	7,7 ± 3,8	45,6
800	81,0 ± 0,5	19,1 ± 1,3	12,1
1000	70,6 ± 0,9	29,3 ± 2,1	5,3

Os valores de densidade aparente das cerâmicas preparadas a partir dos pós calcinados são apresentados na Tabela 2. Nota-se que as amostras sinterizadas na faixa de temperatura entre 1150 e 1350°C apresentam densificação superior a 96%, comparativamente à densidade teórica determinada pelo refinamento de Rietveld (Tabela 3). No que se refere à composição de fases, observou-se que a maior concentração de hidroxiapatita é atingida em amostras sinterizadas a 1150°C, sendo que as concentrações de β-TCP e α-TCP aumentam gradativamente com o aumento da temperatura de sinterização. Na série sinterizada a 1250°C, a ocorrência de α-TCP, somente na amostra 600 – 1250, indica que a elevada reatividade dos pós promove a transformação β-TCP → α-TCP. As reações a seguir resumem as transformações de fases observadas com o aumento da temperatura.

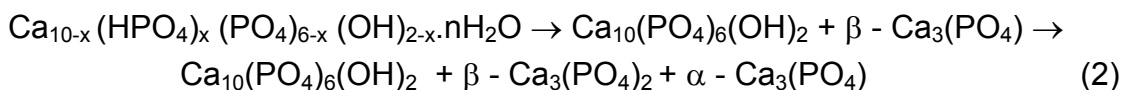


Tabela 2 – Densidade aparente das cerâmicas de fosfatos de cálcio.

Temperatura de calcinação (°C)	Densidade aparente (g.cm ⁻³)			
	Temperatura de sinterização (°C)			
	1150	1250	1350	1450
600	3,06 ± 0,02	3,03 ± 0,07	3,09 ± 0,01	2,45 ± 0,02
800	3,06 ± 0,01	3,09 ± 0,02	3,08 ± 0,01	2,35 ± 0,22
1000	3,03 ± 0,02	3,09 ± 0,01	3,09 ± 0,01	2,59 ± 0,28

Tabela 3 – Composição de fases e densidade teórica das amostras sinterizadas de fosfatos de cálcio.

Amostra	Composição das fases (% em massa)				Densidade teórica (g.cm ⁻³)
	HAp hexagonal	HAp monoclinica	β-TCP	α-TCP	
600 - 1150	90,0 ± 0,7	2,0 ± 0,2	8,0 ± 0,1	—	3,16
800 - 1150	83,7 ± 0,9	2,0 ± 0,9	10,0 ± 0,8	4,3 ± 0,3	3,16
1000 - 1150	93,0 ± 0,5	—	5,0 ± 0,7	2,0 ± 0,4	3,15
600 - 1250	79,8 ± 0,6	—	4,2 ± 7,7	16,0 ± 4,9	3,06
800 - 1250	83,1 ± 0,6	—	16,9 ± 1,2	—	3,16
1000 - 1250	79,0 ± 0,8	—	21,0 ± 1,6	—	3,15
600 - 1350	61,3 ± 0,5	—	15,6 ± 0,6	23,1 ± 0,2	3,07
800 - 1350	46,0 ± 0,9	—	18,0 ± 0,4	36,0 ± 0,2	3,02
1000 - 1350	70,0 ± 0,9	—	6,3 ± 0,4	23,7 ± 0,9	3,11

As imagens das superfícies de fratura das amostras sinterizadas, apresentadas nas Figuras 2 e 3, indicam a ocorrência de fratura intergranular com a utilização de pós calcinados a 600°C. Por sua vez, a fratura das cerâmicas, cujos pós foram calcinados a 800 e 1000°C, ocorre de forma intragranular. O crescimento dos grãos, com o aumento da temperatura de sinterização, é nitidamente observado nas amostras 600 – 1250 e 600 – 1350. O colapso das cerâmicas sinterizadas a 1450°C, que provocou a redução de densidade, é evidenciado na micrografia da amostra 600 - 1450 (Figura 3). A presença de fases de decomposição é observada na micrografia da amostra 800 – 1450.

Os ensaios de impressão Vickers foram realizados em superfícies cortadas no eixo longitudinal, embutidas em baquelite e polidas com pasta de diamante de granulometria de 15, 6 e 1 µm. A força aplicada pelo indentador foi determinada por testes na amostra 800 – 1250 na faixa de 0,10 a 20 N. A dureza do material foi calculada de acordo com a relação $H_v = \alpha P/d^2$, sendo: H_v = dureza Vickers (GPa); P = força aplicada (N); d = comprimento da diagonal da impressão (m); e $\alpha = 1,8544$ (para penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de 136 °). De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, a força de 5N é adequada para realização dos ensaios em questão, uma vez que a partir deste valor a dureza se mantém constante.

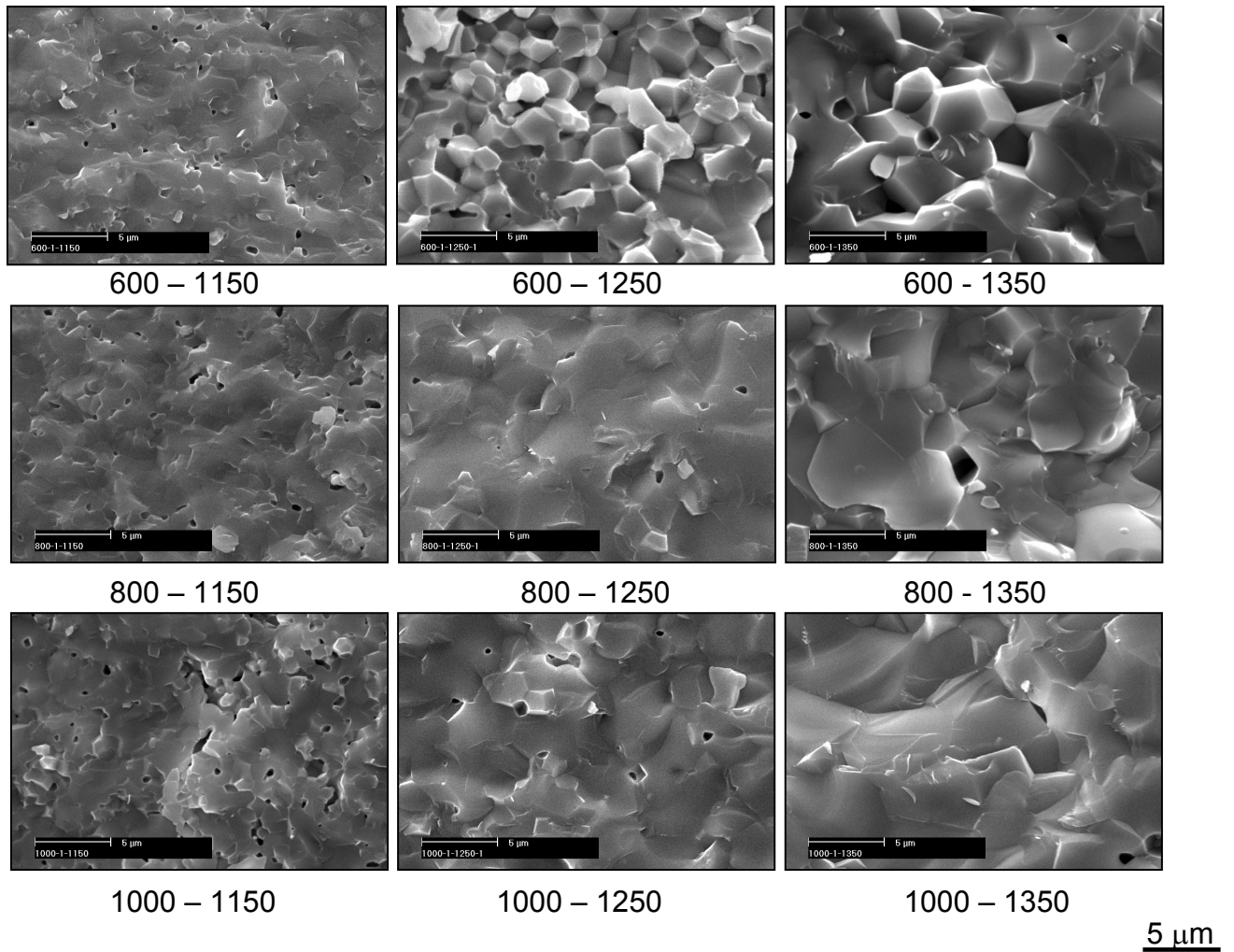


Figura 2 – Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura de cerâmicas de fosfatos de cálcio obtidas em diversas condições de calcinação e sinterização.

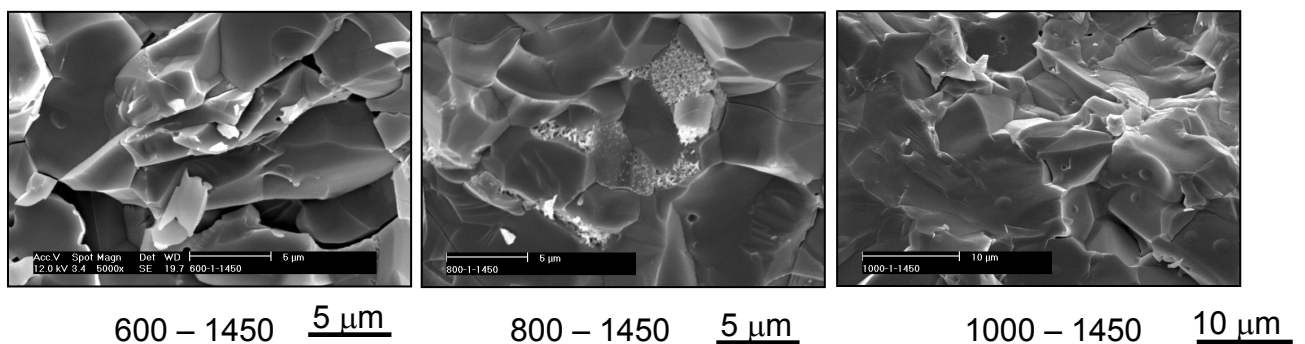


Figura 3 – Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies de fratura de cerâmicas de fosfatos de cálcio obtidas em diversas condições de calcinação e sinterizadas a 1450°C.

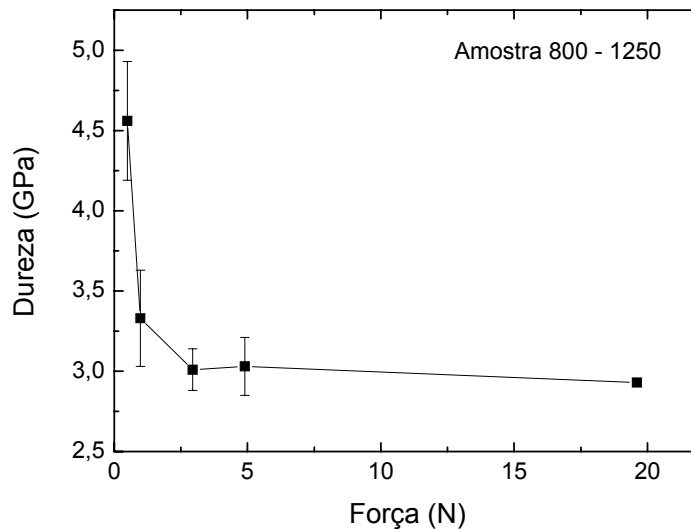


Figura 4 – Curva de dureza, em função da força aplicada pelo indentedor piramidal, relativa à amostra cerâmica de fosfato de cálcio 800 – 1250.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de dureza das cerâmicas sinterizadas a 1250 e 1350°C, em função da temperatura de calcinação dos pós. As medidas em amostras sinterizadas a 1150°C não foram possíveis devido a dificuldades encontradas na visualização das impressões. Observa-se que, com exceção da amostra 1000 – 1250, os maiores valores obtidos referem-se às amostras que contém a fase α -TCP, conforme previsto na literatura ⁽¹⁴⁾. No caso da amostra 1000 – 1250, a elevada temperatura de calcinação contribui para que as mudanças de fases ocorram preferencialmente durante o processo de preparação dos pós, reduzindo as tensões provocadas por estas transformações, aumentando, conseqüentemente, a dureza. Este comportamento também deveria ser esperado para a amostra 800 – 1250, cujas composições de fases do pó calcinado e amostra sinterizada são semelhantes. Provavelmente, as diferenças nas características dos pós podem ter conduzido à obtenção de uma cerâmica com maior dureza. O pó obtido após calcinação a 1000°C, apesar de ser constituído por partículas maiores que o calcinado a 800°C, apresentou-se bastante homogêneo quanto à forma e tamanho.

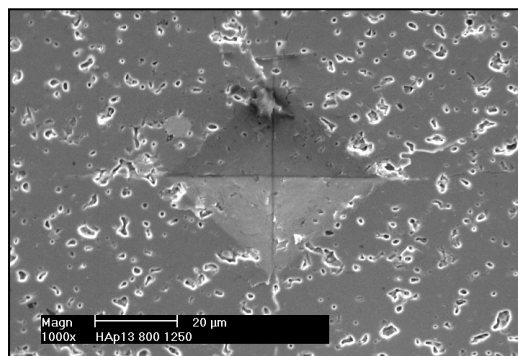
A determinação da tenacidade à fratura nas amostras submetidas ao ensaio de impressão Vickers não foi possível devido à dificuldade de visualização das trincas e colapso de algumas amostras durante o ensaio, conforme pode ser observado na Figura 5. Este colapso é mais intenso nas amostras contendo maior quantidade de

α -TCP, devido às diferenças de densidade entre as fases, que provocam tensões na cerâmica. De acordo com as fichas JCPDS, os valores de densidade teórica da HAp, β -TCP e α -TCP são 3,16; 3,07 e 2,87 g.cm⁻³, respectivamente.

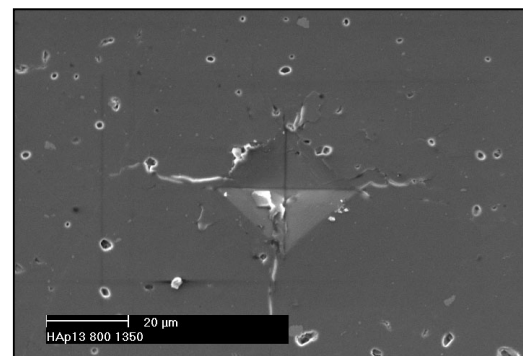
Tabela 4 – Resultados de dureza de cerâmicas de fosfatos de cálcio, em função das temperaturas de calcinação e sinterização.

Temperatura de calcinação (°C)	Dureza * (GPa)	
	Temperatura de sinterização (°C)	
	1250	1350
600	3,63 ± 0,18	4,21 ± 0,13
800	3,18 ± 0,25	3,99 ± 0,10
1000	4,04 ± 0,13	3,99 ± 0,32

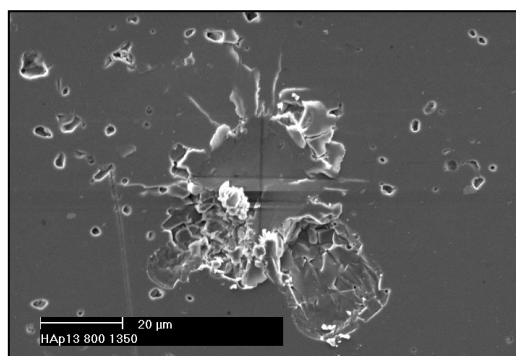
*Carga aplicada 5N



800 – 1250



800 – 1350



800 – 1350

Figura 5 – Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de impressões Vickers de cerâmicas de fosfatos de cálcio, em função da temperatura de sinterização, mostrando a variação de tamanho das diagonais e colapso da amostra durante o ensaio.



Sabe-se, da literatura ^(1, 2), que a presença de fase α -TCP não é favorável para o bom desempenho da cerâmica in vivo devido a dois aspectos: ocorrência de tensões provocadas por diferenças de densidade e elevada solubilidade em meio fisiológico, ocasionando rápida degradação do implante. Assim sendo, apesar da elevada dureza desses materiais, sua aplicação apresenta restrições. Por sua vez, as cerâmicas bifásicas HAp/ β -TCP, contendo 60 a 70% em massa de HAp, disponíveis comercialmente, tem sido utilizadas com sucesso em aplicações in vivo ^(18 - 20), possibilitando a formação de apatita biológica nos poros formados durante a dissolução preferencial do β -TCP. Nas condições de síntese e processamento, utilizadas neste trabalho, estas cerâmicas podem ser produzidas pela calcinação a 800 e 1000°C e sinterização a 1250°C, sendo a que apresenta maior dureza é a preparada a partir de pós calcinados a 1000°C.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho possibilitaram a correlação das condições de síntese e processamento de cerâmicas à base de fosfatos de cálcio com o comportamento de densificação, formação de fases cristalinas e dureza. Observou-se que a concentração de HAp diminui gradativamente com aumento da temperatura, devido à transformação para β -TCP e posteriormente α -TCP. A diversidade de composição, no entanto, não influenciou o grau de densificação da cerâmica, tendo sido atingidos valores densidade superiores a 96% DT na faixa de temperatura entre 1150 e 1350 °C. No que se refere à dureza das cerâmicas estudadas, observou-se que a presença da fase α -TCP favorece a maximização desta propriedade, apesar das diferentes microestruturas obtidas, evidenciadas principalmente pelo crescimento dos grãos com a elevação da temperatura de sinterização. Apesar deste fato, recomenda-se que a concentração de fase α -TCP seja minimizada na cerâmica para evitar as variações de volume e rápida solubilização nos fluidos corpóreos. Tendo em vista estas observações, recomenda-se que os pós de fosfatos de cálcio, obtidos por precipitação homogênea, sejam calcinados a 1000°C e o corpo cerâmico sinterizado a 1250°C. Obtém-se, por meio deste procedimento, uma cerâmica bifásica HAp/ β -TCP, contendo cerca de 80% em massa de HAp, densidade correspondente a 98% DT e dureza 4,0 GPa.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L. L. Hench, J. Wilson, An introduction to bioceramics, World Scientific, Singapore (1993) p. 139.
2. J. C. Elliott, Structure and chemistry of apatite and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam (1994) p.111.
3. M. Vallet-Régi, J. M. González-Calbet, Progr. Solid State Chem. 32 (2004) 1.
4. A. Cüneyt Tas, F. Korkusuz, M. Timuçin, N. Akkas, J. Mater. Sci. Mater. Med. 8 (1997) 91.
5. N. Kivrak, A. Cüneyt Tas, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 2245.
6. R. Z. Legeros, S. Lin, R. Rohanizadeh, D. Mijares, J. P. Legeros, J. Mater. Sci. Mater. Med. 14 (2003) 201.
7. C. Ribeiro, E. C. S. Rigo, P. Sepúlveda, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Mater. Sci. Eng. C 24 (2004) 631.
8. R. Murugan, S. Ramakrishna, Comp. Sci. Technol. 65 (2005) 2385.
9. M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, R.H. Doremus, J. Mater. Sci. 11 (1976) 2027.
10. M. Akao, H. Aoki, K. Kato, J. Mater. Sci. 16 (1981) 809.
11. P. E. Wang, T. K. Chaki, J. Mater. Sci. Mater. Med. 4 (1993) 150.
12. A. Slósarczyk, J. Białoskórski, J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 103.
13. T. P. Hoepfner, E. D. Case, Ceram. Int. 29 (2003) 699.
14. C. X. Wang, X. Zhou, M. Wang, Mater. Charact. 52 (2004) 301.
15. E. S. Ahn, N. J. Gleason, A. Nakahira, J. Y. Ying, Nano Lett. 1 n.3 (2001) 149.
16. S. M. Cunha, D. R. R. Lazar, V. Ussui, N. B. Lima, A. H. A. Bressiani, In: Anais do XVI CBECIMAT, 28 nov.-02 dez, 2004, Porto Alegre, R. S., CD-ROM ref. 1121.
17. S. M. Cunha, D. R. R. Lazar, V. Ussui, E. Fancio, N. B. Lima, A. H. A. Bressiani, In: Proceedings of Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH 2005), 26 – 29 oct., 2005, Costa do Sauípe, BA, Brazil, 2005 (to be published in Mater. Sci. Forum)
18. K. Kurashina, H. Kurita, Q. Wu, A. Ohtsuka, H. Kobayashi, Biomaterials 23 (2002) 407.
19. D. -Y. Cho, W. Y. Lee, P. -C. Sheu, C.-C. Chen, Surg. Neurol. 63 (2005)497.
20. Y. Xie, D. Chopin, C. Morin, P. Hardouin, Z. Zhu, J. Tang, J. Lu, Biomaterials 27 (2006) 2761.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro, aos colegas Joana D. Andrade, José Roberto Martinelli, Marilene M.Serna, Celso V. de Moraes e Rene R. de Oliveira pelo auxílio na realização do trabalho experimental e ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP pelo suporte nos ensaios de indentação Vickers.

SINTERING BEHAVIOUR AND MICROHARDNESS OF CALCIUM PHOSPHATE BASED CERAMICS SYNTHESIZED BY HOMOGENEOUS PRECIPITATION

ABSTRACT

Calcium phosphates implants used in orthopaedics and dentistry fields, despite their excellent bioactivity and biocompatibility, have low mechanical strength compared to human bone, limiting their applications. The synthesis and ceramic processing study, proposed in this work, has as objective the enhancement of the mechanical properties of these materials. Synthesis was carried out by chemical precipitation in ammonium medium from calcium chloride and ammonium hydrogen phosphate aqueous solutions. Powders, calcined in a temperature range between 600 and 1000°C, were uniaxially pressed and sintered at 1150, 1250 1350 and 1450°C for 1 hour. Samples characterization was performed by X- ray diffraction, scanning electron microscopy, laser diffraction, gaseous adsorption, apparent density measurements and Vickers indentation tests. Based on these results, calcination and ceramic processing conditions were correlated, aiming the maximization of hardness of calcium phosphate ceramics.

Keywords: *calcium phosphates, hydroxyapatite, β -TCP, calcination, sintering, hardness.*