

# SULMAT<sub>2000</sub>

CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS - 12 a 16/09/2000



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA UTILIZADA COMO RECOBRIMENTO VIA PROCESSAMENTO DE PÓ

Alisson Gomes da Silva<sup>1</sup>, Vanessa Petrilli Bavaresco<sup>2</sup>, Cecília A. C. Zavaglia<sup>3</sup>, Ivana C. Consentino<sup>4</sup> e Necesio Costa<sup>5</sup>

<sup>1,5</sup>Departamento de Produção, Instituto de Engenharia Mecânica,  
Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Itajubá/MG, Brasil, 37500-000  
Fone (35)6291307, Fax (35)629 1148

<sup>2,3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica,  
Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 13083-970  
Fone (19)788 3308, Fax (19)289 3722

<sup>4</sup>Departamento de Metalurgia - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CP11049 - São Paulo -SP- Brasil  
Fone (11) 816 9350, Fax (11) 816 9362

[jordy0007@iem.efei.br](mailto:jordy0007@iem.efei.br), [petrilli@fem.unicamp.br](mailto:petrilli@fem.unicamp.br), [zavagl@fem.unicamp.br](mailto:zavagl@fem.unicamp.br), [costang@iem.efei.br](mailto:costang@iem.efei.br),  
[icone@net.ipen.br](mailto:icone@net.ipen.br)

**Resumo** – A hidroxiapatita pode ser usada para revestimento de próteses metálicas. Atualmente o plasma spray é a técnica utilizada para produzir tais revestimentos. Esta técnica apresenta como principais desvantagens a difícil observação das fases formadas durante o processo de deposição devido as altas temperaturas envolvidas e, a baixa aderência entre substrato e revestimento. Outras alternativas ao processo com plasma spray tem sido estudadas, dentre elas a técnica da metalurgia do pó (MP), devido apresentar um maior controle da porosidade e aderência substrato-revestimento. A tecnologia MP pode promover uma melhora de biocompatibilidade e biofuncionalidade das próteses metálicas recobertas por hidroxiapatita.

**Palavras-chave:** Hidroxiapatita, Metalurgia do pó, Caracterização, Biocerâmica.

**Abstract** - The hydroxyapatite can be used as coating on metallic prostheses. At the present moment plasma spray is the technique used for coating metallic prostheses. This technique presents as main disadvantages the unpredictable phase formation during deposition due to the high temperature involved in the process and lack of adherence on the substrate. Alternatives have been studied to substitute the plasma spray technique, e.g. powder metallurgy (PM), should present a larger control of the porosity and adherence substratum-coating. The technology PM can promote a biocompatibility improvement and biofunctionality of the metallic prostheses covered again by hydroxyapatite.

**Key-words:** Hydroxyapatite, Powder metallurgy, Characterization, Bioceramic.

## INTRODUÇÃO

Para o caso de implantes da haste da coxa-femural, Figura 1, um meio de prevenir o movimento relativo da prótese em relação ao osso já formado é promover o crescimento ósseo através da aderência de células osteoblastas na região superior da haste e para isto é necessário o controle da porosidade da camada recoberta nesta área. Implantes porosos

melhoram a estabilidade interfacial entre o biomaterial e o tecido ósseo [1]. É necessário que os poros sejam maiores do que 100  $\mu\text{m}$  e menores do que 200  $\mu\text{m}$  [2]. Poros maiores que 200  $\mu\text{m}$  não permitem a ancoragem do biomaterial com o tecido ósseo e por outro lado poros menores que 100  $\mu\text{m}$  não permitem o crescimento e portanto impedem a circulação sanguínea necessária para manter as células nesta região. Uma importante contribuição neste campo foi dado por Hulbert et al [3], onde concluíram a necessidade de espaço suficiente para hospedar componentes celulares e extra-celulares do osso incluindo os vasos sanguíneos. Os poros do recobrimento cerâmico devem ser inter-conectados, de modo a permitir a anastomose dos vasos sanguíneos.

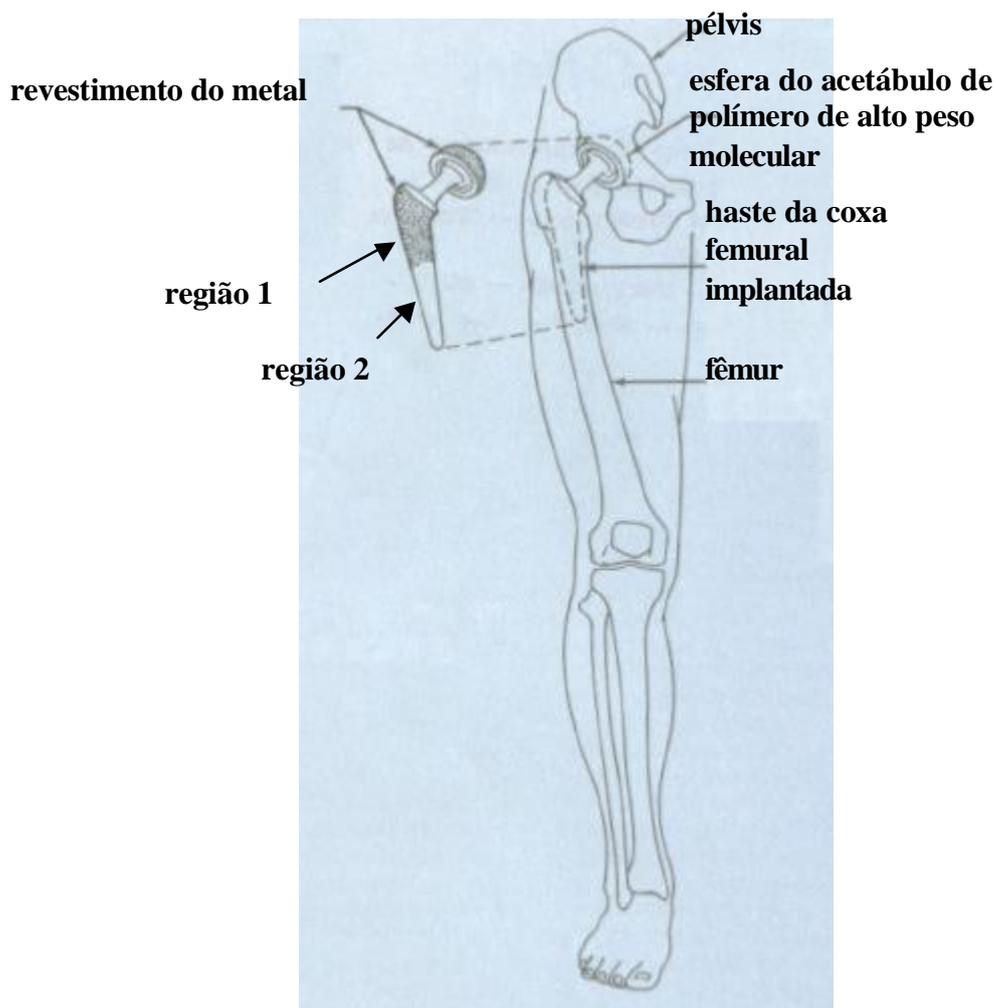


Figura 1. Desenho esquemático de uma prótese da coxa-femural implantada.

Atualmente o recobrimento de próteses de coxa-femural vem sendo realizado utilizando a técnica de "plasma spray". As principais desvantagens associadas com esta técnica incluem a não possibilidade de se prever qual a fase que se formará devido a alta temperatura envolvida no processo e a falta de aderência ao substrato que provoca a formação de debris que pode vir a participar da circulação sanguínea. Ocorre alterações na estrutura da cerâmica pura, e normalmente  $\alpha$ -fosfato tricálcio,  $\beta$ -fosfato tricálcio, óxido de cálcio, fosfato tetracálcio e, também, alguma fase amorfa estão presentes na camada final em adição a HA. A inadequada estabilidade biomecânica, causada pela adição dessas fases, resulta em um aumento na taxa de biodegradação da camada cerâmica, fazendo com que a mesma perca suas características em torno de um ano [4]. A metalurgia do pó surge como uma alternativa que

permite o controle da porosidade, pode apresentar boa aderência ao substrato e a temperatura envolvida permite, através de diagramas de fases, prever as fases resultantes.

Este trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de pós biocerâmicos denominados hidroxiapatita (HA) para recobrimento de superfícies metálicas via processamento de pó.

## METODOLOGIA

Este trabalho utilizou o Método de Via Úmida para a produção da HA. Esse método consiste em preparar duas soluções, uma contendo nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dissolvido em água destilada, e a outra solução contendo fosfato amônio bibásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) também dissolvido em água destilada. Após a preparação deve-se aquecer as soluções a uma temperatura aproximada de 70 °C e manter sob agitação. Em seguida acrescenta-se amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), até que o pH resultante das soluções seja próximo de 12. Mistura-se então as soluções, e utilizando um funil de Büchner com auxílio de uma trompa de vácuo, realiza-se a filtração da solução resultante.

O material filtrado deve ainda ser lavado com acetona e éter de petróleo, antes de ser levado a uma estufa para secagem a temperatura aproximada de 150 °C por 30min. Em seguida, o material obtido (hidroxiapatita) é levado a uma mufla a temperatura aproximada de 900 °C por 50 min, sendo este procedimento correspondente ao processo de calcinação. Contudo, posteriormente verificou-se que a temperatura da mufla não era de 900 °C, posteriormente a calcinação foi realizada em um forno de resistência elétrica, à temperatura de 900 °C. Por fim, a HA sintetizada é levada para moagem em um bastão/pestilo. A obtenção de HA neste trabalho foi realizada em escala de laboratório, sintetizando a cada batelada 15 g.

Para avaliar algumas das características que o pó de hidroxiapatita apresentava, foram realizadas diversas análises em diferentes equipamentos. Assim, a distribuição de tamanho médio de partícula foi determinada realizando-se sedigrafia de raios X. A determinação da área de superfície específica foi obtida realizando-se adsorção gasosa de acordo com o Método BET (Brunauer, Emmet e Teller). A porosidade e estrutura dos poros existentes nas partículas foi avaliada segundo a realização de porosimetria de mercúrio. Por fim, para verificar as diferentes fases do pó de hidroxiapatita realizou-se difratometria de raios X.

A determinação da distribuição de tamanho médio de partículas foi realizada mediante análise sedigráfica em um aparelho Micromeritics, modelo 5100, com faixa de operação de 0,18 a 300 µm. O método de preparação da amostra consiste na obtenção de uma solução contendo 0,5 g do pó de hidroxiapatita, em 25 ml de água destilada misturada com um dispersante, no caso, pirofosfato de sódio. A solução é homogeneizada por aproximadamente 5 min em ultra-som.

A análise para determinar a área de superfície específica das partículas foi realizada com um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2000. O método é aplicado para determinação da área de superfície específica de substâncias sólidas de acordo com o método BET (Brunauer, Emmet e Teller). Substâncias sólidas possuem a característica de adsorver moléculas de gás em sua superfície. A dependência da quantidade de gás adsorvida à pressão uniforme e temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção. A partir dessa isoterma de adsorção pode ser calculado o número de moléculas de gás que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície. Esse número multiplicado pelo espaço ocupado por uma única molécula resulta na área total de superfície da substância sólida. O método permite a determinação da área de superfície específica, uma vez que a massa da amostra é conhecida. A preparação da amostra consiste na pesagem do pó a ser analisado, pesagem do porta amostra vazio, e por último pesagem do conjunto amostra mais porta amostra. Esse conjunto é mantido sob vácuo e aquecimento à aproximadamente 300 °C

para limpeza da superfície da amostra. Após degaseificação é realizada uma nova pesagem do conjunto para determinação da massa da amostra a ser analisada.

Para avaliar a porosidade e a estrutura dos poros existentes nas partículas do pó de HA utilizou-se um equipamento da Micromeritics, modelo AUTOPORE III. O mercúrio apresenta um comportamento de não “molhar” a maioria das substâncias existentes, e ainda não penetra em poros por ação de capilaridade, devido sua alta tensão superficial. Com isso, nenhum poro é preenchido por mercúrio sem aplicação de pressão. O equipamento utilizado permite a determinação de poros de 0,003 até 360  $\mu\text{m}$ , atingindo uma pressão máxima de 414 MPa (60.000 psi).

A caracterização da amostra quanto a presença de fase amorfa foi realizada utilizando um difratômetro RIGAKU, modelo D – Max 2000, nas seguintes condições: radiação de  $\text{CrK}\alpha$ , 40 kV e 20 mA.

A composição da HA foi estudada utilizando um sistema de análise de energia dispersiva acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, fabricado pela JEOL, modelo JXA – 840A Electron Probe Microanalyzer (MEV-AED).

## RESULTADOS

**Sedigrafia de raios X.** Os valores obtidos na análise de sedigrafia de raios X estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores obtidos para o tamanho médio de partícula.

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA [ $\mu\text{m}$ ]
HA não-calcinada	14,10
HA calcinada	9,52

As Figuras 2 e 3 apresentam a distribuição do tamanho médio de partícula das amostras calcinadas e não calcinadas, respectivamente. A região acima de 100% apresentada na Figura 2 deve ser desprezada, pois no início da análise não houve ainda homogeneidade dentro da célula de ensaio.

Comparando-se os valores obtidos para o pó de HA, antes e depois do processo de calcinação, percebe-se que o pó não calcinado apresenta um tamanho médio de partículas maior que o pó depois de calcinado. Para explicar essa diminuição, faz-se importante observar que grande parte dos materiais, quando em forma de partículas finas, apresentam uma tendência de criar aglomerados, unindo-se umas as outras. Essa tendência é maior quanto menores os tamanhos de partícula, pois partículas pequenas apresentam grande energia superficial, o que contribui para a formação de aglomerados, conhecidos como agregados [5].

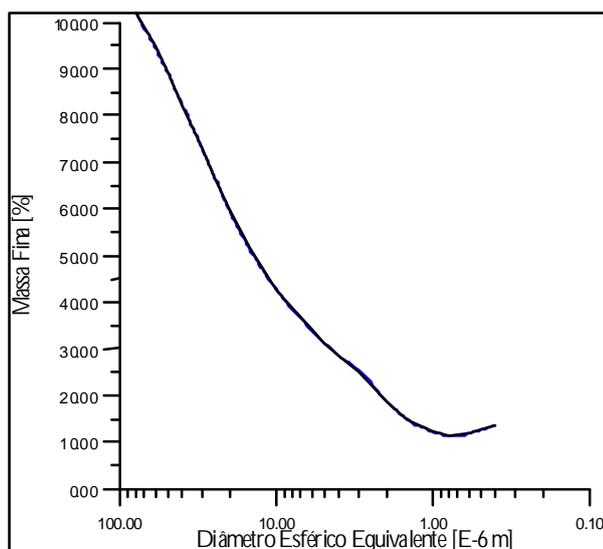


Figura 2. Relação entre o Diâmetro Esférico Equivalente com o Percentual de Massa Acumulada (pó de HA não calcinado).

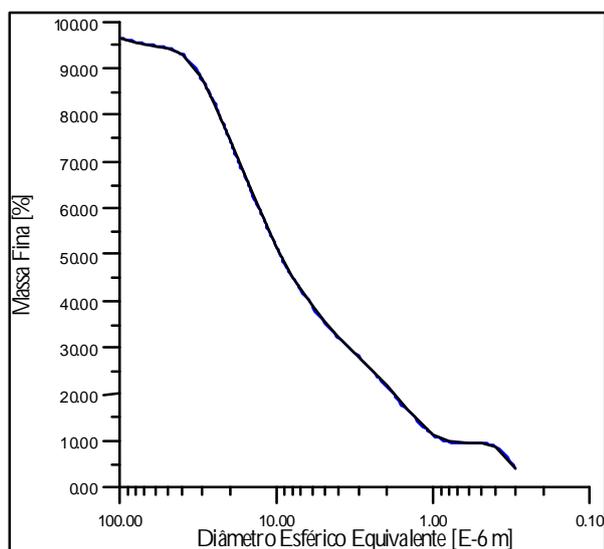


Figura 3. Relação entre o Diâmetro Esférico Equivalente com o Percentual de Massa Acumulada (pó de HA calcinado).

Dessa forma, ao invés de medir o tamanho médio de partícula, pode-se dizer que a análise sedigráfica mede tamanho médio de “aglomerado de partículas”. Segundo essa hipótese, pode-se supor que o processo de calcinação proporcionou uma diminuição no tamanho de aglomerado de partículas. Isto pode ser explicado pelo fornecimento de energia ao sistema quando a amostra é calcinada, esta energia diminui a força de coesão entre as partículas. Para se ter o tamanho verdadeiro de partícula, uma outra técnica deve ser usada.

**Área de superfície específica.** As Figuras 4 e 5 apresentam as isotermas de adsorção/desorção para o pó de HA não calcinado e calcinado, respectivamente. Através da comparação dos resultados obtidos com as isotermas padrões pode-se identificar a faixa de tamanho de poros. A análise do formato da histerese de adsorção/desorção fornece uma indicação da geometria interna dos poros.

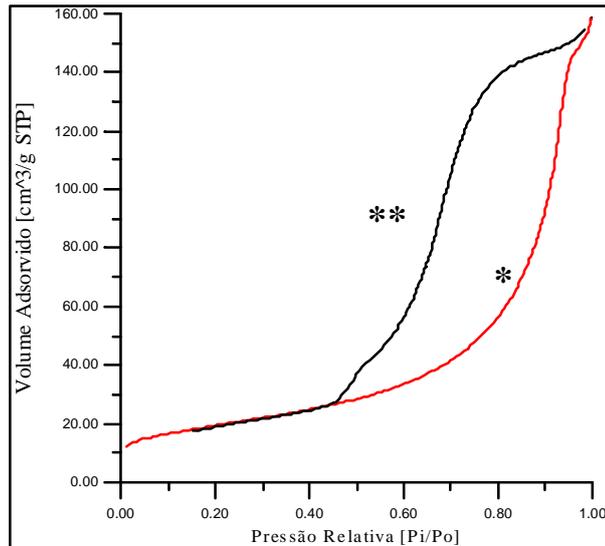


Figura 4. Relação entre a quantidade de Gás Adsorvido com a Pressão Relativa. a) isoterma de adsorção – com \*; b) isoterma de desorção – com \*\*. (pó de HA não calcinado).

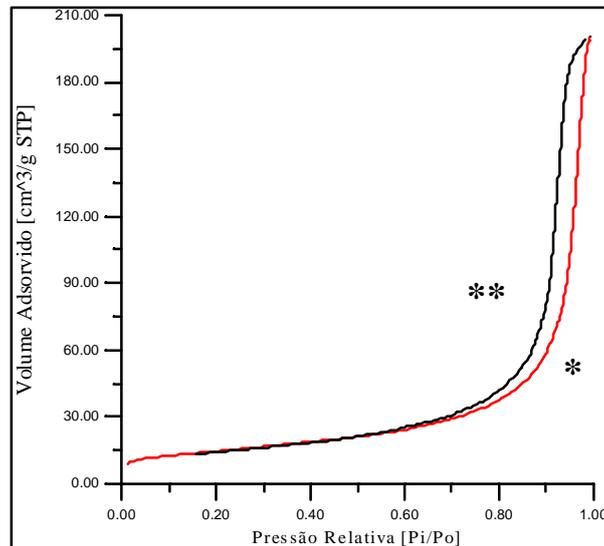


Figura 5 - Relação entre a quantidade de Gás Adsorvido com a Pressão Relativa. a) isoterma de adsorção – com \*; b) isoterma de desorção – com \*\*. (pó de HA calcinado).

O pó de hidroxiapatita não calcinado e calcinado, Figuras 4 e 5, analisados pela técnica de adsorção gasosa podem ser classificados segundo o tipo que representa um material com poros relativamente grandes, na faixa de tamanho entre mesoporos e macroporos (mesoporos > 2 nm e macroporos > 50 nm) [5].

A ausência da histerese neste tipo de curva indica que os poros apresentam forma cônica com o final fechado, no entanto conforme observado na Figura 4 verifica-se a ocorrência de uma histerese acentuada, indicativo de uma geometria irregular para os poros, contendo mesoporos e macroporos. Na Figura 5 o mesmo não é observado, pois a histerese da amostra calcinada é bastante discreta, indicando que o pó de HA apresenta geometria regular, contendo mesoporos com restrição de tamanho superior (i.e. não tem macroporos).

Usando a teoria BET de adsorção gasosa, foi possível calcular a área de superfície específica para as amostras de HA. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos. Sabendo-se que o valor da área de superfície é inversamente proporcional ao tamanho das partículas do pó e que

quanto maior este valor for maior será a área de contato das partículas e conseqüentemente a união deste pó por qualquer técnica poderá produzir um material com maior densidade. Sendo que este parâmetro é importante para o controle da porosidade na sinterização do pó sobre bases metálicas. No caso da sinterização é necessário realizar a compactação a priori, no caso de pós com maior área de superfície específica o controle da porosidade durante a compactação será efetuado somente através da pressão de compactação, diminuindo os parâmetros a serem controlados.

Tabela 2. Valores obtidos para a área de superfície específica.

AMOSTRA	ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA [m <sup>2</sup> /g]
HA não-calcinada	69,10
HA calcinada	51,9

**Porosimetria de mercúrio.** Os resultados obtidos para os valores de porosidade, densidade absoluta e densidade aparente encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Valores obtidos segundo a porosimetria de mercúrio.

AMOSTRA	POROSIDADE [%]	DENSIDADE ABSOLUTA [g/mL]	DENSIDADE APARENTE [g/mL]
HA não calcinada	52,49	1,18	2,49
HA calcinada	41,15	0,91	1,55

Pode-se observar que houve uma redução na porosidade do pó depois da calcinação. Esse fato torna-se mais evidente ao comparar-se a Figura 6 (diâmetro dos poros versus intrusão de mercúrio, amostra não calcinada) com a Figura 7 (diâmetro dos poros versus intrusão de mercúrio, amostra calcinada), onde pode-se perceber uma diminuição no volume de poros, principalmente para a faixa de diâmetro de poros menores (região destacada na Figura 6). No caso da sinterização, para obter-se materiais porosos, uma menor porosidade da matéria-prima (pó), resulta em um favorecimento quanto ao número de parâmetros a serem controlados durante a compactação.

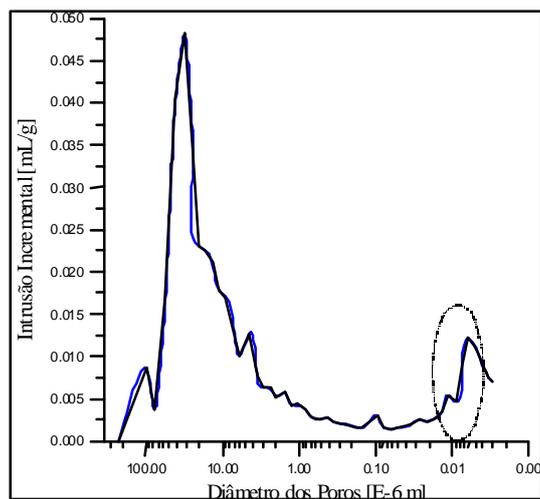


Figura 6. Relação entre Intrusão de Mercúrio e Diâmetro dos poros (pó de HA não calcinado).

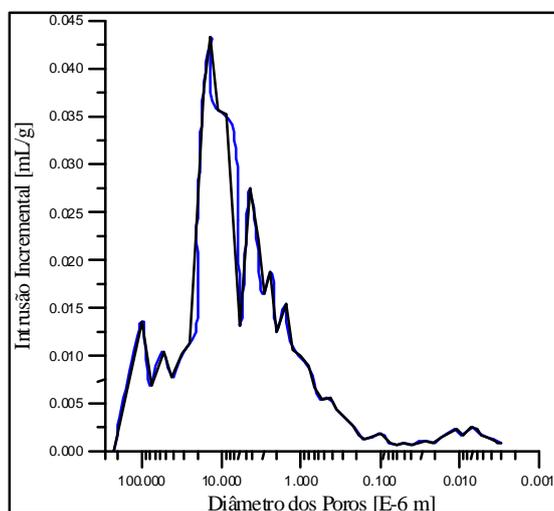


Figura 7. Relação entre Intrusão de Mercúrio e Diâmetro dos poros (pó de HA calcinado).

**Difratometria de raios X.** O resultado de difração de raio X para a amostra calcinada apresentou ainda grande parte de fase amorfa, porém pode-se afirmar que houve uma inicialização do processo de cristalização, fato esse evidenciado pela ocorrência de um número maior de picos de difração. Tem-se então que as condições de calcinação (temperatura e tempo), não foram suficientes para a total reorganização cristalográfica do material.

As Figuras 8 e 9 apresentam os espectros de raios X emitidos pelas amostras do pó de HA não-calcinada e calcinada, respectivamente.

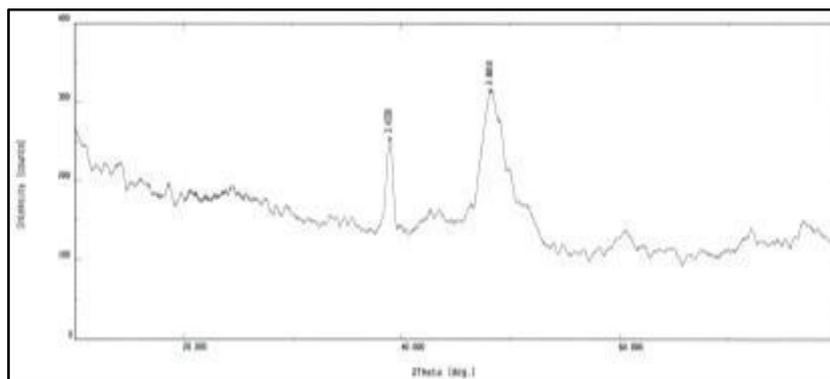


Figura 8. Espectros de raios X emitidos pela amostra do pó de HA não calcinado.

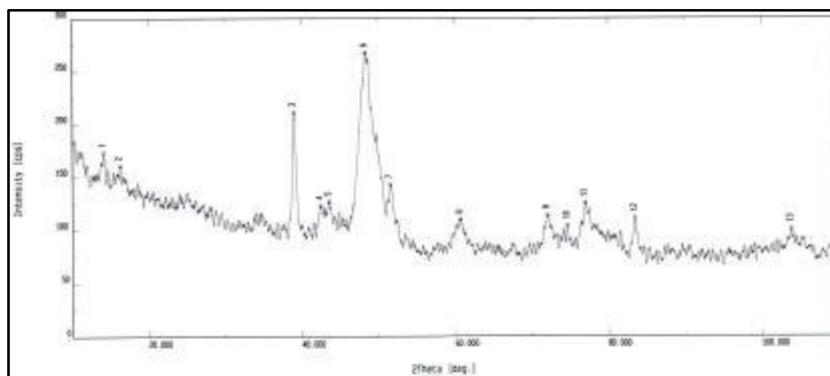


Figura 9. Espectros de raios X emitidos pela amostra do pó de HA calcinado.

Comparando-se as Figuras 8 e 9 pode-se observar, que a amostra não calcinada apresenta-se na forma amorfa, sendo esse resultado esperado. A calcinação realizada na amostra não foi totalmente efetiva, visto que o resultado de difração de raio X para a amostra calcinada (Figura 9) apresentou ainda grande parte de fase amorfa, porém pode-se afirmar que houve uma inicialização do processo de cristalização, fato esse evidenciado pela ocorrência de um número maior de picos de difração. Tem-se então que as condições de calcinação (temperatura e tempo), não foram suficientes para a total reorganização cristalográfica do material.

**Análise de energia dispersiva.** Para avaliar as porcentagens atômica e em peso dos elementos Ca e P, efetuou-se a análise AED em 6 diferentes regiões da amostra do pó de HA, visto que a análise de micro-regiões apresenta melhores resultados quando uma área maior é observada, e sendo a área da região selecionável é limitada pelo equipamento, selecionar um número maior de regiões aumenta a confiabilidade da análise.

A Tabela 4 apresenta para cada região selecionada as porcentagens: atômica e em peso dos elementos Ca e P, a razão Ca/P em peso e a média das 6 regiões selecionadas.

Tabela 4. Valores obtidos para cada região selecionada e a média entre elas.

Região	Porcentagem atômica [%]		Porcentagem em peso [%]		Ca/P
	Ca	P	Ca	P	
1	60,23	39,77	66,21	33,79	1,959
2	56,99	43,01	63,16	36,84	1,714
3	56,21	43,79	62,42	37,58	1,661
4	56,05	43,95	62,27	37,73	1,650
5	56,41	43,59	62,62	37,38	1,675
6	60,14	39,86	66,13	33,87	1,953
<b>Média</b>	57,672	42,328	63,802	36,198	1,763

Conhece-se que a formação da fase hidroxiapatita apresenta a relação Ca/P de 1,67 [6]. Os resultados apresentados na Tabela 4 indica que grande parte da amostra obtida constitui de hidroxiapatita, contudo materiais cerâmicos se caracterizam por serem polifásicos e a amostra em análise apresentou em três regiões uma outra fase.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As análises de sedigrafia de raios X indicaram que a calcinação do pó de HA causou uma redução do tamanho médio de partícula, de 14,1  $\mu\text{m}$  para 9,52  $\mu\text{m}$ . A calcinação também diminuiu a área de superfície específica, o que pode ser mais um parâmetro importante no controle da compactação antes da sinterização.

Com o aumento da cristalinidade da amostra houve uma diminuição da porosidade do pó, sendo isto benéfico para o controle da compactação prévia à sinterização.

A calcinação realizada à 900° C por 50 minutos mostrou efetivo quanto a formação da fase hidroxiapatita, apresentando na maioria das regiões analisada uma relação em peso Ca/P de aproximadamente 1,67.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

- [1] CULLISON, ANDREW, "Plasma spraying Technique offers Possible Medical Breakthrough", *Welding Journal*, Feb/1987, pp. 51-52;
- [2] HENCH, L. L., "Bioceramics: from concept to clinic", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7), pp. 1487- 1510, 1991;
- [3] HULBERT, S. F., BOKROS, J. C., HENCH, L. L., WILSON, J., and HEIMKE, G., "Ceramics in clinical applications: past, present, and future", in *High Tech Ceramics*; P. Vicenzini, ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 189-213.
- [4] GOTTLANDER M, JOHANSSON CB, ALBREKTSSON T, "Short- and long-term animal studies with a plasma-sprayed calcium phosphate-coated implant". *Clin. Oral Implan Res* 8: (5) 345-351 Oct 1997.
- [5] WEBB, P. A., ORR, C., "Analytical Methods in Fine Particle Technology", p. 26-27, p. 56, 1997.
- [6] HING, K. A., BEST, S. M., BONFIELD, W, Characterization of Porous Hydroxypatite, *Journal of Materials Science: materials in Medicine*, 10, 135-145, 1999.