SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS NANOESTRUTURADOS DE FOSFATO DE CÁLCIO/SÍLICA-GEL

D. T. MULLER [1], S. A. DELIMA [1], R.B.M. SANTOS [2], N.H.A. CAMARGO[2].
danielt_muller@yahoo.com.br, sarahamindelima@hotmail.com, santosrbm@gmail.com, dem2nhac@joinville.udesc.br
[1]Dep. de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville (SC), Brasil
[2]Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville (SC), Brasil.

RESUMO

As cerâmicas em fosfato de cálcio são na atualidade uma alternativa potencial na substituição e regeneração de defeitos ósseos, por estas apresentarem boa biocompatíbilidade e características mineralógicas semelhantes à apatita óssea do esqueleto humano. Porém, o desafio com as cerâmicas em fosfato de cálcio, encontra-se sobre as propriedades mecânicas e obtenção de uma arquitetura dos biomateriais semelhantes ao da estrutura óssea, o que nem sempre tem sido muito simples, em se tratando de materiais frágeis. O objetivo deste trabalho concentrou-se na síntese e caracterização de pós nanocompósitos fosfato de cálcio/sílica gel nas porcentagens 1, 2, 3 e 5 % de sílica nanométrica. O método de síntese utilizado para elaboração das composições foi via úmida. Os resultados apresentados estão relacionados à otimização do método de síntese para obtenção de pós nanoestruturados, a caracterização mineralógica por difratometria de raios X, do comportamento térmico pela técnica de analise térmica diferencial (ATD), termogravimetria (TG). A microscopia eletrônica de varredura serviu de apoio, na caracterização morfológica dos pós nanoestruturados e sobre as superfícies de fraturas dos corpos de prova recuperados dos ensaios mecânicos.

Palavras Chave: Fosfato de Cálcio, Nanocompósitos, Nanoestrutura, Biomaterial.

INTRODUÇÃO

A produção de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio e nanocompósitos, são temas de pesquisas em diferentes laboratórios. A elaboração de pós

nanoestruturados tem gerado repercussões de toda ordem: interesses científicos, de mercado, políticos, governamentais e sociais [1].

Os nanomateriais de fosfato de cálcio e nanocompósitos a base de fosfatos de cálcio, têm se destacado nas pesquisas, por serem promissores na formação óssea precoce, o que poderá contribuir significativamente em tratamentos traumatológicos, na cicatrização da estrutura óssea traumatizada, na regeneração óssea e na reconstituição óssea. Estes novos biomateriais podem ainda, melhorar o desempenho da absorção pelo organismo vivo, o que poderá permitir a formação precoce do tecido ósseo, o que nem sempre é possível com os biomateriais convencionais [2-8]. Dentre os nanomateriais amplamente estudados, encontra-se a nano-hidroxiapatita, os nano-trifosfatos de cálcio e os nanocompósitos reforçados por nanopartículas de alumina, sílica, silício [9-14]. Isto se deve por estes nanomateriais apresentarem, excelente bioatividade, favorecerem a osseoindução, a osseointegração e a formação de um novo tecido ósseo [15-17].

O objetivo deste trabalho concentrou-se sobre a síntese e caracterização dos pós nanocompósitos fosfato de cálcio/sílica gel, nas porcentagens 1, 2, 3 e 5 % de sílica nanométrica. Constatou-se nos resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, um aumento da microporosidade dos biomateriais, conforme é aumentada a concentração de sílica nanométrica na composição do biomaterial.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Para elaboração dos pós nanocompósitos, sintetizou-se uma matriz óssea nanoestruturada de fosfato de cálcio, através da mistura de CaO/H_3PO_4 necessária para formação da razão Ca/P de 1,67molar. Neste processo, utilizou-se água destilada e óxido de cálcio (CaO) para preparação da solução coloidal, esta foi colocada sob agitação mecânica a uma rotação aproximada de 300 rpm. Após duas horas de agitação mecânica do coloidal, a solução ácida de H_3PO_4 foi adicionada ao colóide gota a gota, seguindo-se a mesma metodologia empregada por Camargo [11]. Durante todo o processo de síntese, realizou-se o monitoramento do valor do pH da solução coloidal.

Posteriormente, a solução foi colocada em um balão do tipo pêra para secagem do material. Este balão foi acoplado a um evaporador rotativo e submetido a uma rotação aproximada de oito rpm, mantendo-se mergulhado em um banho de silicone. Após o procedimento de secagem, o material passou pelo processo de moagem

pistilo/almofariz e posteriormente e peneiramento na malha 140 µm, gerando o pó nanoestruturado fosfato de cálcio.

A Figura 1 apresenta o fluxograma geral do processo de síntese e caracterização de pós nanocompósitos fosfato de cálcio/sílica gel nas porcentagens 1, 2, 3 e 5 % em volume de sílica nanométrica. O fluxograma implica na utilização do processo de fragmentação mecânica em moinho atritor para obtenção dos pós nanocompósitos. O processo de fragmentação foi realizado a 500rpm durante 2 horas. A solução coloidal recuperada do moinho atritor seguiu o mesmo procedimento de secagem, já descrito anteriormente para obtenção do pó nanoestruturado de fosfato de cálcio.

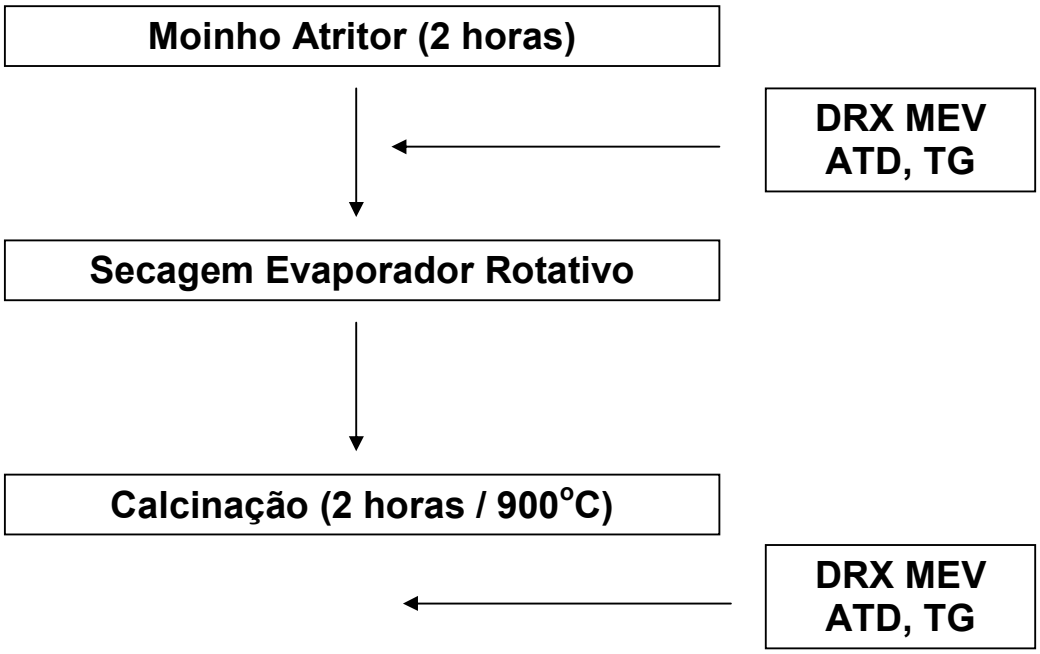

Figura 1 – Fluxograma ilustrando o processo de síntese dos pós nanocompósitos.

Os pós nanoestruturados recuperados da secagem foram calcinados a temperatura de 900ºC/2h, com objetivo de obtenção da fase hidroxiapatita nanoestruturada.

Para a análise da superfície de fratura dos pós nanoestruturados, o material a ser analisado foi compactado em uma matriz retangular 20x30x4mm com uma carga de 30 Mpa. Após a compactação, os mesmos foram sinterizados a uma temperatura de 1200ºC por 2 horas, então se utilizou uma máquina policorte para corte dos corpos de prova no tamanho 25x4x4mm. Após este procedimento realizou o ensaio de flexão em três pontos no material sinterizado, para posterior análise da superfície de fratura.

Os estudos de caracterização foram realizados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (equipamento de marca ZEISS modelo DSM) 940A, através do sistema de elétrons secundários (SE), distância do objeto de 10mm, tensão de trabalho 20kV, para observação da morfologia dos pós nanoestruturados. A Técnica de difratometria de raios X, foi empregada para identificação das fases dos pós nanoestruturados, para este estudo utilizou-se o equipamento marca SHIMADZU modelo XRD-6000, com anti-catodo tubo de cobre, comprimento de onda de 1,5418nm, tensão de 40 kV, intensidade de corrente de 30mA e intervalo angular de varredura de 5 a 80°, com velocidade do goniômetro de 2 graus/min. O estudo do comportamento térmico foi realizado pelo método de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD) utilizando um equipamento de análise térmica Netzsch STA 449C. As amostras foram preparadas na forma de pó, colocadas dentro de um cadinho de alumina e posteriormente colocados dentro da câmara do sistema de análise térmica em atmosfera inerte de argônio. A velocidade de aquecimento das amostras foi de 5ºC/min. até a temperatura de 1400ºC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra os valores de medida do pH, observou-se que com a dissolução do CaO na solução aquosa elevou do valor do pH $\approx$ 7 para $\approx$ 11,5. A incorporação da solução de ácido fosfórico promoveu uma brusca diminuição do valor do pH após 6 horas de agitação mecânica passando este valor de $\approx$ 11 para $\approx$ 7,2. A estabilização do valor do pH ocorreu após 8 horas de agitação mecânica em $\approx$ 7, indicando o processo de formação de precipitados de fosfato de cálcio hidratados semi-amorfos.

Os resultados do estudo de caracterização morfológica, realizado sobre o pó da matriz nanoestruturada de fosfato de cálcio obtida do evaporador rotativo, colocaram em evidência uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas de fosfato de cálcio hidratado (figura 3).

Já para o pó obtido da calcinação a 900ºC por 2 horas, observou-se a coalescência dos cristalitos elementares de hidroxiapatita, se apresentando com a forma equi-axiais, com tamanhos uniformes e inferiores a 100nm (figura 4)

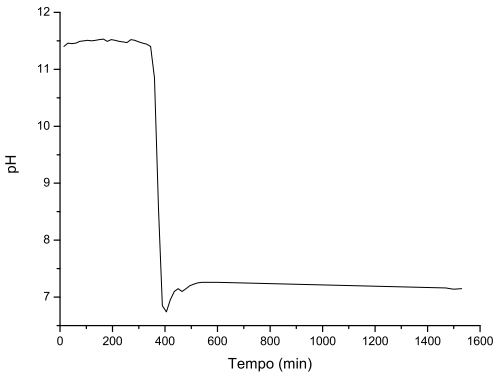

Figura 2 - Ilustrando a Curva de medidas do valor do pH da solução coloidal durante o processo de síntese da matriz de fosfato de cálcio.

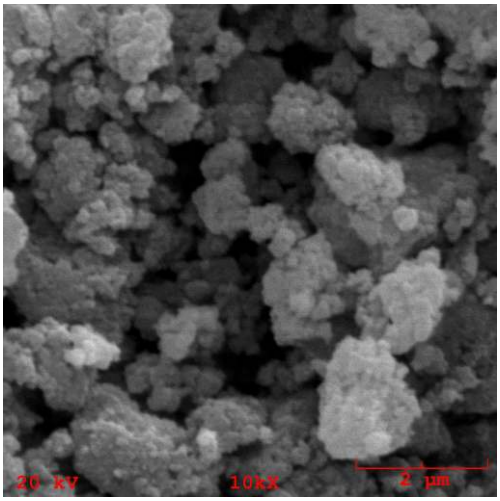

Figura 3 – Ilustrando a morfologia da matriz após evaporador rotativo.

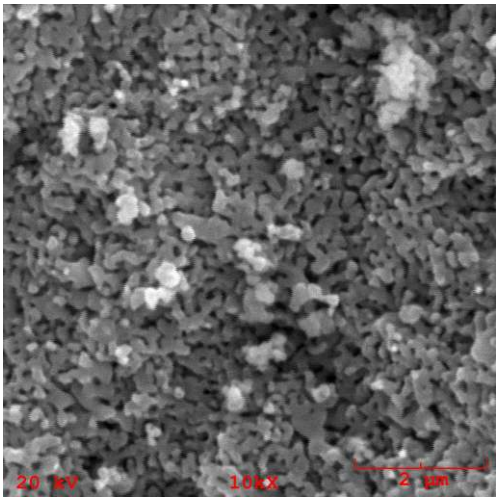

Figura 4 – Ilustrando a morfologia matriz após calcinação 900ºC/2h.

Para os pós nanocompósitos recuperados do processo de fragmentação mecânica em moinho atritor por 2 horas, não se observou modificação da morfologia do pó da matriz óssea, para as diferentes composições (figura 5). Já para os pós nanocompósitos recuperados da calcinação de 900ºC/2 horas, se constatou uma leve diminuição da morfologia dos pós (figura 6), se comparado com o pó da matriz óssea de fosfato de cálcio (figura 4).

Os resultados obtidos da difratometria de raios X (DRX) revelaram em seus difratogramas, para a matriz nanoestruturada de fosfato de cálcio, obtida da secagem em evaporador rotativo, a presença da fase fosfato de cálcio hidratado na composição $Ca_3(PO_4)_2H_2O$, conforme pode ser observado na figura 7.

Na Figura 8a estão apresentados os difratogramas de raios X, obtidos sobre os pós nanocompósitos recuperados do processo de fragmentação

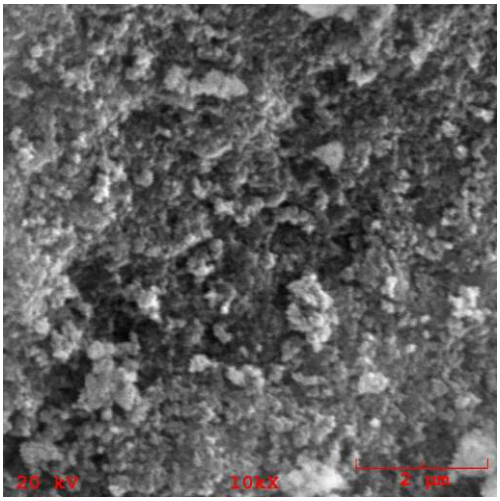

Figura 5 – Ilustrando a morfologia do pó nanocompósito de 1% após moinho atritor 2h.

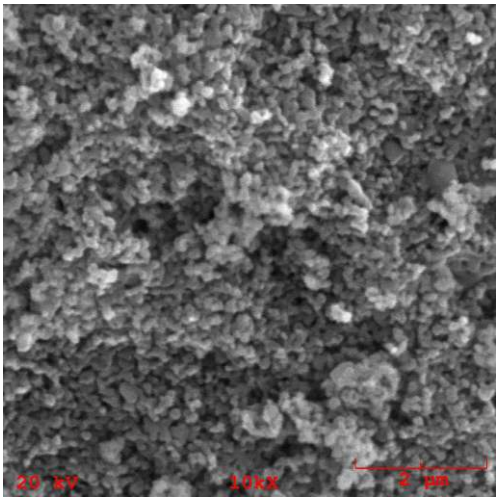

Figura 6 – Ilustrando a morfologia do pó nanocomposto de 1% após calcinação 900ºC/2h.

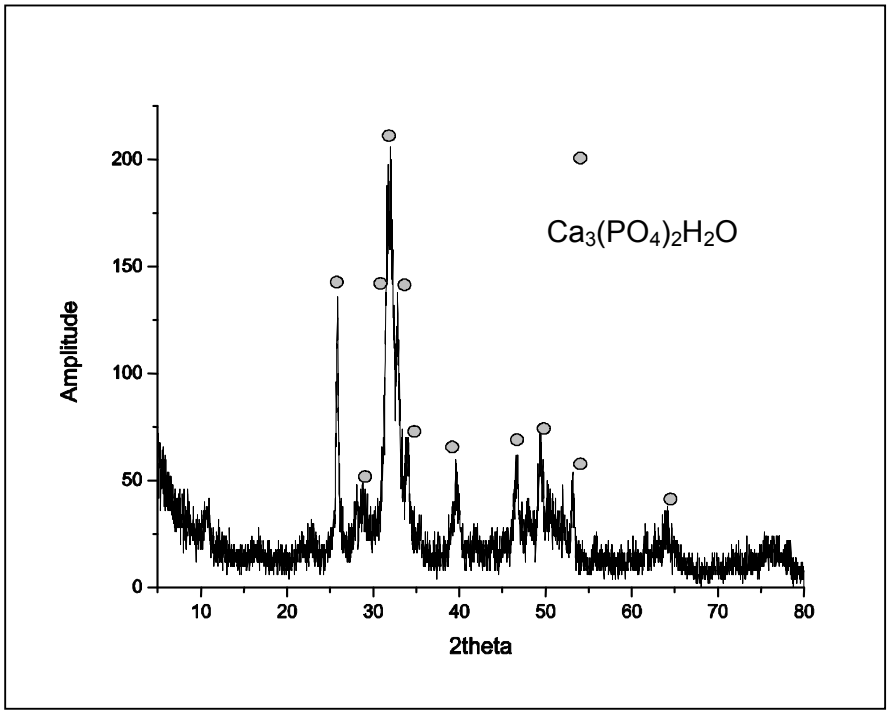

Figura 7. Ilustrando difratograma de raios X obtido do pó de matriz nanoestruturada de fosfato de cálcio retirada do evaporador rotativo (em função de 2θ).

mecânica por 2 horas, constatou-se nos difratogramas de raios X, não haver modificação de fase dos pós. Para o caso dos pós obtidos da calcinação a 900°C por 2h, constatou-se nos difratogramas a presença dos picos da fase.

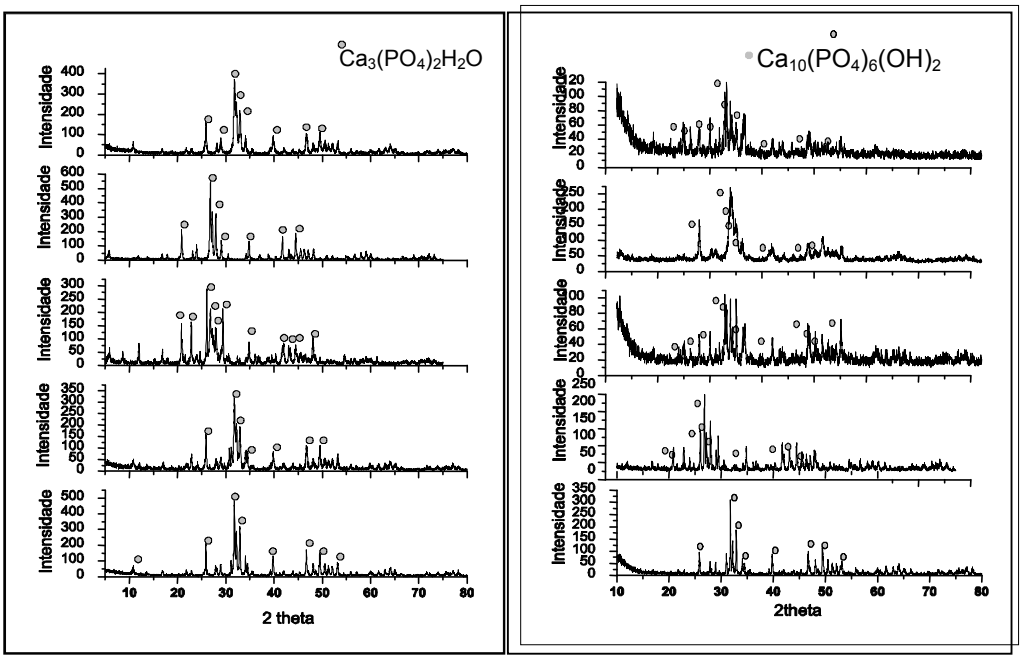

Figura 8 – Espectros de difratometria de raios-X das amostras obtidas: (a) moinho atritor; (b) calcinação a 900°C/2h. Em ordem crescente matriz óssea; compósito com porcentagem de sílica em volume 1%; 2%; 3%; 5%.

hidroxiapatita estequiométrica na composição $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ para todas as composições de pós nanoestruturados (figura 8b).

As figuras 9 e 10 ilustram as curvas de termogravimetria TG curva (a) e da análise térmica diferencial ATD curva (b) para a matriz de fosfato de cálcio e nanocompósitos respectivamente. As curvas (a) representadas pela TG (figuras 9 e 10) evidenciaram de uma maneira geral, uma perda de massa significativa de 25ºC até a temperatura de 900°C para a matriz fosfato de cálcio e nanocompósitos. A curva (b) (figura 9) representada pela ATD mostra três picos endotérmicos, sendo o primeiro aproximadamente a temperatura de 65ºC, indicando uma perda de massa sem modificação da estrutura do fosfato de cálcio, o segundo pico aproximadamente a temperatura de 430ºC, indicando uma desidroxilação do fosfato de cálcio, com modificação de sua estrutura. Outra constatação foi a modificação de fase do fosfato de cálcio para a estrutura da hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$ aproximadamente a temperatura de 950ºC para o pó da matriz. Já para os nanocompósitos, observou-se

esta modificação de fase aproximadamente a temperatura de 1040ºC, conforme ilustrado pela curva (b) da ATD na Figura 10.

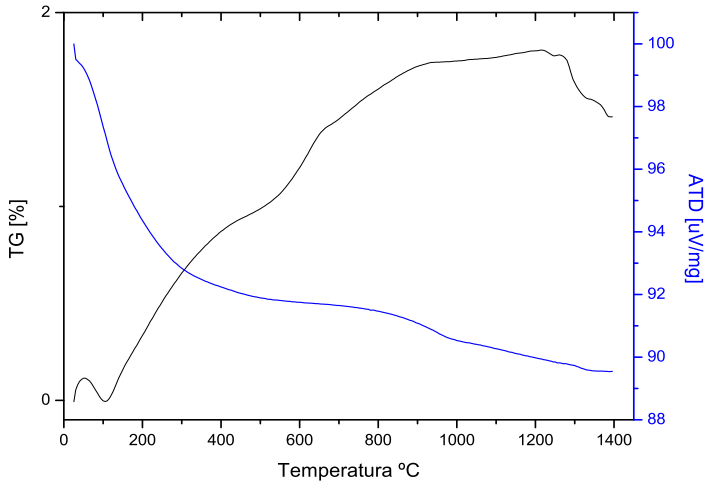

Figura 9 - Curvas representativas de termogravimetria Curva (a) TG e Curva (b) ATD obtidas sobre o pó da matriz nanoestruturada de fosfato de cálcio recuperada do evaporador rotativo.

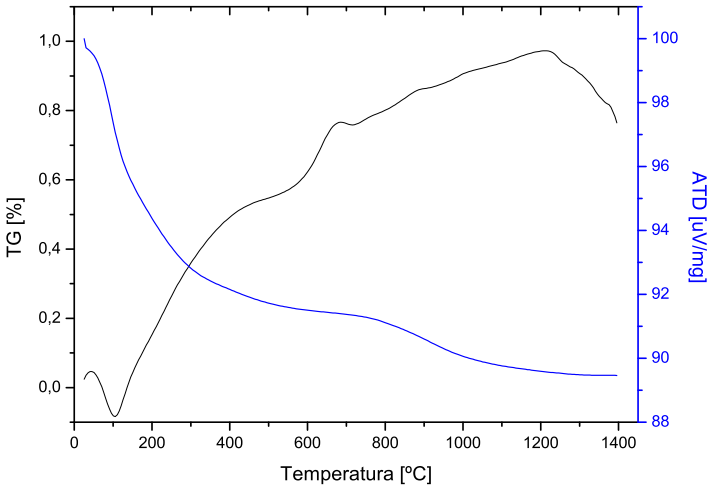

Figura 10 - Curvas representativas da termogravimetria Curva (a) TG Curva (b) ATD ambas obtidas para o pó nanocompósito com a porcentagem de 5% em volume recuperado do moinho atritor.

Os resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sobre as superfícies de fratura dos biomateriais obtidos da sinterização a 1200ºC/2h, colocou em evidencia, para o caso do biomaterial nanocompósito com 3% em volume de sílica em sua composição, maior porosidade e uma leve diminuição do

tamanho dos grãos (figura 12) se comparados com a matriz de fosfato de cálcio (figura 11),

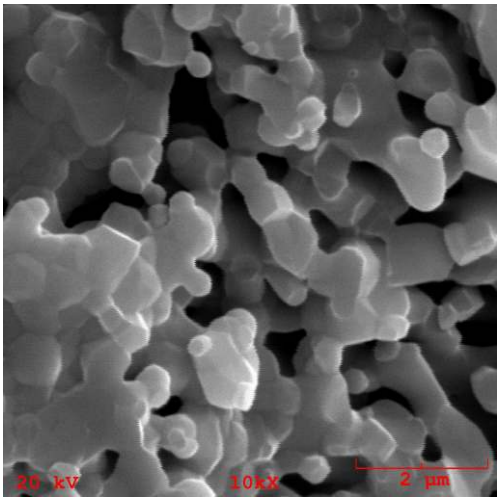

Figura 11 – Ilustrando a superfície de fratura da matriz nanoestruturada de fosfato de cálcio.

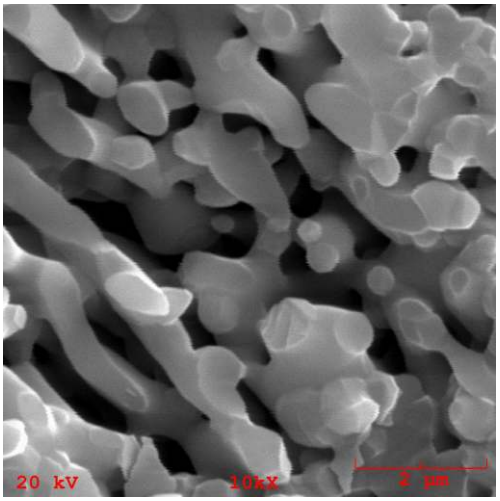

Figura 12 – Ilustrando a superfície de corte do pó nanocomposto de 3%.

CONCLUSÃO

Este trabalho baseou-se no estudo do método de síntese via úmido sólido/líquido, dissolução-precipitação, obtenção de de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio. O processo de fragmentação mecânica em moinho atritor, permitiu uma boa dispersão do reforço de sílica nanométrica na matriz fosfato de cálcio, assim fornecendo os pós nanocompósitos. Os estudos de caracterização morfológica colocaram em evidência para todas as composições de pós nanoestruturados a presença de finas partículas equi-axiais aglomeradas. Os resultados da difratometria de raios X evidenciaram a presença das fases: fosfato de cálcio hidratado para a matriz nanoestruturada obtida da secagem e para os pós nanocompósitos retirados do moinho atritor. Para os pós recuperados da calcinação, observou-se nos difratogramas, a presença da fase hidroxiapatita para as diferentes composições de pós nanoestruturados. O estudo sobre o comportamento térmico por ATD e TG, revelou em suas curvas TG, uma perda de massa significativa de 25ºC até a temperatura de 900°C, para a matriz fosfato de cálcio e nanocompósitos. A curva representada pela ATD mostrou em seus principais picos a perda de massa sem modificação da estrutura do fosfato de cálcio,

aproximadamente a temperatura de 430ºC, indicou o processo de desidroxilação do fosfato de cálcio, com modificação da estrutura cristalina do pó. Outra constatação foi a modificação da fase do fosfato de cálcio para a estrutura da hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ aproximadamente a temperatura de 950ºC, para o pó da matriz. Já para os nanocompósitos, observou-se, esta modificação da estrutura cristalina aproximadamente a temperatura de 1040ºC. Os estudos sobre a superfície de fratura colocaram em evidencia maior microporosidade para o biomaterial nanocompósito com 3% em volume de sílica nanométrica em sua composição.

AGRADECIMENTOS

Ao PPGCEM – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UDESC.

Ao CNPq pela o auxilio bolsa de iniciação cientifica -PIBIC

REFERÊNCIAS

1. SILVA, R.F. Estudo de Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de cálcio/SiO_2n Para Aplicações Biomédicas. Dissertação de mestrado - UDESC/Joinville, p. 96, 2007.
2. SOARES, C. Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Biomédicas. Dissertação de mestrado - UDESC/Joinville, p. 91, 2006.
3. DACULSI, G., “Biphasic Calcium Phosphate Concept Applied to Artificial Bone, Implant Coating and Injectable Bone Substitute”, Biomaterials, vol. 19, pp. 1473-1478, 1998.
4. RAYNAUD, S., CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLLANT, D., THOMAS, P. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders, Biomaterials, vol.23, p. 1065-1072, 2002
5. CAMARGO, N. H. A. SOARES; C, GEMELLI, E. Síntese e caracterização de biocimentos nanoestruturados para aplicações cirúrgicas ortopédico-odontológicas. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 22 a 25 maio, Blumenau – SC, p. 1-14, 2006.
6. VASIR J.K., LABHASETWAR, V. Quantification of the force of nanoparticle-cell membrane interactions and its influence on intracellular tracking of nanoparticles. Biomaterials, vol. 29, p. 4244-4252, 2008.
7. TAN, J., SALTZMAN, W.M. Biomaterials with hierarchically defined micro- and nanoscale structure. Biomaterials, vol. 25, p. 3593-3601, 2004.
8. ZHU, S.H., HUANG, B.Y., ZHOU, K.C., HUANG, S.P., LIU, F., LI, Y.M., XUE, Z.G. and LONG, Z.G. Hydroxyapatite nanoparticles as a novel gene carrier. Journal of Nanoparticle Research, vol. 6, p. 307-311, 2004.
9. DELIMA, S.A., SOUZA, J.C.P., AGUIAR, J.F., CAMARGO, N.H.A., GEMELLI,E. Efeito da sinterabilidade sobre à micro e a nanoestrutura de uma matriz

óssea de fosfato de cálcio e nanocompósitos alumina-a sol-gel, 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, p. 1-12, 2008.
10. KILIAN, O., WENISCH, S., KARNATI, S., BAUMGART, E., HILD, A. Observations on the microvasculature of bone defects .lled with biodegradable nanoparticulate hydroxyapatite. Biomaterials, vol. 29, p. 3429-3437, 2008
11. PUPIO, F. SANTOS, R.B.M., CAMARGO, N.H.A., DELIMA, S.A., GEMELLI, E. Síntese e caracterização de pós nanocompósitos fosfato de cálcio/SiO2n para aplicações biomédicas, V Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2008, Ouro Preto – MG. COLAOB', v. 1. p. 1-11, 2008.
12. VISWANATH B. and RAVISHANKAR, N. Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites, Scripta Materialia, vol. 55, p. 863-866, 2006.
13. JUN, Y.K., KIM, W.H., KWEON, O.K., HONG, S.H., The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants. Biomaterials vol. 24, p. 3731-3739, 2003.
14. KIM, S., KONG, Y.M., LEE, I.S., KIM, H.E. Effect of calcinations of starting powder on mechanical properties of hydroxyapatite-alumina bioceramic composite. Journal of Materials Science in Medicine, vol. 13, p. 307-310, 2002.
15. CAMARGO, N.H.A., CHELLAT, F., FERNANDES, J., FOLGUERAS, M.V., GEMELLI, E., YAHIA, L.H., "Estudo do Comportamento de Culturas de Osteoblastos Numa Matriz Cerâmica de Fosfato de Cálcio pela Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura", In: anais do VII Congresso Brasileiro de Física Médica, pp. 568-576, Porto Alegre RS, 2003.
16. YEONG, K.C.B., WANG, J.N.G., S. C.,; "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO4" – Biomaterials vol. 22, p. 2705-2712, 2000.
17. YOSHICO, S., BANNO, H., MIZUNO, M., SAITO, H., Synthesis of compositional regulated hydroxyapatite from $Ca(OH)_2$ and H_3PO_4. Journal of the Ceramic Society of Japan, int. Edition, vol. 101, p. 642-647, 1993.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE POWDERS OF CALCIUM PHOSPHATE/SILICA-GEL

ABSTRACT

In the recent years ceramics of calcium phosphate are pointed out as an outstanding material in substitution and regeneration in defects from osseous tissue, in reason of their similar mineralogical characteristics of apatite of bone structure. However, the challenge with phosphate calcium ceramics find out about the mechanical properties and the development of biomaterials similar oh the bone structure, what sometimes is not so easy, about fragile materials. The aim of this work focused in synthesis and characterization nanocomposites powders of calcium phosphate/silica-gel with *percentages 1, 2, 3 e 5% of namometric silica. The method synthesis used for the compositions elaboration was dissolution-precipitation. The presented results are related with the optimization to method elaboration oh nanostructured powders, the*

mineralogical characterization with X-ray diffraction, thermal behavior with Thermal Differential Analysis (TDA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) aqui é ADT and dilatometer. The Scanning Electronic Microscopy (SEM) was used to help of morphological characterization the nanostructured powders and the surfaces from body test recovered from the mechanical tests.

Keywords: Calcium Phosphate, Nanocomposites, Nanostructured, Biomaterials