CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE COMPÓSITOS Al₂O₃/HAp PARA USO ONDOTOLÓGICO

M. G. Lima¹, C. V. Souza¹, E. Leal¹, E. M. J. A. Pallone², R. H. G. A. Kiminami³, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil. anacristina@dema.ufcg.edu.br

²Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Básicas, Pirassununga – SP, Brasil.

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos – SP, Brasil.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver compósitos de Al₂O₃/HAp para uso odontológico. Para isso, a influência do teor de fosfatos de cálcio introduzido na matriz alumina na proporção de 10% foi investigado. Para obter este compósito foi utilizada uma mistura de fosfatos de cálcio sintetizada pela técnica de reação direta entre soluções de ácido fosfórico e hidróxido de cálcio, e a alumina comercial. O compósito foi compactado usando prensagem uniaxial com 390 MPa. As amostras foram sinterizadas a 1200°C/2h e caracterizadas por DRX, MEV e ensaio mecânico de compressão diametral. Os resultados de DRX mostraram a presença de fosfato tetracálcio, pirofosfato de cálcio e hidroxiapatita. A adição de 10% da mistura dos fosfatos na matriz de alumina levou à redução do tamanho médio de partícula do compósito, aumentando a porosidade intergranular e reduzindo a resistência mecânica do compósito.

Palavras-chave: fosfatos de cálcio, alumina, biomateriais, propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

Biocerâmicas são cerâmicas especiais usadas na Medicina e Odontologia para a substituição ou reconstrução de partes afetadas ou destruídas do sistema esquelético. Estas podem ser classificadas como reabsorvíveis (fosfato tri-cálcio), bioativas (biovidros, biovitro-cerâmicas e hidroxiapatita) e bioinertes (carbono, alumina sinterizada e zircônia estabilizada com ítria)⁽¹⁾.

As biocerâmicas inertes são usadas principalmente na substituição de ossos, próteses de quadril e implantes dentários. A alumina (Al₂O₃), por sua vez, está entre as mais utilizadas em implantes cirúrgicos, assim como a zircônia. Estas cerâmicas atendem a esta demanda em função de suas propriedades mecânicas e de corrosão, pureza química e biocompatibilidade. Elas apresentam pequena ou nenhuma alteração química durante longo tempo de exposição ao ambiente fisiológico ⁽²⁾.

O potencial dos materiais cerâmicos como biomateriais está na compatibilidade com o ambiente fisiológico. Então, pelo fato da alumina ser considerada um material bioinerte e/ou biotolerável, que não é capaz de ligar-se ao tecido ósseo por si só, faz-se necessário o uso de materiais bioativos, como por exemplo, a hidroxiapatita [HAp, Ca10(PO4)6(OH)2], que dentre a ampla gama dos fosfatos de cálcio, é considerada a mais difundida por apresentar razão cálcio/fósforo (Ca/P = 1,67) similar quimicamente ao tecido ósseo natural e aos dos dentes. Sendo assim, quando adicionada a uma matriz de alumina, garantirá uma melhor interligação desta (suporte de alumina) com o corpo humano, pois se sabe que a hidroxiapatita é considerada termodinamicamente estável em pH fisiológico e que participa ativamente na ligação óssea, formando ligações químicas fortes com os ossos em volta $^{(3,4)}$.

Dentre outros representantes do grupo de materiais sintéticos bioativos (fosfatos de cálcio), temos o pirofosfato de cálcio (CPP, β -Ca₂P₂O₇), o fosfato de octacálcio [OCP, Ca₈H₂(PO₄)₆.5H₂O], o mono-hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD, CaHPO₄.2H₂O), o mono-hidrogeno fosfato de cálcio anidro (DCPA, CaHPO₄), o fosfato tetracálcio [TeCP, Ca₄(PO₄)₂], o fosfato tricálcico [TCP, Ca₃(PO₄)₂] e a apatita carbonatada [ACP, Ca₁₀(PO₄)₆CO₃] ⁽⁵⁾.

O fosfato tricálcico vem cada vez mais sendo aplicado na área médicoodontológica, devido a sua osteocondutividade, estrutura cristalográfica e

2050

composição química semelhante ao tecido esquelético ⁽⁶⁾. A altas temperaturas fosfatos de cálcio com o fosfato tetracálcio e o fosfato tricálcico são estáveis, mas quando estes materiais são colocados a 37°C na presença de meio aquoso passam a formar hidroxiapatita ⁽⁷⁾.

Com exceção do pirofosfato de cálcio (Ca₂P₂O₇), a maioria dos fosfatos de cálcio está presente in vivo na forma de ortofosfatos de cálcio. Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico (H₃PO₄), que podem formar compostos que contêm os íons $H_2PO_4^{-}$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} ⁽⁸⁾. O pirofosfato de cálcio é considerado um fosfato condensado ou polimérico, obtido por condensação e polimerização dos grupos PO_4^{3-} ⁽⁹⁾.

A síntese dos fosfatos de cálcio envolve vários métodos como precipitações em soluções aquosas (via úmida), reações no estado sólido (via seca), métodos hidrotérmicos e processo sol-gel. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem à alta reprodutividade e o baixo custo ^(10,11). Outros destacam a via-úmida por precipitação em solução aquosa pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo e boa reprodutividade, além de permitir a obtenção de um biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica melhor definida, possibilitando controle nas condições de síntese ^(12,13).

Os processos por via úmida envolvem a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a exceder o produto de solubilidade de alguma das espécies químicas resultando em um precipitado que é separado da solução por filtração. Comumente utilizam-se cloretos, nitratos ou carbonatos, como sais de cálcio e sais de fosfatos ou ácido fosfórico. Este precipitado pode ser o pó cerâmico desejado ou um intermediário que, após receber tratamento térmico, será convertido ao produto esperado ⁽¹⁴⁾. Além disso, o subproduto da reação é a água, não causando maiores problemas quanto à sua utilização do produto final da reação como biomateriais.

Sendo assim, este trabalho visou sintetizar fosfatos de cálcio, tendo a hidroxiapatita (HAp) como componente majoritário, usando a técnica via úmida entre soluções de ácido fosfórico e hidróxido de cálcio calcinado a 900°C/120min, para em seguida serem introduzidoo numa concentração de 10%na matriz de alumina para formação do compósito Al₂O₃/HAp.

2051

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção destes compósitos de Al₂O₃/HAp foi utilizada uma alumina comercial com pureza de 99.995%, tamanho médio de partícula de 0.2 µm e área superficial de 13.6 m²/g, a qual foi fornecida pela empresa japonesa Sumitomo Chemical Company. A mistura contendo os fosfatos de cálcio foi sintetizada pela técnica de reação direta, de acordo com a metodologia proposta por Fook ⁽¹⁵⁾, a qual usa soluções de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] P.A. e ácido fosfórico (H₃PO₄). Inicialmente, 14,8 g de hidróxido de cálcio com concentração de 2M foi colocado em um béquer de vidro, e mantido sob agitação constante, utilizando agitador com indução magnética, até atingir a temperatura de 80°C. Ainda sob agitação constante, 12,6 ml de ácido fosfórico, também com concentração de 2M, foi adicionado lentamente, controlando-se o gotejamento. Após a completa adição da solução ácida, a solução final ainda foi mantida sob agitação, por mais 30 minutos, até que atingisse a consistência desejada na forma de pasta. Para secagem desta pasta cerâmica, esta foi encaminhada para a estufa pré-aquecida a 110°C, onde permaneceu por 24 horas. Após a secagem, o produto cerâmico foi triturado, passado em peneira malha 100 e levado para calcinação à 900°C/120 min.

Para preparação do compósito Al₂O₃/HAp foi misturada uma proporção mássica de 90%/10% em um *becker*, onde foi mantida sob agitação constante durante um intervalo de 30 minutos em temperatura ambiente. A mistura foi então colocada em um recipiente e levada à estufa por 24 horas a uma temperatura de 60°C. Após secagem, a mistura foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em peneira malha 80 (0,18 mm), e então reservada para obtenção do compósito.

Os compósitos foram compactados por pressão uniaxial a 390 MPa e sinterizados a 1200°C/2h, para então serem caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de 10 a 80° 2 Θ , radiação CuK α (λ =1,5418Å). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu. A morfologia dos pós também foi analizada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Philips XL30 FEG SEM. E por fim, amostras foram testadas mecanicamente por ensaios de compressão diametral.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X da alumina comercial sem sinterização e dos fosfatos de cálcio obtido na síntese de reação direta.



Figura1: Difratogramas de raios-X (a) da alumina comercial sem sinterização e (b) dos fosfatos de cálcio obtidos via reação direta.

De acordo com o difratograma apresentado na Figura 1a, confirma-se a presença monofásica da alumina (Al₂O₃) cristalina romboédrica (ficha padrão JCPDS 10-0173) sob a forma do mineral coríndon. Na Figura 1b mostra a formação da fase tetragonal do pirofosfato de cálcio (β -Ca₂P₂O₇) (ficha padrão JCPDS 09-0346) como fase majoritária, além da presença da hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] (ficha JCPDS 86-0740) e do fosfato tetracálcio [Ca₄O(PO₄)₂] (ficha JCPDS 25-1137) como fases secundárias. Ou seja, na temperatura de calcinação, a qual o material foi submetido, não foi possível obter a hidroxiapatita como fase majoritária. Fook ⁽¹⁶⁾, por sua vez, obteve a hidroxiapatita na forma monofásica, usando a mesma metodologia usada no presente estudo, exceção dada à temperatura de calcinação, que foi de 700°C, enquanto que no nosso caso foi de 900°C/120min. Fook ⁽¹⁶⁾ também testou as amostras, submetendo-as a um tratamento térmico de 1100°C, e observou por DRX, que além da presença da hidroxiapatita (HAp), haviam traços de fosfato tricálcio (TPC). Segundo Aoki ⁽¹⁷⁾, o fosfato de cálcio com razão Ca/P = 1,67 sofre facilmente transformação térmica acima de 1100°C, resultando em uma mistura de TCP e HAp.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X da alumina comercial sinterizada a 1200°C e do compósito Al₂O₃/HAp, obtido a partir da mistura entre a

alumina comercial e 10% em concentração mássica dos fosfatos de cálcio obtido via reação direta, também sinterizado a 1200°C.



Figura 2: Difratogramas de raios-X (a) da alumina comercial calcinada a 1200°C e (b) do compósito calcinado a 1200°C.

Analisando a Figura 2a, observa-se o aparecimento de novos picos também referentes à alumina (Al₂O₃) (ficha padrão JCPDS 10-0173). O difratograma de raios-X da Figura 2b confirma a presença da alumina (Al₂O₃) como fase majoritária (ficha padrão JCPDS 10-0173), e a presença da hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] (ficha padrão JCPDS 86-0740), do pirofosfato de cálcio (β -Ca₂P₂O₇) (ficha padrão JCPDS 09-0346) e do fosfato tetracálcio [Ca₄O(PO₄)₂] (ficha JCPDS 25-1137) como fases secundárias. A calcinação do compósito a 1200°C não alterou as fases dos fosfatos de cálcio presentes na mistura sintetizada.

A Figura 3 apresenta o resultado de caracterização morfológica obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) referente à alumina comercial (Al₂O₃) não sinterizada e aos fosfatos de cálcio obtido via reação direta. A micrografia da alumina (Figura 3a) mostra aglomerados na forma de flocos porosos formados a partir de pequenas partículas interligadas fracamente, com tamanho médio de 0,2 μm. Este valor é coerente com o tamanho de partícula fornecido pelo fabricante. Analisando a micrografia dos fosfatos de cálcio (Figura 3b), observa-se a presença de aglomerados grandes, com aspecto espumoso de fácil desaglomeração e presença de porosidade. Fook⁽¹⁶⁾ quando sintetizou a hidroxiapatita via reação direta, observou uma morfologia do pó com uma estrutura porosa, com tamanho de poros variados e presença de poros interconectados, bem como observado no presente estudo. De acordo com Klawiter & Hulbert ⁽¹⁸⁾, a presença de poros menores que 30 μm devem ser destacados por permitirem uma melhor

2054

neovascularização e crescimento de fibroblastos no interior dos suportes, quando estes são aplicados como biomateriais.



Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referente: (a) a alumina comercial; e (b) aos fosfatos de cálcio sintetizados.

A Figura 4 apresenta o resultado de caracterização morfológica obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da alumina comercial (Al₂O₃) sinterizada a 1200°C e do compósito Al₂O₃/HAp também sinterizado a 1200°C.



Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) da alumina comercial sinterizada a 1200°C, e (b) do compósito Al₂O₃/ sinterizado a 1200°C.

Analisando a micrografia da alumina sinterizada a 1200°C (Figura 4a), observase um aumento no tamanho de partícula, quando comparada com a micrografia da alumina não sinterizada (Figura 3a). Foram observados tamanhos de partículas variando de 0,15 a 0,4 µm. Observa-se também a presença de aglomerados présinterizados com tamanhos chegando a 0,95 µm. Essa morfologia favorece a presença de poros com tamanhos e formas variadas. A presença de partículas e ou aglomerados pré-sinterizados provavelmente está associada à presença acentuada de temperatura de calcinação.

De acordo com a micrografia do compósito (Figura 4b), observa-se uma maior uniformidade no tamanho e forma dos grãos, quando comparados com as micrografias da alumina pura (Figura 4a). Observa-se a presença de grãos menores com tamanho médio variando de 0,06 a 0,25 µm e forma próxima a hexagonal. Há também a presença grãos maiores de tamanhos em torno de 0,47 µm. A porosidade presente é bem mais acentuada que na amostra da alumina pura, indicando que, possivelmente a concentração de 10% da mistura de fosfato é adsorvida na superfície das partículas de alumina, reduzindo a energia de interface e dificultando, assim o crescimento dos grãos. Isto provavelmente interfere na resistência mecânica do compósito.

A Figura 5 mostra os valores de resistência à compressão da alumina comercial pura e do compósito Al_2O_3/HAp sinterizado a 1200°C. Observa-se que a introdução de 10% da mistura dos fosfatos de cálcio na matriz alumina causou uma redução de 67,5% na resistência mecânica do compósito. Isto possivelmente, ocorre devido a maior porosidade observada no compósito em relação a alumina pura. Gomide & Zavaglia ⁽¹⁹⁾ quando analisaram compósitos de hidroxiapatita/alumina para fins biométricos, observaram que a introdução de 30%, 40% e 50% em massa de alumina na matriz de hidroxiapatita, causou um aumento no valor de compressão diametral, cujos valores foram de 27, 28 e 36 MPa, respectivamente. Observa-se uma superioridade na resistência mecânica destes compósitos, quando comparados com os valores reportados neste trabalho, que foram de 11,76 e 3,86 MPa, para as amostras de alumina e do compósito Al_2O_3/HAp , respectivamente. Porém, deve-se ressaltar que o comportamento foi semelhante ao reportado pelos autores, ou seja, a introdução de 10% da mistura de fosfatos para 90% de alumina causou uma redução na resistência à compressão diametral.



Figura 5: Valores experimentais médios da resistência mecânica à compressão referentes às amostras de alumina e do compósito Al₂O₃/HAp.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que: a síntese por precipitação em soluções aquosas (via úmida) usando os reagentes hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ e o ácido fosfórico (H_3PO_4) na temperatura de calcinação de 900°C/120min possibilitou a obtenção de uma msitura de fosfatos de cálcio, sendo o pirofosfato de cálcio (β -Ca₂P₂O₇) a fase majoritária, e a hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ e o fosfato tetracálcio $[Ca_4O(PO_4)_2]$ fases secundárias. O pó cerâmico produzido via reação direta, resultou em um aspecto morfológico de aglomerados com tamanhos e formas irregulares, com aspecto espumoso e com grande porosidade. O compósito obtido a 1200°C, composto de 10% da mistura sintetizada dos fosfatos de cálcio e de 90% da alumina causou um aumento na porosidade e uma redução no tamanho dos grãos da alumina, o que pode ter induzido à redução da resistência mecânica do compósito obtido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a RENAMI/CNPq, , PROCAD/NF-CAPES, PRO-Engenharia-CAPES, CNpq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

(1) KUNES, K.; HAVRDA, J.; HRONÍKOVÁ, K.; GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Stabilization of bioceramic suspensions prepared from alumina-containing zirconia posders, *Ceramics*, v. 44, n.1, pp. 1-8, 2000.

(2) MORAES, M.C.C.S.B. *Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias.* 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro –RJ.

(3) PIERRI, J.J.; PALLONE, E.M.J.A.; ROSLINDO, E.B.; TOMASI, R.; RIGO, E.C.S. Compósitos de Al₂O₃/ZrO₂ recobertos com hidroxiapatita dopada com íons Ag. *Cerâmica*, v. 53, pp. 160-164, 2007

(4) GROSS, K. Bioceramics - An Overview Including Calcium Phosphates, Hydroxyapatite, Alumina, Zirconia and Pyrolytic Carbon; AZOM; 2002.
Disponível em: <u>http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1743</u>. Acesso em: 15 de janeiro de 2010.

(5) AMBROSIO, L.; PELUSO, G.; PROGETTAZIONE, J. N. Caratterizzazione chimico-fisica e biologica dei Biomateriali. In: *VII Congresso Nazionale di Chirurgia Maxillo-facciale*, Monduzzi editore, v. 3, p. 951-957, 1991.

(6) LeGEROS, R. Z. Properties of osteoconduductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, v.1, n.395, p.8198, 2002.

(7) RAMALHO, E.G. Obtenção de cerâmicas à base de tricálcio fosfatos utilizando óxido de manganês como aditivo. 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

(8) ELLIOTT, J.C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.* Amsterdam: Elsevier, pp. 389. 1994,

(9) SILVA, O.G., Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânicos formados a partir de reações de sinalização da hidroxiapatita e monetita. 2006,
06f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências e Tecnologia,
Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

(10) RHEE, S.H. Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical tretment. *Biomaterials,* v.23, n.6, p.1147-1152, 2002.

(11) VARMA, H. K.; BABU, S. S. Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method. *Ceramics International*, v.31, n.4, p. 109-114, 2005.

(12) HONDA, T.; TAKAGI, M.; UCHIDA, N.; SAITO, K.; UEMATSU, K. Postcomposition control of hydroxyapatite in an aqueous medium. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, v.1, n.28, p.114-117, 1990.

(13) RODRIGUEZ-LORENZO, L.M.; VALLET-REGÍ, J. M. F. Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder. *Biomaterials.* v. 22, n.5, p.583-588, 2001.

(14) KAWACHI, E.Y. Fosfatos de cálcio: porosidade, potencial de interface e comportamento in vivo. 1997. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química. UNICAMP, Campinas, Brasil, pp.53.

(15) FOOK, M.V.L. Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra alto peso molecular para aplicação como biomaterial. 2005,128f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, IQ – UNESP/SP, São Paulo, Brasil.

(16) FOOK, **A.C.B.M. Desenvolvimento de biocerâmicas porosas para** *regeneração óssea.* 2008, 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

(17) AOKI, H. *Science and medical applications of hydroxyapatite*. Takayama Press System Center, Tokyo, pp.230, 1991.

(18) KLAWITTER, J.J.; HULBERT, S.F. Application of porous ceramics for the attachment of load-bearing internal orthopedic applications. *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, v. 2, pp. 161-229, 1971.

(19) GOMIDE, V.S.; ZAVAGLIA, C.A.C. Desenvolvimento e caracterização mecânica e estrutural do compósito hidroxiapatita- alumina para fins biomédicos. In: *17º CBECIMat* - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICS CHARACTERIZATION OF AI₂O₃/HAp COMPOSITES FOR DENTAL USE

ABSTRACT

The aim of this work was to develop Al₂O₃/HAp composites for dental use. For this, the influence of calcium phosphate content introduced in alumina matrix at a proportion of 10% was investigated. To obtain this composite was used a mixture of calcium phosphates synthesized by direct reaction technique between solutions of phosphoric acid and calcium hydroxide, and for the matrix, it was used the commercial alumina. The composites samples were compacted using uniaxial pressing with 390 MPa. The samples were sintered at 1200°C/2h and characterized by XRD, SEM and mechanical tests of diametrical compression. XRD results showed the presence of tetracalcium phosphate, calcium phosphate and hydroxyapatite. The addition of 10% of the mixture of calcium phosphates in the alumina matrix led to a reduction in average particle size of the composite, increasing the intergranular porosity and reducing the mechanical strength of the composite.

Keywords: calcium phosphates, alumina, biomaterials, mechanical properties.