



PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS BIFÁSICAS DE FOSFATOS DE CÁLCIO

C. Ribeiro, P. Sepulveda, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM
CP 11049 – Pinheiros – São Paulo, SP, 05422-970
cribeiro@net.ipen.br

RESUMO

Cerâmicas bifásicas de fosfato de cálcio, principalmente à base de hidroxiapatita (HAp) e tricalciofosfato (TCP), possuem grande interesse para uso em implantes devido a osteocondução que permite a proliferação de células ósseas sobre a superfície do material. Neste trabalho, foram obtidos corpos cerâmicos de diferentes densidades contendo diferentes proporções das fases de HAp e TCP. Os pós de partida foram caracterizados por DRX, MEV, BET e distribuição de tamanho de partícula. Os pós contendo somente HAp ou TCP e as misturas em diversas proporções foram compactados uniaxial e isostaticamente na forma de pastilhas, e sinterizadas a temperatura de 1100° C/1h. A HAp apresenta maior retração. Em nenhuma das amostras foi observada a presença de novas fases após tratamento térmico.

Palavras-chave: biocerâmica, hidroxiapatita, tricalciofosfato, processamento

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos à base de fosfatos de cálcio, principalmente hidroxiapatita e tricalciofosfato, têm sido muito estudados devido a sua aplicação como materiais para sustentação e preenchimento de tecidos duros, tais como osso, revestimento e também sistemas de liberação de fármacos^(1,2).

A hidroxiapatita (HAp) é um material bioativo, capaz de desenvolver uma ligação química com o osso, que permite uma melhor fixação do que quando são



utilizados materiais bioinertes ou biotolerantes ⁽¹⁾. Ela pode ser utilizada na forma de corpos densos ou porosos ⁽³⁾.

O tricalciofosfato (TCP) é considerado um material reabsorvível, que em contato com os fluidos corpóreos tende a se desintegrar em certas condições de pH, permitindo a sua substituição pelo tecido ósseo ^(1,4).

O uso combinado destas duas cerâmicas tem despertado o interesse na área médica, já que ambas são biocompatíveis e a característica de um material de superfície ativa (HAp) é somada a capacidade de reabsorção (TCP). A bioatividade destes materiais, implica na formação de carbonato apatita, sem levar em conta o local do implante, além de apresentar um processo de calcificação sem diferenciação celular ^(4,5). No material bifásico, as propriedades específicas de cada um de seus componentes, fornece uma resposta in vitro mais rápida com relação às cerâmicas monofásicas de HAp ou TCP. Estudos têm demonstrado uma precipitação mais acentuada de íons Ca^{+2} e PO_4^{-3} no caso de cerâmicas bifásicas ocasionando a formação da camada de apatita num tempo mais curto facilitando a reconstrução de tecido ósseo ⁽⁶⁾.

A mistura de HAp e TCP apresenta a mesma evolução e adaptação para os tecidos, evitando dessa forma, a formação de calosidades, o enfraquecimento da estrutura, infecções e degeneração ou formação caótica de tecido. As reações de cálcio e fósforo na interface osso/ implante representam um processo dinâmico, incluindo processos físico-químicos, interações cristal/proteína; colonização de células e tecidos, remodelamento ósseo e finalmente contribuição para a resistência da interface ⁽⁷⁾.

Este trabalho tem como objetivo, o estudo do processamento de cerâmicas bifásicas de hidroxiapatita e tricalciofosfato sem modificação das fases iniciais, tornando possível a obtenção de compósitos que apresentem características de material reabsorvível (fornecendo matéria prima para o crescimento do osso) e bioativo (dando sustentação ao implante).

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os pós de HAp (Stream Chemicals) e TCP (Fluka) que foram caracterizados por difração de raios-X. Foram feitas análises para determinação: da distribuição de tamanho de partículas/aglomerados, da área

superficial específica – BET; a morfologia dos pós foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os pós de HAp e β -TCP foram misturados em diferentes composições, conforme a Tabela I.

Tabela I - composições das misturas de HAp e TCP.

%-peso HAp	100,0	87,5	75,0	62,5	50,0	-
%-peso TCP	-	12,5	25,0	37,5	50,0	100,0

Para obtenção das misturas, os pós foram pesados e homogeneizados via úmida, em turbula, utilizando esferas de alumina como agentes de moagem; secos a 100° C/12h, desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados (170 mesh).

Os pós, já preparados, foram prensados uniaxialmente em matriz cilíndrica e posteriormente prensados isostaticamente (200MPa).

A temperatura e o tempo de sinterização são parâmetros fundamentais que devem ser analisados para obtenção de um material com porosidade e densificação adequadas. Para tanto, foram realizadas análises dilatométricas da HAp pura, TCP puro e do compósito 50%HAP-50%TCP com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e patamar de 1250°C/15min.

As amostras foram sinterizadas em forno Lindberg a temperatura de 1100° C/1h com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, com atmosfera oxidante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias dos pós de hidroxiapatita e tricalciofosfato. Observa-se o estado de aglomeração dos pós.

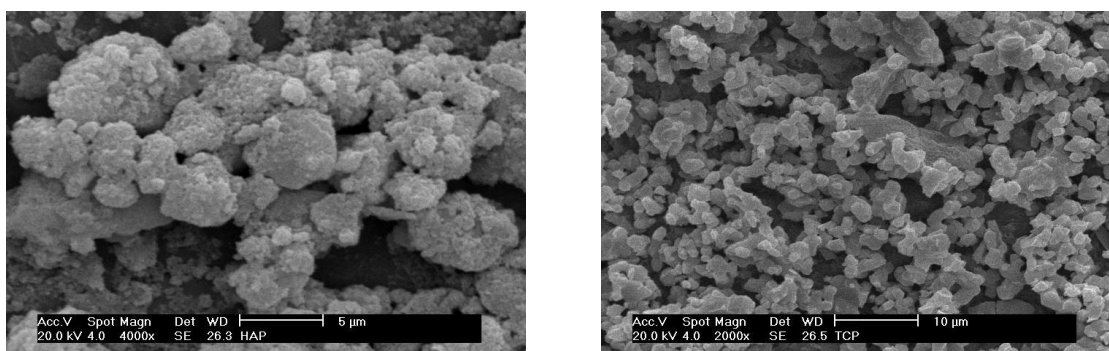


Figura 1 - micrografias dos pós de partida, sendo (a):HAp e (b):TCP.

Os pós apresentam morfologias diferentes, a HAp é mais esférica com superfícies rugosas e o TCP apresenta superfícies mais lisas e formato acicular.

Foi obtida a área superficial específica, por BET, e a distribuição do tamanho das partículas, por difração a laser, dos pós de hidroxiapatita e tricalciofosfato. Os resultados das análises são apresentados na Tabela II. A área superficial específica da HAp é muito maior do que a do TCP, o que pode ser explicado pelas superfícies altamente rugosas das partículas de HAp como pode ser observado na Figura 1.

Tabela II- resultados obtidos das análises por BET e Cilas das amostras de HAp e TCP.

Parâmetros avaliados	Hidroxiapatita –HAp	Tricalciofosfato – TCP
Tamanho de partículas D 90% (μm)	7,3	9,7
Tamanho de partículas D 10% (μm)	0,8	0,6
Tamanho de partículas D 50% (μm)	2,8	2,6
Área superficial BET (m^2/g)	45,7	2,2

Foram obtidos difratogramas dos pós de HAp e TCP para confirmar a presença das fases características destes materiais e determinar a possível coexistência de fases secundárias; como o tricalciofosfato, comum em determinadas HAp comerciais, e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ empregado para atingir a razão estequiométrica ideal de Ca/P na HAp.

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos, que são bastante complexos devido ao grande número de reflexões possíveis. São observados apenas os picos característicos para a hidroxiapatita e tricalciofosfato.

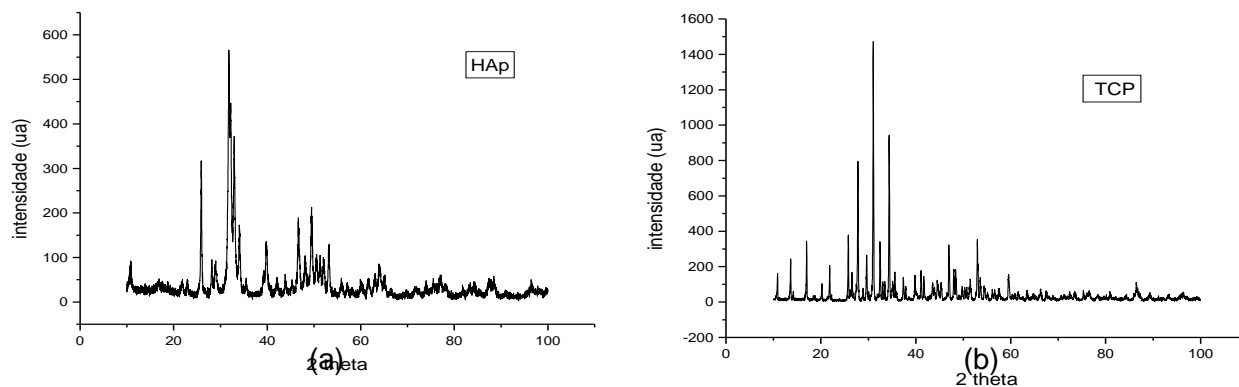


Figura 2 – difratograma dos pós:(a) hidroxiapatita e (b) tricalciofosfato.



A amostra de HAp apresenta menor densidade a verde do que as outras amostras bifásicas e de TCP devido a complexidade na forma de suas partículas/aglomerados. A densidade a verde das amostras bifásicas vai aumentando com o teor de TCP, que possui essencialmente partículas aciculares e poucos aglomerados.

A Tabela III apresenta os valores de densidade a verde e densidade obtida após o tratamento térmico a 1100°C/1h das diferentes misturas e dos materiais puros (HAp e TCP).

Tabela III- valores de densidade geométrica e porcentagem da densidade teórica.

Densidade geométrica (ρg)	100%HAp	87,5%HAP 12,5%TCP	75%HAp 25%TCP	62,5%HAP 37,5%TCP	50%HAp 50%TCP	100%TCP
ρg à verde (g/cm ³)	1,75	1,82	1,98	1,93	2,04	2,06
% ρ teórica	55,6	58	63,3	61,8	65,5	67
ρg sinterizada (g/cm ³)	2,98	2,53	2,24	2,17	2,19	2,19
% ρ teórica	94,6	80,7	71,7	69,7	70,6	71,6

Para o estudo de retração dos corpos obtidos foi realizada a análise dilatométrica das amostras de HAp, TCP e da mistura 50%HAp-50%TCP em dilatômetro com taxa de aquecimento de 10°C/min, até uma temperatura de 1250°C mantendo patamar por 15 minutos e taxa de resfriamento de 10°C/min.

Os gráficos de retração linear em função da temperatura, e de taxa de retração em função do tempo de tratamento térmico, representando os estágios de aquecimento, patamar e resfriamento são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

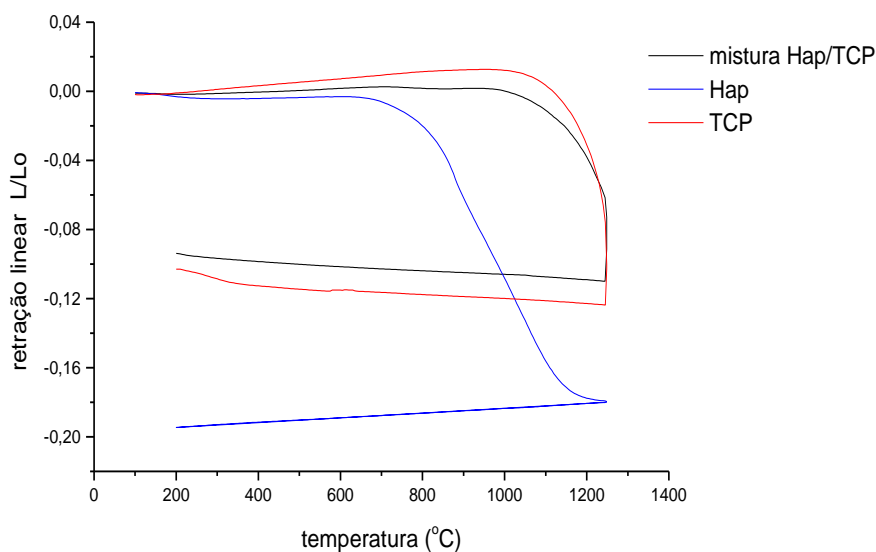


Figura 3 - Curvas de retração linear em função da temperatura para diferentes composições.

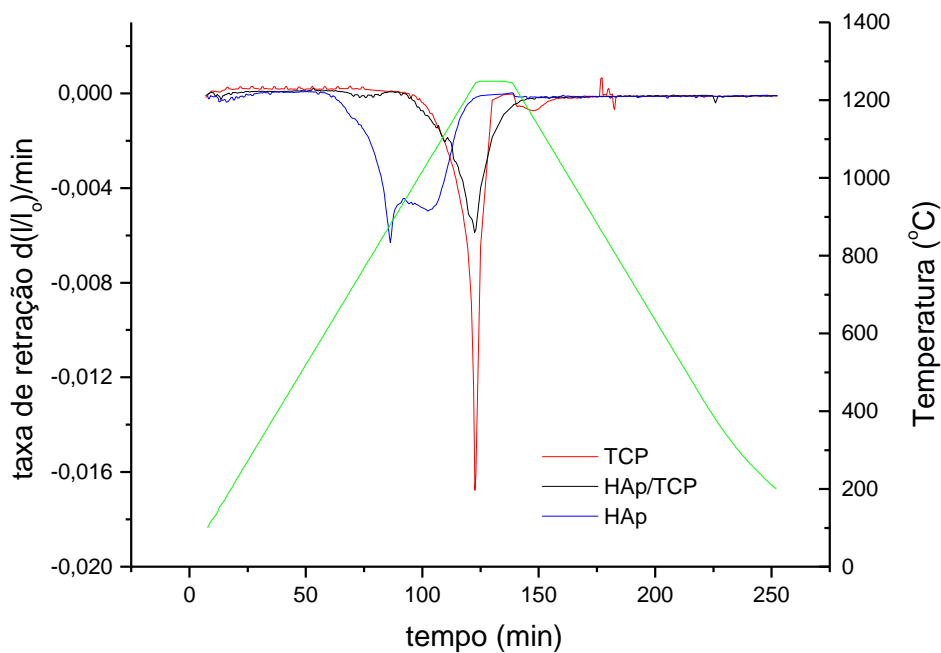


Figura 4- Curvas das taxas de retração em função do tempo para diferentes composições.

Pode-se observar, a partir das curvas de dilatométrica, que a amostra de HAp inicia o processo de retração a temperaturas mais baixas, por volta de 700°C, que as amostras contendo o TCP.



Este fenômeno pode ser atribuído ao fato do processo difusional que promove densificação para o TCP iniciar-se em temperaturas mais elevadas, já que a temperatura de fusão do TCP, de 1670 °C, é superior a da HAp, (1470°C).

Para a mistura 50%HAp /50%TCP, a presença do TCP inibe o início da retração do corpo cerâmico, em relação à HAp pura já que a mistura apresenta início de retração a temperaturas mais elevadas.

Observando-se as curvas relativas à Figura 4, nota-se, que a densificação da HAp ocorre em temperaturas mais baixas. Pelos ensaios dilatométricos, estudos das amostras contendo o TCP a temperaturas mais altas podem levar a maiores retrações, já que durante o patamar a retração ainda está ocorrendo, mas estas informações não fornecem um parecer definitivo quanto a retração dos materiais quando não é considerado um estudo paralelo da presença de outras fases em temperaturas maiores.

O tratamento térmico para sinterização das amostras de diferentes composições foi realizado a temperatura de 1100°C/1h com taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento de 10°C/min, para garantir a não ocorrência da transformação de fases.

Observa-se que a presença do TCP propicia um aumento da densidade à verde proporcional a quantidade desta fase. No entanto, após o tratamento térmico, observa-se a inibição da retração na presença do TCP (Figuras 3 e 4).

A HAp, apesar da menor densidade à verde, apresenta após o tratamento térmico maior densidade, ou seja 94,6 % da densidade teórica (Tabela III). Este comportamento se deve a temperatura de tratamento térmico, que é superior as temperaturas de retração máxima nas amostras contendo TCP. A densificação foi baixa já que o tratamento térmico foi realizado em temperatura com baixa taxa de retração (Figura 4).

Para verificar a estabilidade térmica das amostras de HAp, TCP e da mistura 50%HAp / 50%TCP durante o tratamento térmico, foram obtidos os difratogramas de raios X, apresentados nas Figuras 5, 6 e 7.

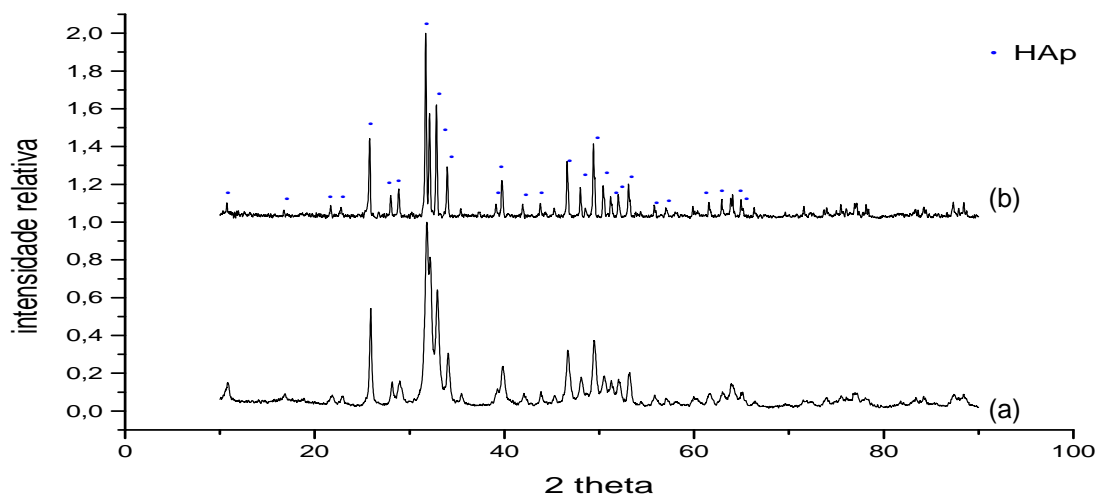
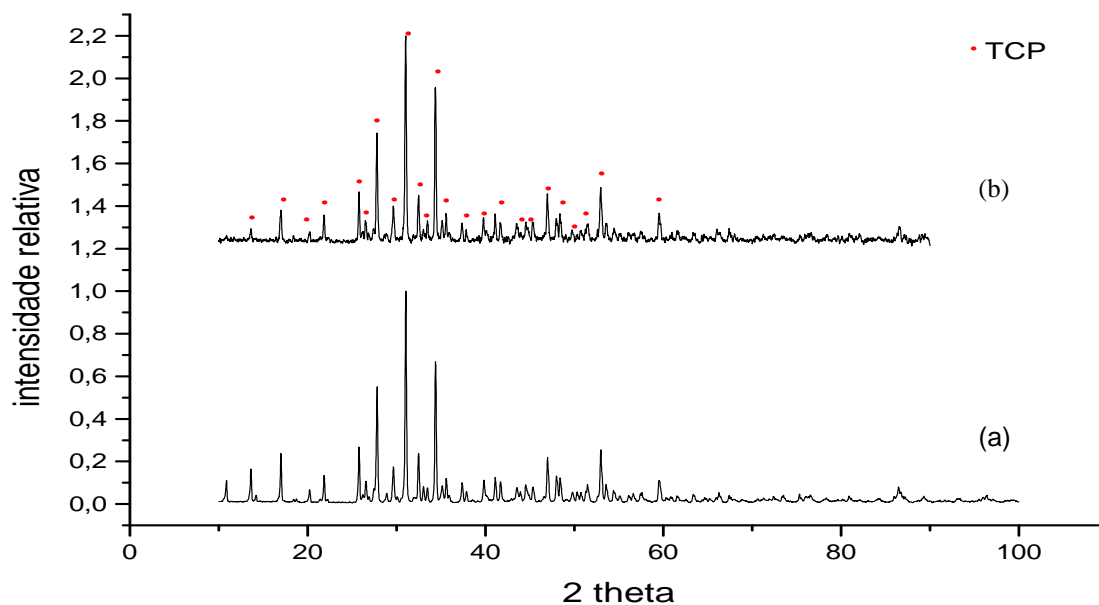


Figura 5- Difrátogramas das amostras de HAp, (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico a $1250^\circ\text{C}/15\text{min}$.

Figura 6 - Difrátogramas das amostras de TCP, (a) sem tratamento térmico e



(b) após tratamento térmico a $1250^\circ\text{C}/15\text{min}$.

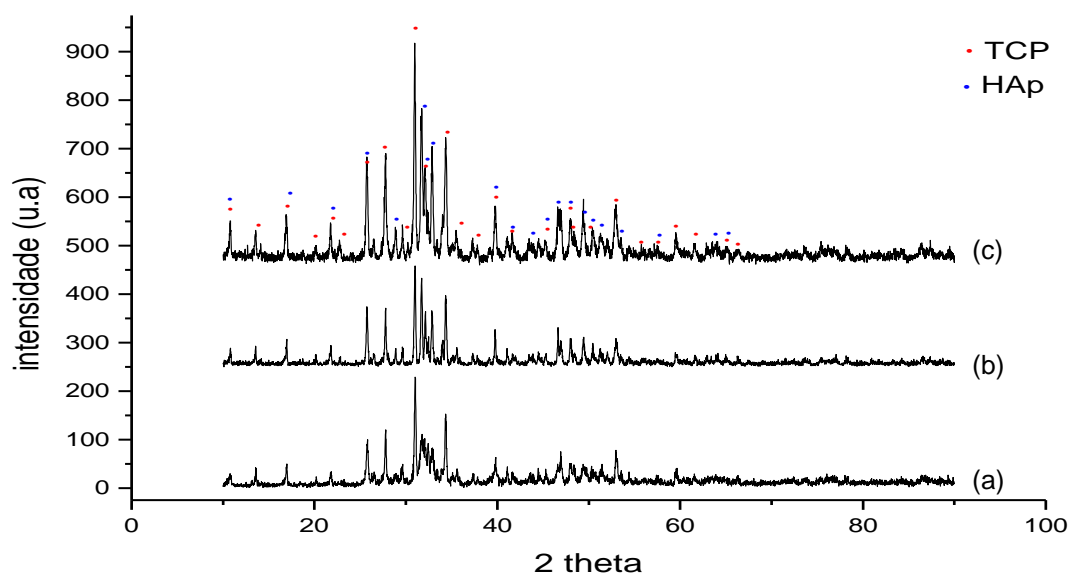


Figura 7 – Difratomogramas das amostras bifásicas 50%TCP/50%HAp, (a) sem tratamento térmico, (b) pós tratamento térmico a 1100°C/1h e (c) pós tratamento térmico a 1250°C/15min.

De acordo com os difratogramas apresentados, observa-se que mesmo o tratamento térmico a 1250°C, não ocasionou o aparecimento de novas fases para nenhuma das amostras em estudo, confirmando a estabilidade térmica dos materiais.

Nas temperaturas superiores a 1100°C já podem ser observadas outras fases em HAp de baixa pureza ou não totalmente estabilizada. Uma das fases mais comuns é o β -TCP, que surge da decomposição da HAp e nas temperaturas mais elevadas ~1300 °C, além da transição da fase β para α -TCP, surgem uma série de fosfatos de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e também o CaO, que são característicos da técnica adotada de processamento, como a natureza do precursor, pH e temperatura do sistema, tempo de envelhecimento ^(8,9).

A presença de diferentes fases no material, além de influenciar na densidade final, também influencia na estabilidade a longo prazo e na resistência à dissolução. A estabilidade das cerâmicas tratadas neste trabalho, propostas para implantação refere-se a dois diferentes aspectos, a estabilidade a alta temperatura que determina a homogeneidade dos fosfatos de cálcio obtidos por técnicas cerâmicas



convencionais e a estabilidade em contato com solução aquosa a temperatura ambiente ou corpórea, já que as misturas foram preparadas em meio aquoso (via úmida) à temperatura ambiente. Estes resultados são importantes para uma previsão da reatividade destes materiais na presença , por exemplo, do meio fisiológico ⁽⁴⁾.

CONCLUSÕES

Os pós caracterizados, como apresentam boa estabilidade térmica e alta pureza, são considerados de boa qualidade para o processo de sinterização, apresentando tamanho de partícula, área superficial específica e morfologia diferenciadas .

O método cerâmico convencional adotado para obtenção das cerâmicas bifásicas de hidroxiapatita e tricalciofosfato em diferentes proporções mostrou-se viável para o processamento de corpos cerâmicos, mantendo a estabilidade das fases presentes até a temperatura de 1250°C.

A presença do tricalciofosfato aumenta a temperatura de início de retração e facilita a compactação dos pós de HAp, aumentando a densidade a verde.

O tratamento térmico a 1100°C foi suficiente para atingir uma densidade elevada nas amostras de HAp. Para as amostras contendo também a fase TCP, a temperatura não foi suficiente para promover boa densificação em decorrência da menor difusão.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Fapesp pelo apoio financeiro (Proc. 00/11693-7).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) L.L. HENCH, J. WILSON; World Scientific Publishing Co. , 1ed. 1993.
- (2) DE GROOT. K.; Zahnarztl Mitteil; 75 (1985) 1938-40,.
- (3) K. A . HING, S.M. BEST, W. BONFIELD; J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 10 (1999) 135-145.
- (4) BUDDY D. RATNER, ALLAN S. HOFFMAN, FREDERICK J. SCHOEN, JACK E. LEMONS; Biomaterials Science; editora Academic Press; cap. 2; 1996.



- (5) DACULSI G, LE GEROS R. Z, NERY E. , LYNCH K., KEREBEL B.; J. Biomed. Mater. Res. 23 (1989) 883-94;.
- (6) JEAN-MICHEL BOULER, GUY DACULSI; Key Engineering Materials 192 (2001) 119-22.
- (7) NERY E. B., LE GEROS R. Z., LYNCH K, LEE; J. Periodontal , 62 (1992)729-35.
- (8) FENG-HUEI LIN, CHUN-JEN LIAO, KO-SHAO CHEN, JUI-SHENG SUN; Biomaterials 19 (1998) 1101-1107.
- (9) E. FERNANDEZ, F.J. GIL, M.P. GINEBRA, F.C. DRIESSENS, J.A. PLANELL, S.M. BEST; J. Mater Sc: Mat. Med. 10 (1999) 169-176.

PROCESSING OF THE BIPHASICS CERAMICS OF THE CALCIUM PHOSPHATE

ABSTRACT

Two-phase calcium phosphate ceramics, mainly consisting of hydroxyapatite (HAp) and tricalcium phosphate (TCP) is considered as a promising material for implants due to its biocompatibility and osteoconduction, which enable cell proliferation on the surface of these materials. In the present work, ceramic bodies prepared using varying HAp and TCP content were investigated. Starting materials were characterized for phase composition by X-ray diffraction (XRD), particle size distribution by laser granulometry, specific surface area by BET, and for particle morphology by scanning electron microscopy (SEM). Powders of HAp, TCP and their mixtures were uniaxially and cold isostatically pressed into cylindrical green bodies and sintered at 1100°C for 1 hour in air. The HAp exhibited high degree of shrinkage during sintering wich enable to achieve high final densities. No phases other than the ones present in the starting composition were detected in any of the sintered samples. The obtained results indicate that the developed processing route is viable for calcium phosphate bioceramics production.



Key-words: bioceramics, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, processing.