

## INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO Ca/P NA FORMAÇÃO DE FOSFATOS DE CÁLCIO SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA

S. M. Cunha <sup>(1)</sup>; D. R. R. Lazar <sup>(1)</sup>; V. Ussui <sup>(1)</sup>; E. Fancio <sup>(2)</sup>;  
N. B. de Lima <sup>(1)</sup>; A. H. A. Bressiani <sup>(1)</sup>

(1) IPEN, (2) IFUSP

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – cep 05508-000  
São Paulo – São Paulo – Brasil  
drlazar@ipen.br

### RESUMO

*Dentre os fosfatos de cálcio, empregados na área biomédica, a hidroxiapatita (HAp:  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) tem sido o composto mais estudado devido à semelhança à fase mineral do osso humano. Entretanto, existe uma grande dificuldade no controle da relação Ca/P deste composto, pois este parâmetro depende das condições empregadas nas etapas de síntese e processamento cerâmico. Neste trabalho, estudou-se a influência da relação atômica Ca/P dos reagentes de partida, empregados na síntese de fosfatos de cálcio preparados por precipitação, em meio amoniacal, a partir de soluções aquosas de cloreto de cálcio e dihidrogeno fosfato de amônio. Foram realizados experimentos considerando-se a relação atômica estequiométrica da hidroxiapatita (Ca/P = 1,67) e valores correspondentes a 10 e 20% de excesso, em massa, de cloreto de cálcio, ou seja, Ca/P = 1,83 e 1,99, respectivamente. Os pós obtidos foram conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1250 e 1350°C por 1 hora. Diversas técnicas foram utilizadas na caracterização dos pós calcinados e dos compactos sinterizados, entre elas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A quantificação das fases foi realizada pelo refinamento de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X. Verificou-se que quando se utiliza Ca/P=1,67 compostos bifásicos, constituídos por hidroxiapatita e fosfato tricálcico, são formados. Por sua vez, quando Ca/P é fixada na faixa de 1,83 e 1,99, hidroxiapatita pura é obtida.*

Palavras-chave: biocerâmicas, hidroxiapatita, fosfato tricálcico, síntese, precipitação, processamento.

## INTRODUÇÃO

Pertencentes à família das apatitas, a qual é caracterizada pela complexidade química de seus compostos, os diversos fosfatos de cálcio são geralmente obtidos a partir de fontes minerais (rochas ígneas e depósitos de oceanos e lagos), biológica (ossos e dentes de animais, casca de ovos e corais marinhos) e síntese química <sup>(1,2)</sup>. Para aplicações biomédicas, a hidroxiapatita ( $\text{HAp-Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) tem sido o fosfato de cálcio mais utilizado devido à grande similaridade à fase mineral dos ossos e dentes humanos <sup>(2,3)</sup>. O interesse pelo fosfato tricálcico – (TCP -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), também tem sido manifestado devido à sua natureza reabsorvível que, por possibilitar a geração de porosidade no implante, quando em função, promove a regeneração da estrutura óssea <sup>(2,4)</sup>. Para esta finalidade, cerâmicas bifásicas HAp/TCP também têm sido desenvolvidas <sup>(5)</sup>. 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. Neste caso, quanto menor esta relação, maior a solubilidade em meio fisiológico, de forma que cerâmicas TCP ( $\text{Ca/P} = 1,5$ ) apresentam uma maior biodegradação que as de HAp ( $\text{Ca/P} = 1,67$ ) <sup>(6)</sup>. Deve-se também ressaltar que a estabilidade química é função não apenas da composição, mas também das propriedades físicas dos pós e dos produtos sinterizados, tais como, tamanho e forma das partículas, área superficial, estrutura cristalina e densidade <sup>(7-10)</sup>.

As várias técnicas de síntese de pós, atualmente desenvolvidas para obtenção de pós nanométricos, tem sido aplicadas para obtenção de cerâmicas à base de HAp e TCP <sup>(3)</sup>. Ênfase tem sido dado ao desenvolvimento das técnicas de síntese por precipitação, combustão, sol-gel, microemulsão e reação hidrotérmica. Do ponto de vista da engenharia dos materiais, os benefícios proporcionados por estas técnicas referem-se à melhora das propriedades mecânicas desses materiais devido aos elevados valores de densidade atingidos e homogeneidade da microestrutura, mesmo em temperaturas de sinterização relativamente baixas. Amplia-se, desta forma, a gama de aplicações desses materiais, anteriormente restritos a recobrimentos de implantes metálicos, enxertos de cavidades ósseas e agentes liberadores de drogas. Em relação aos benefícios biológicos, os materiais nanoestruturados promovem a adesão de osteoblastos, a osteointegração e a deposição de fosfatos de cálcio na superfície destes materiais <sup>(11)</sup>.

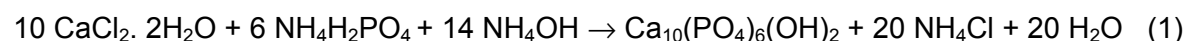
A rota de precipitação homogênea, a partir de cloreto de cálcio e hidrogenofosfato de amônio, é um dos métodos mais utilizados para preparação de pós à base de fosfatos de cálcio pois, tanto do ponto de vista do custo dos reagentes, como dos equipamentos envolvidos, é considerado econômico<sup>(12,13)</sup>. Em trabalhos anteriores<sup>(14-16)</sup>, estudos foram realizados para verificação da influência dos parâmetros de síntese, tais como pH e temperatura de reação, tempo e temperatura de calcinação e de sinterização. Verificou-se que o máximo rendimento de precipitação é atingido a 70°C e que adotando a relação Ca/P= 1,67, relativa à obtenção de HAp, inicialmente se obtém uma HAp não cristalina que, com a elevação da temperatura (600 – 1100°C), transforma-se em um composto bifásico constituído por HAp cristalina e β-TCP. A fase α-TCP foi observada em concentração superior a 20% em massa após sinterização a 1350°C.

Neste trabalho, variou-se a relação atômica Ca/P dos reagentes de partida em 1,83 e 1,99, o que corresponde a 10 e 20% em massa de excesso de cálcio em relação à estequiometria para obtenção de hidroxiapatita (Ca/P=1,67). Visou-se, desta forma, avaliar a influência deste parâmetro nas características dos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas, com ênfase na caracterização das fases cristalinas formadas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese dos pós de fosfatos de cálcio foi realizada a partir de soluções de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O PA, CAAL, Brasil), dihidrogeno fosfato de amônio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> PA, CAAL, Brasil) e hidróxido de amônio (Ubq, Brasil), fixando-se a relação atômica Ca/P em 1,67; 1,83 e 1,99.

A reação de precipitação, descrita na equação 1, para a hidroxiapatita estequiométrica, consistiu na adição de solução aquosa de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,2M em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,5M, ajustando-se o pH da mistura em 10 com solução de hidróxido de amônio 5,5M e fixando-se a temperatura em 70°C por 1 hora.



Os precipitados foram submetidos à lavagem com água até teste negativo da presença de íons cloretos no filtrado, indicado pela reação com AgNO<sub>3</sub> e desidratados com etanol e butanol para evitar a presença de aglomerados fortes. Os grânulos formados foram desagregados em almofariz de ágata, mantidos em estufa

a 80°C por 24 horas, calcinados a 800°C por 1 hora e submetidos à moagem em etanol por 16 horas. O rendimento de precipitação de cálcio e fósforo foi determinado pela técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), analisando-se as soluções resultantes da filtração do precipitado. Os pós obtidos 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 1250 e 1350°C por 1 hora. A caracterização das cerâmicas foi realizada por medidas de densidade aparente pelo princípio de Arquimedes, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de impressão Vickers (MMT-3, Buehler) para determinação de dureza. O tamanho médios dos grãos foi determinado com o auxílio do programa Quantikov de processamento de imagens. No caso dos ensaios de dureza as cerâmicas foram cortadas no eixo longitudinal, embutidas em baquelite e polidas com pasta de diamante de granulometria de 15, 6 e 1µm. A força aplicada foi determinada em estudos anteriores<sup>(16)</sup> e fixada em 3N. A análise microestrutural foi realizada nas superfícies polidas e submetidas a tratamento térmico para revelação dos grãos. Este tratamento foi realizado por 20 minutos em temperatura 50°C inferior à temperatura de sinterização.

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

Os resultados de rendimento de reação (Tabela 1) indicam que as relações Ca/P adotadas neste trabalho, promovem a formação de géis 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 cálcio não é completa.

Tabela 1 – Resultados de relação atômica Ca/P e de rendimento de precipitação.

(Ca/P) <sub>reagentes</sub>	(Ca/P) <sub>precipitado</sub>	Rendimento de precipitação (%)	
		cálcio	fósforo
1,67	1,56	93,7	100
1,83	1,57	86,0	99,8
1,99	1,60	80,2	100

Os resultados obtidos por difração de raios X (Figura 1) mostram que, após calcinação e moagem, os pós são bifásicos (HAp /  $\beta$ -TCP) quando a relação Ca/P entre os reagentes de partida é 1,67 e monofásicos (HAp) quando se utiliza excesso de cálcio. A simetria da HAp é hexagonal (JCPDS 09-0432), enquanto do  $\beta$ -TCP é romboédrica (JCPDS 09-0169). A quantificação das fases, determinada pelo refinamento de Rietveld, e os valores de área superficial específica são apresentados na Tabela 2.

Conforme verificado por microscopia eletrônica de varredura, os pós também são semelhantes quanto à forma e granulometria das partículas. Uma micrografia típica dos fosfatos de cálcio obtidos, mostrando o tamanho submicrométrico das partículas, é apresentada na Figura 2a. Por sua vez, os resultados de análise granulométrica mostram que as partículas são agrupadas na forma de aglomerados de diâmetro médio entre 8–12 $\mu$ m (Figura 2b).

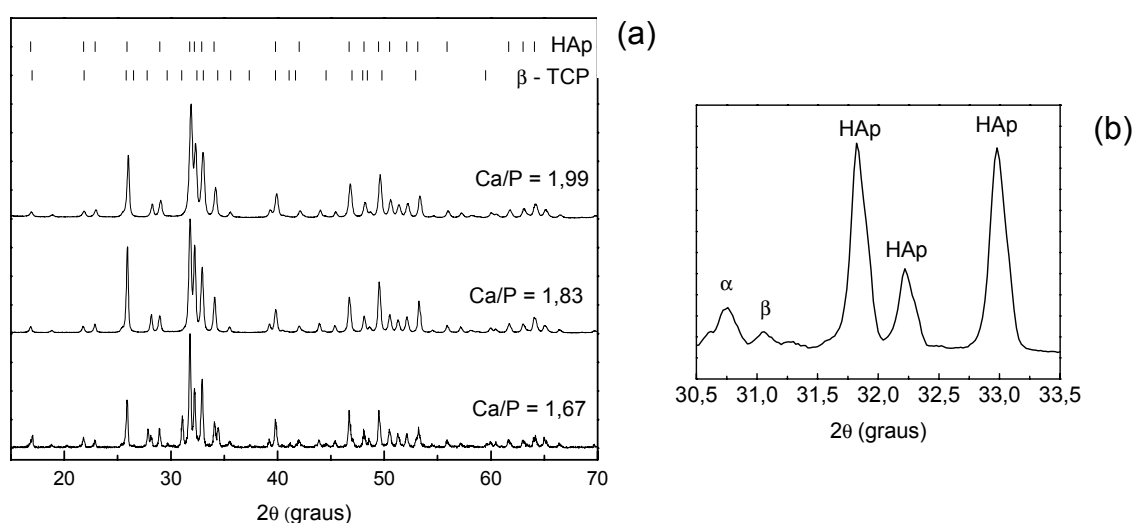


Figura 1 – (a) Difratogramas de raios-X dos pós sintetizados e (b) detalhamento das principais reflexões das fases HAp,  $\alpha$ -TCP e  $\beta$ -TCP.

Tabela 2 – Composição de fases e área de superfície específica dos pós sintetizados, em função da relação atômica Ca/P.

$(Ca/P)_{\text{reagentes}}$	Composição das fases (% em massa)		Área de superfície específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
	HAp	$\beta$ -TCP	
1,67	$93,2 \pm 0,8$	$7,7 \pm 3,8$	12,1
1,83	100	—	10,8
1,99	100	—	11,4

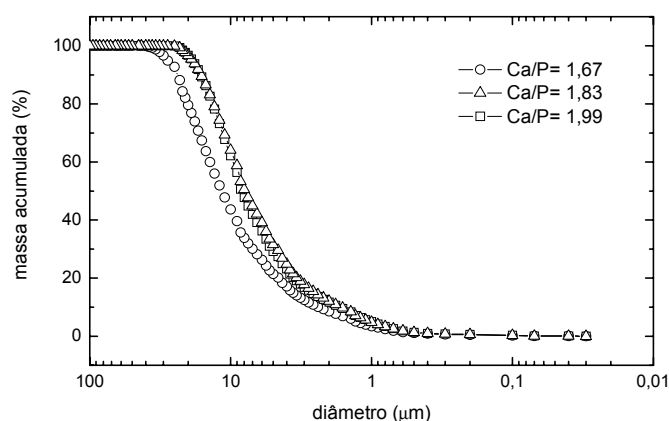
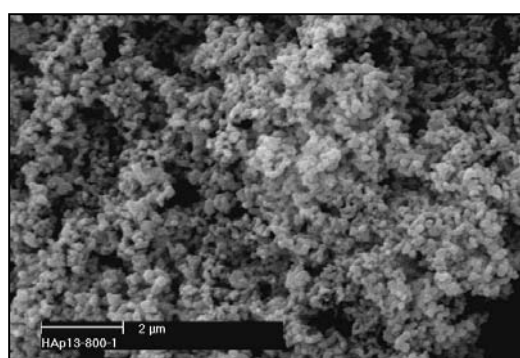


Figura 2 – (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e (b) curvas de distribuição granulométrica de pós sintetizados.

A caracterização das cerâmicas sinterizadas, por difração de raios X (Figura 3 e Tabela 3), mostrou que somente as amostras provenientes de pós sintetizados a partir da relação  $Ca/P = 1,67$  são bifásicas (HAp /  $\beta$ -TCP), sendo que a concentração de  $\beta$ -TCP aumenta, quando comparada à concentração obtida nos pós calcinados. A elevação da temperatura de sinterização para  $1350^{\circ}C$  promove a formação de  $\alpha$ -TCP de estrutura monoclinica (JCPDS 29-0359). As demais amostras são monofásicas (HAp hexagonal).

Os resultados da Tabela 4 indicam que valores elevados de densidade ( $>98\%DT$ ) são obtidos para as cerâmicas preparadas com relação  $Ca/P$  1,67, sinterizadas tanto a  $1250^{\circ}C$  como a  $1350^{\circ}C$ . Por outro lado, as cerâmicas constituídas apenas por HAp apresentam maior grau de densificação somente a  $1350^{\circ}C$ . Quanto à dureza Vickers, observou-se que as cerâmicas bifásicas e trifásicas tendem a apresentar menor dureza que as monofásicas (HAp). Este fato

está provavelmente relacionado à ausência de mudanças de fase após a calcinação dos pós, evitando as tensões provocadas por estas transformações. No caso das amostras da série Ca/P = 1,67, os maiores valores de dureza da amostra contendo  $\alpha$ -TCP deve-se, possivelmente ao reforço da cerâmica promovido por esta fase <sup>(16)</sup>. A determinação da tenacidade à fratura nessas amostras não foi possível devido à dificuldade de visualização das trincas e, em alguns casos, colapso das amostras.

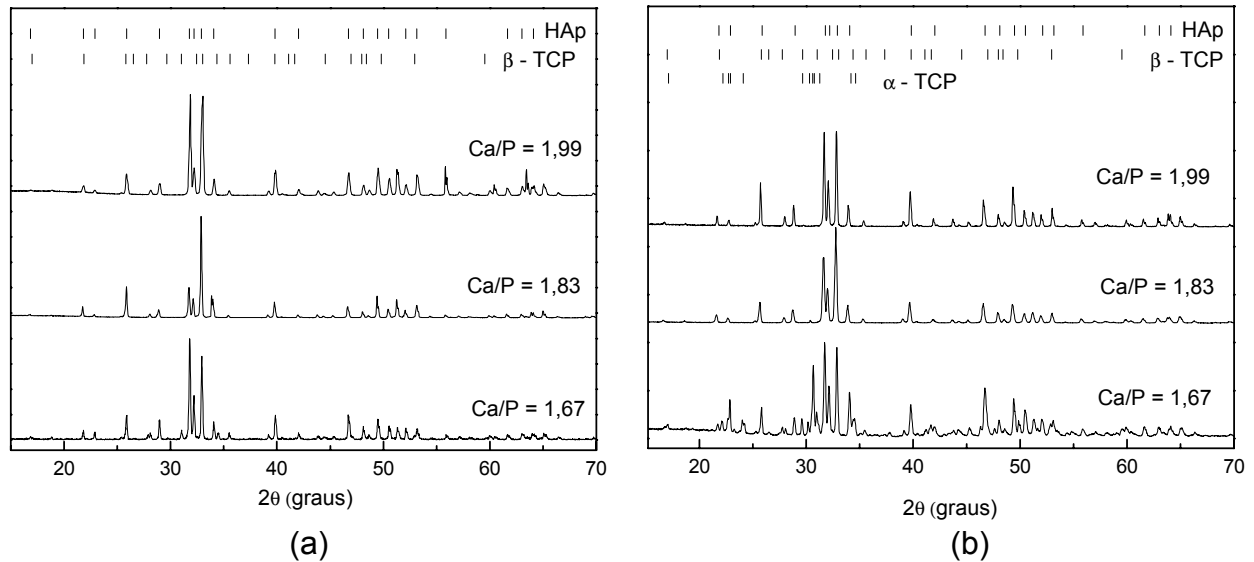


Figura 3 - Difratomogramas de raios-X das cerâmicas de fosfatos de cálcio sinterizadas: (a) 1250°C e (b) 1350 °C.

Tabela 3 – Composição das fases e densidade teórica das cerâmicas, em função da relação atômica Ca/P e temperatura de sinterização.

(Ca/P) <sub>reagentes</sub> / T <sub>sinterização</sub>	Composição das fases (% em massa)			Densidade teórica (g.cm <sup>-3</sup> )
	HAp	β-TCP	α-TCP	
1,67 /1250	83,1 ± 0,6	16,9 ± 1,2	—	3,14
1,67 /1350	46,0 ± 0,9	18,0 ± 0,4	36,0 ± 0,2	3,04
1,83 /1250	100	—	—	3,16
1,83 /1350	100	—	—	3,16
1,99 / 1250	100	—	—	3,16
1,99 / 1350	100	—	—	3,16

Densidade teórica das fases individuais <sup>(3)</sup>:  
(HAp) 3,16 g.cm<sup>-3</sup>; (β-TCP) 3,07 g.cm<sup>-3</sup> e (α-TCP) 2,85 g.cm<sup>-3</sup>

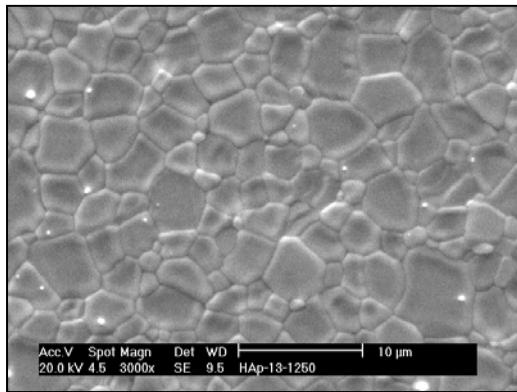
Tabela 4 – Resultados de densidade relativa das cerâmicas, tamanho médio de grãos e dureza Vickers, em função da relação atômica Ca/P e temperatura de sinterização.

(Ca/P) <sub>reagentes</sub>	Densidade relativa (%DT)		Dureza Vickers* (GPa)		Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	
	1250 °C	1350 °C	1250 °C	1350 °C	1250 °C	1350 °C
	1,67	98,4 $\pm$ 0,6	> 99	3,2 $\pm$ 0,3	4,0 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 1,3
1,83	85,1 $\pm$ 2,5	96,8 $\pm$ 1,6	3,8 $\pm$ 1,0	4,9 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 1,2	6,3 $\pm$ 2,8
1,99	88,6 $\pm$ 0,3	95,2 $\pm$ 0,3	4,2 $\pm$ 0,5	5,5 $\pm$ 0,5	3,0 $\pm$ 1,2	4,0 $\pm$ 1,9

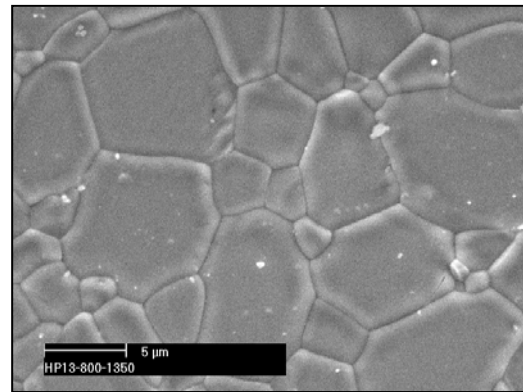
\* Força aplicada = 3N

Conforme já observado por outros autores <sup>(17)</sup>, não há correlação entre o tamanho dos grãos e a dureza dos materiais avaliados. As micrografias da Figura 4 mostram a evolução da microestrutura com o aumento da relação Ca/P e da temperatura de sinterização. Nota-se, dentre as cerâmicas preparadas, maior homogeneidade nas amostras bifásicas e trifásicas (Ca/P=1,67) e na amostra de hidroxiapatita preparada na relação Ca/P=1,99. As cerâmicas contendo  $\alpha$ -TCP, no entanto, não tem sido recomendadas para aplicações em implantes, devido à elevada solubilidade em meio fisiológico e devido às tensões mecânicas decorrentes das diferenças de densidade entre as fases <sup>(2,3)</sup>, cujos valores são apresentados na Tabela 3. As cerâmicas bifásicas HAp/ $\beta$ -TCP, contendo 60 a 70% em massa de HAp, tem sido utilizadas com sucesso em aplicações in vivo <sup>(18-20)</sup>, pois os poros formados durante a dissolução preferencial do  $\beta$ -TCP favorecem a formação de apatita biológica. Assim sendo, dentre as condições adotadas neste trabalho, recomenda-se que as cerâmicas sejam sinterizadas a 1250°C, quando Ca/P=1,67 na etapa de síntese. Para Ca/P = 1,83 e 1,99 a sinterização deve ser realizada preferencialmente a 1350°C. Nestas condições obtém-se, respectivamente, cerâmicas bifásicas (HAp/ $\beta$ -TCP) e monofásicas (HAp) de elevada densidade e dureza.

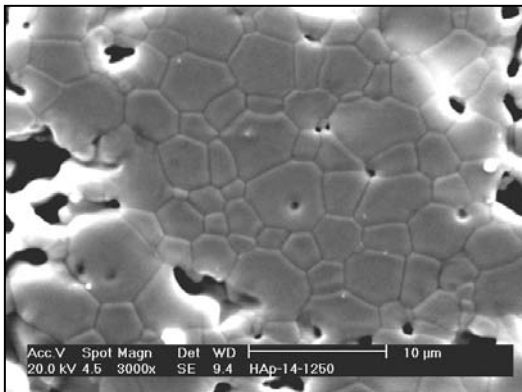




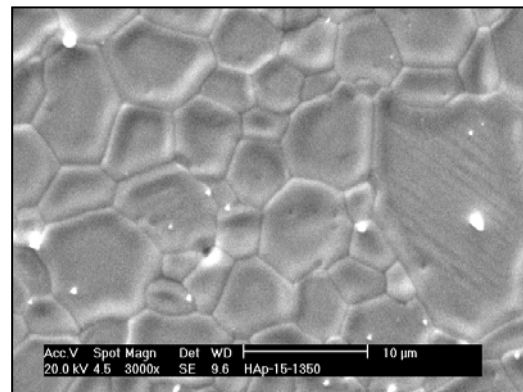
(a)



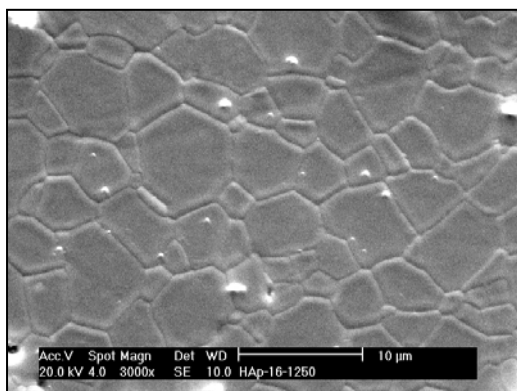
(b)



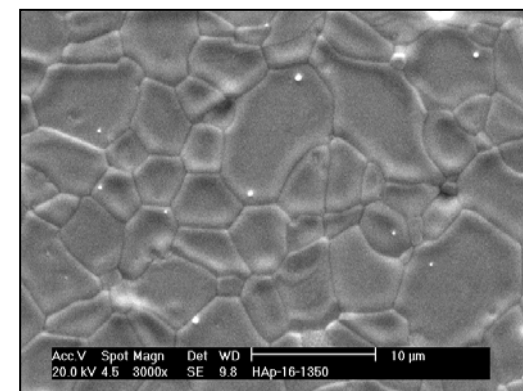
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4 – Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicas de fosfatos de cálcio, em função da relação atômica Ca/P e temperatura de sinterização: (a) Ca/P=1,67; 1250°C; (b) Ca/P=1,67; 1350°C; (c) Ca/P=1,83; 1250°C; (d) Ca/P=1,83; 1350°C; (e) Ca/P = 1,99; 1250°C; (f) (a) Ca/P = 1,99; 1350°C.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a rota de precipitação homogênea permite a obtenção de pós de monofásicos e bifásicos de fosfatos de cálcio, HAp e HAp /  $\beta$ -TCP, respectivamente, variando-se a relação Ca/P dos reagentes de partida. Esses pós são constituídos por partículas submicrométricas, agrupadas na forma de aglomerados que são desintegrados na etapa de conformação, fato este que permite a obtenção de cerâmicas de elevada densidade e dureza. As fases obtidas, após sinterização, são função da relação Ca/P e da temperatura empregada. Neste caso, as cerâmicas provenientes de pós preparados com excesso de cálcio mantêm-se monofásicas (HAp), enquanto as preparadas na relação estequiométrica permanecem bifásicas (HAp /  $\beta$ -TCP) quando sinterizadas a 1250°C, transformando-se em trifásicas (HAp /  $\alpha$ -TCP /  $\beta$ -TCP) com o aumento da temperatura (1350°C).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WOPENKA, B.; PASTERIS, J. D. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Mater. Sci. Eng. C*, v. 25, p. 131-143, 2005.
2. LEGEROS, R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphate. *Clin. Orthop. Relat. Res.*, v. 395, p. 81-98, 2002.
3. KALITA, S. J.; BHARDWAJ, a.; BHATT, H. A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Mater. Sci. Eng. C*, in press, 2006.
4. LEGEROS, R. Z. Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics. *Clin. Mater.*, v.14, p. 65-88, 1993.
5. LEGEROS, R. Z.; ROHANIZADEH, R.; MIJARES, D.; LEGEROS, J. P. Biphasic calcium phosphate ceramics: preparation, properties and applications. *J. Mater. Sci.: Mater Med.*, v. 14, p. 201-209, 2003.
6. WANG, H.; LEE, J. K.; MOURSI, A.; LANNUTTI, J.J. Ca/P ratio effects on the degradation of hydroxyapatite in vitro. *J. Biomed. Mater. Res.*, v. 67 A, p.599-608, 2003.
7. KWON, s.-H.; JUN, Y.-K.; HONG, s.-H.; LEE, I.-S.; KIM, H.-E.; WON, Y.-Y. Calcium phosphate bioceramics with various porosities and dissolution rates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, n.12, p. 3129-3131, 2002.
8. RAYNAUD, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLANT, D.; THOMAS, P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis,

- characterization and thermal stability of powders. **Biomaterials**, v. 23, p. 1065-1072, 2002.
9. RAYNAUD, S.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLANT, D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering. **Biomaterials**, v. 23, p. 1073-1080, 2002.
  10. RAYNAUD, S.; CHAMPION, E.; LAFON, J. P. BERNACHE-ASSOLANT, D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution hot pressed ceramics. **Biomaterials**, v. 23, p. 1081-1089, 2002.
  11. WEBSTER, T.J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R.H.; SIEGEL, R.W.; BIZIOS, R. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. **Biomaterials**, v. 21, p. 1803-1810, 2001.
  12. JUN, Y. K.; HONG, S. -H. Effect of co-precipitation on low-temperature sintering of biphasic calcium phosphate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n.7, p. 2295-2297, 2006.
  13. MOBASHERPOUR, I.; SOULATI HESHAJIN, M.; KAZEMZADEH, A.; ZAKERI, M. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. **J. Alloys Compd.**, in press, 2006.
  14. CUNHA, S. M. ; LAZAR, D. R. R. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; BRESSIANI, A. H. A. . Síntese de hidroxiapatita por precipitação homogênea. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 28 novembro – 02 dezembro 2004, Porto Alegre, RS, **Anais...** Porto Alegre: CD-ROM ref: 1121.
  15. LAZAR, D.R.R.; CUNHA, S.M.; USSUI, V.; FANCIO, E.; LIMA, N. B.; BRESSIANI, A. H. A. Effect of calcination conditions on phase formation of calcium phosphate ceramics synthesized by homogeneous precipitation. **Mater. Sci. Forum**, v. 530-531, p. 612-617, 2006.
  16. CUNHA, S.M.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; FANCIO, E.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A. Sinterabilidade e dureza de cerâmicas à base de fosfatos de cálcio sintetizadas por precipitação homogênea. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 22 a 25 maio 2006, Blumenau, SC **Anais ...** São Paulo: CD-ROM ref: 16-20, 2006. <http://www.abceram.org.br>
  17. HOEPFNER, T. P.; CASE, E.D. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. **Ceram. Int.**, v. 29, p. 699-706, 2003.
  18. KURASHINA, K.; KURITA, H., WU, Q., OHTSUKA, A., KOBAYASHI, H. Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits. **Biomaterials**, v.23, p.407-412, 2002.

19. CHO, D.-Y.; LEE, W. Y.; SHEU, P.-C.; CHEN, C.-C. Cage containing a biphasic calcium phosphate ceramic (Triosite) for the treatment of cervical spondylosis **Surg. Neurol.**, v.63, p. 497-503, 2005.
20. XIE, Y.; CHOPIN, D.; MORIN, C.; HARDOUIN, P.; ZHU, Z.; TANG, J.; LU, J. Evaluation of the osteogenesis and biodegradation of porous biphasic ceramic in the human spine. **Biomaterials**, v.27,p. 2761-2767, 2006.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro, aos colegas Joana D. Andrade, José Roberto Martinelli, Maricel E. B. Cotrim, 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.

## INFLUENCE OF Ca/P RATIO ON THE FORMATION CALCIUM PHOSPHATES SYNTHESIZED BY HOMOGENEOUS PRECIPITATION

### ABSTRACT

*Hydroxyapatite (HAp:  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) is the calcium phosphate most employed in the biomedical field due to its similarity to the mineral phase of bone tissue. However, there is a great difficulty in controlling Ca/P ratio as this parameter is a function of the conditions used for synthesis and ceramic processing of powders. In this work, the influence of Ca/P atomic ratio of starting reagents was studied. Synthesis was carried out by chemical precipitation in ammonium medium, from calcium chloride and ammonium hydrogen phosphate aqueous solutions. Ca/P ratio of starting reagents was fixed at the stoichiometric atomic ratio of hydroxyapatite (Ca/P=1,67) and considering 10 and 20wt% excess of calcium chlorides (Ca/P=1,83 and 1,99). Powders were uniaxially pressed and sintered at 1250 and 1350°C for 1 hour. Several techniques were employed for powders and ceramics characterization, such as scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Crystalline phases quantification was carried out by Rietveld refinement of X-ray diffraction data. It was observed that when Ca/P = 1,67 is employed hydroxyapatite and tricalcium phosphate biphasic compounds are obtained. For Ca/P in the range of 1,83 and 1,99 it is possible to obtain pure hydroxyapatite.*

*Key words: bioceramics, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, synthesis, precipitation, processing.*