

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE UM BIOMATERIAL BIFÁSICO HIDROXIAPATITA/FOSFATO TRICÁLCIO - β NA COMPOSIÇÃO 60/40 EM VOLUME

G. M. L. Dalmônico; L. Passoni; R. G. Prandi; N.H.A. Camargo; E. Gemelli
Centro de Ciências Tecnológicas - CCT
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
Campus Universitário Prof. Avelino Marcante
Rua Paulo Malschitzki, s/numero - Bairro Zona Industrial Norte
Joinville-SC - Brasil
CEP 89219-710
gidalmonico@gmail.com

Este trabalho se desenvolveu sobre o processo de preparação e caracterização da composição bifásica hidroxiapatita/fosfato de cálcio- β = 60/40 %. A mistura da composição foi realizada através do processo de fragmentação mecânica em moinho atritor por 1h. O pó bifásico recuperado do moinho atritor depois de seco, foi submetido à compactação, para obtenção dos corpos de prova, nas dimensões de 10mm de altura e 5mm de diâmetro. Os corpos de prova obtidos da compactação, foram sinterizados a temperatura de 1100°C/2h. O material recuperado da sinterização foi submetido aos estudos de caracterização: a compressão, da microdureza e da porosidade aberta. Os resultados obtidos demonstraram uma tensão de ruptura superior a 76,27±13,56, da microdureza superior a 572,80±13,31 MPa e da porosidade aberta em torno de 40% em volume. Os resultados obtidos da composição bifásica hidroxiapatita/fosfato de cálcio- β são animadores, visto que o biomaterial, apresentou condições favoráveis para aplicações biomédicas na reconstituição da estrutura óssea.

Palavras Chave: Mistura, Bifásicos, Biomaterial, Caracterizações, Propriedades.

INTRODUÇÃO

Estudos recentes têm demonstrado que a formação de composições bifásicas de hidroxiapatita/fosfato tricálcio- β conduzem a melhores resultados de neoformação óssea, se comparados com as composições convencionais (1, 2). Estas composições apresentam boa biocompatibilidade, estrutura mineralógica e cristalográfica similares a estrutura óssea humana. Os biomateriais bifásicos também de maneira geral são formados por microestruturas microporosas interconectadas, com volume de microporos da ordem de 40%. O interesse na elaboração de composições bifásica se encontra, na obtenção de composições com características diferenciadas dos biomateriais convencionais (3, 4, 5).

As composições bifásicas formadas por fosfatos de cálcio/hidroxiapatita (BCP) são biomateriais que tem se apresentado promissores em aplicações biomédicas, na reconstituição e na formação de tecido ósseo, isto se deve por estes biomateriais fornecerem novas características de microestrutura, de nanoestrutura e pelas condições de dissolução e adsorção o de íons Ca^{++} , P dentro dos processos de formação óssea (5, 6, 7, 8).

O presente trabalho teve como objetivo a elaboração e caracterização da composição bifásica hidroxiapatita/fosfato tricálcio- β , numa concentração de 60%/40% das fases HA/TCP- β .

Os resultados apresentados estão relacionados ao método de elaboração das fases hidroxiapatita e do fosfato de cálcio- β . Método utilizado para mistura das fases através do processo de fragmentação em moinho atritor. Os estudos de caracterização foram realizados sobre os pós nanoestruturados de hidroxiapatita e do fosfato de cálcio- β e para a composição bifásica. 60/40%. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura serviu de apoio para a caracterização morfológica dos pós nanoestruturados de hidroxiapatita, fosfato de cálcio- β e bifásico, obtido da sinterização. A difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases das diferentes composições de pós nanoestruturados e do biomaterial bifásico. Foi determinada a densidade hidrostática e a porosidade aberta através do método de Arthur (13). Por fim, foram realizados os ensaios mecânicos à compressão e de microdureza

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração da composição bifásica, utilizou-se a fase hidroxiapatita e fosfato de cálcio- β (HA/TCP- β) na concentração 60/40% em volume. Para melhor realização da misturas das fases, utilizou-se um moinho atritor de alta energia marca NETZSCH. O processo de mistura foi realizado utilizando álcool etílico, esferas de zircônia com diâmetro de 2,5mm. A mistura da composição bifásica foi realizada pelo processo de fragmentação mecânica em moinho atritor por 1h, com uma rotação do eixo de moagem de 540rpm. O material recuperado do moinho atritor foi seco em evaporador rotativo.

Os pós nanoestruturados foram compactados uniaxialmente dentro de uma matriz metálica com camisa flutuante com dimensões de 12mm de altura por 5mm de diâmetro, sendo a carga de compactação aplicada de 40MPa. O processo de compactação uniaxial foi realizado com ajuda de uma máquina universal de ensaios mecânicos uniaxial marca EMIC modelo DL30000, com taxa de deslocamento da travessa de 0,3mm/min.

Os corpos de prova recuperados do processo de compactação foram submetidos ao processo de sinterização. Estes foram cuidadosamente colocados dentro da câmara de um forno, marca Linberg/Blue, para a realização da sinterização a temperatura de 1100°C/3h, sendo a atmosfera natural e taxa de aquecimento do forno de 6°C/min. O resfriamento se deu de forma natural até temperatura ambiente de $\approx$ 25°C.

Os estudos de caracterização morfológica e microestrutural foram realizados com ajuda da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os estudos foram efetuados sobre os pós nanoestruturados hidroxiapatita, fosfato de cálcio- β e bifásica HA/TCP- β = 60/40.

A técnica de difratometria de raios-X, foi empregada neste trabalho, com objetivo de identificação das fases presentes nas diferentes composições de pós biocerâmicos de hidroxiapatita, fosfato de cálcio- β e bifásico. Os estudos foram realizados utilizando um Difratômetro de raios X Shimadzu X-Ray Diffractometer Lab X XRD-6000, com anti-cátodo com tubo de cobre, comprimento de onda 1,54060 Å, utilizando como parâmetro ângulo de difração 2θ com um deslocamento do goniômetro de 2°/min., tensão de 40 kv, intensidade de corrente de 30mA dentro de um intervalo angular de varredura de 5° a 80°.

Para a determinação da densidade hidrostática e porosidade aberta em porcentagem, utilizou-se o método de Arthur (13). O método consiste em medir o peso do corpo de prova ao ar (P_{ar}), e depois o peso do corpo de prova embebido em xileno (P_{xa}), onde este penetra nos poros abertos e posteriormente mede-se o peso do corpo de prova depois de imerso em água destilada (P_{xe}). A seguir se determinou os valores da densidade hidrostática através da equação (A) e da porosidade aberta, com ajuda da equação (B).

$$\text{Densidade hidrostática:} \quad d = \frac{P_{ar}.d_e}{P_{xa} - P_{xe}} \quad (A)$$

$$\text{Porosidade aberta:} \quad P.A. = \frac{(P_{xa} - P_{ar}).d_e}{(P_{xa} - P_{xe}).d_x} . 100 \quad (B)$$

Onde:

P_{ar} – Peso do corpo de prova no ar (g).

P_{xa} – Peso do corpo de prova embebido em xileno no ar (g).

P_{xe} – Peso do corpo de prova embebido em xileno imerso em água (g).

d_t – Densidade teórica do material (g/cm³)

d_e – Densidade da água (g/cm³).

d_x – Densidade do xileno (0,8802 g/cm³).

$P.A$ – Porosidade aberta em %.

d – Densidade medida (g/cm³).

Foram realizados ensaios mecânicos à compressão sobre os corpos de prova com dimensões de 10mm de altura com 5mm de diâmetro, obtidos da sinterização a temperatura de 1100°C/3h. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal EMIC munida de uma célula de medida de carga a uma capacidade de 100KN . Sendo que os ensaios foram realizados segundo a norma E9-89a da ASTM com taxa de deslocamento da travessa da máquina de ensaios de 0,5mm/min. Para determinação da tensão de ruptura à compressão utilizou-se da equação (C).

$$\sigma_R = \frac{F_c}{A} \quad (C)$$

Onde:

Fc - carga no momento da fratura de compressão,
A - é a área da superfície transversal.

As medidas da dureza Vickers foram realizadas sobre corpos de prova cilíndricos com superfície polida. O teste foi realizado a partir de um penetrador de diamante de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas, por um tempo de 10 segundos. Os ensaios foram realizados com ajuda de um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2, foram realizadas cinco indentações, sobre a superfície polida de cada corpo de prova. A carga escolhida para realização dos testes variou entre 4,903 N e 2,942 N. Com o auxílio do software do equipamento foi possível realizar as medições das diagonais e assim obter o valor da microdureza Vickers (HV).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos sobre os pós nanoestruturados de HA e TCP- β apresentaram em suas micrografias uma morfologia formada por finas partículas nanométricas aglomeradas com diâmetros inferiores a 100nm, conforme pode se observar nas figuras 1e 2 respectivamente. Já para o pó bifásico recuperado do moinho atritor, constatou-se uma leve modificação da superfície das nanopartículas (Figura 3).

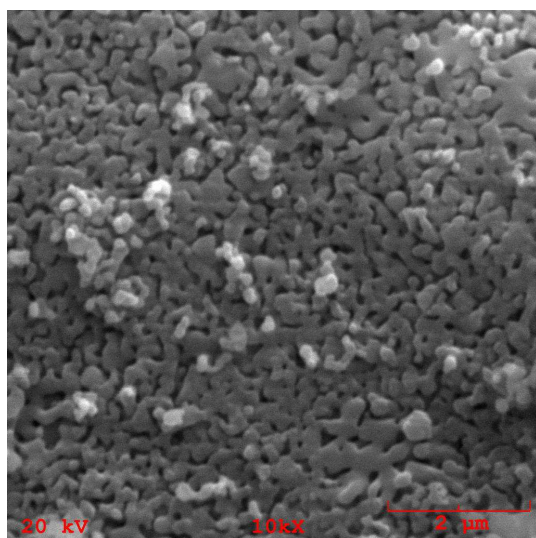


Figura 1. Morfologia da HA calcificada a 900°C/2h

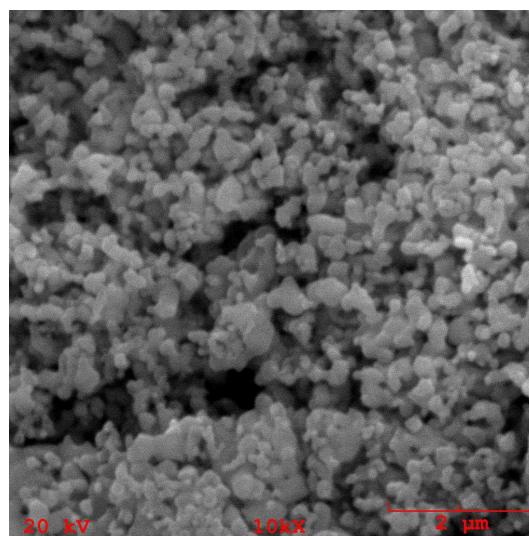


Figura 2. Morfologia do TCP- β

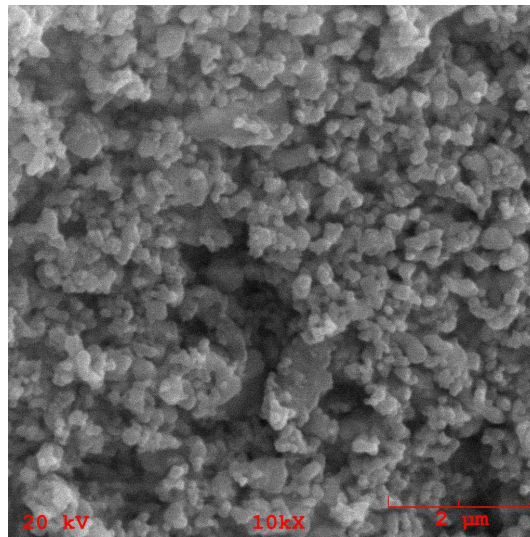


Figura 3. Morfologia da composição bifásica 60/40%.

Os resultados obtidos da difratometria de raios X sobre os pós nanoestruturados de hidroxiapatita, fosfato de cálcio- β e bifásico HA/TCP- β , estão representados na figura 4, constata-se nos difratogramas de raios X, a presença das fases hidroxiapatita estequiométrica e fosfato de cálcio- β , respectivamente.

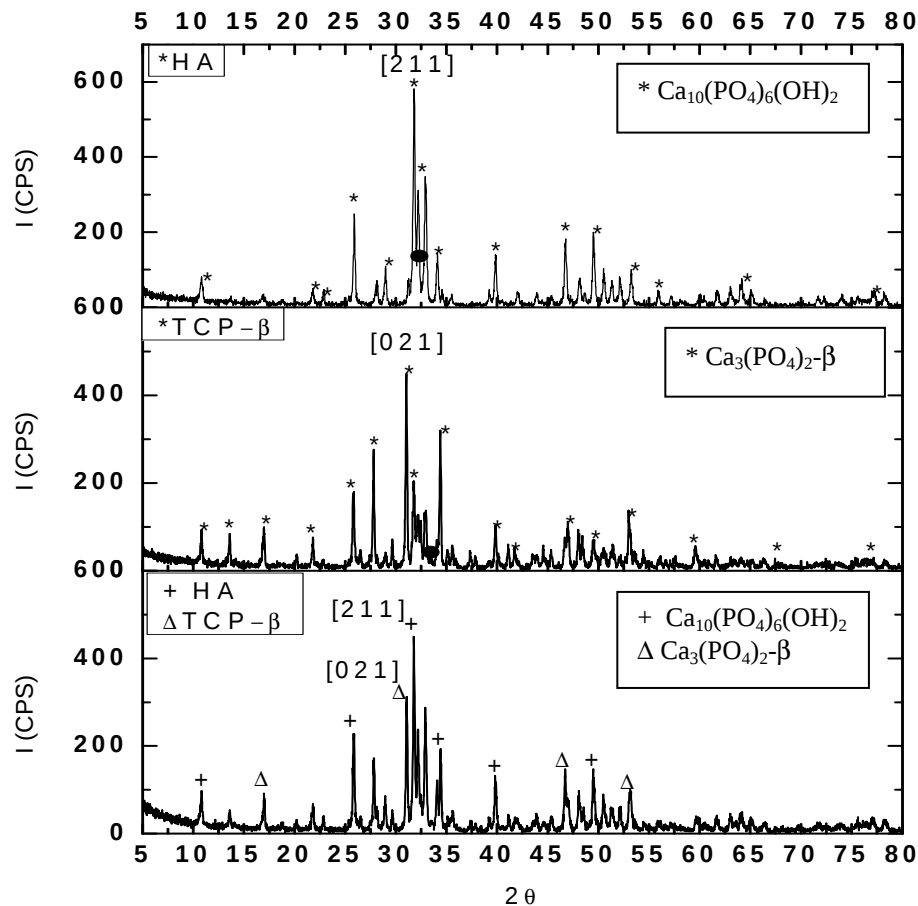


Figura 4. Ilustra os difratogramas de Raio X obtidos para as diferentes composições de pós nanoestruturados

As medidas de densidade e porosidade aberta foram realizadas sobre os corpos de prova recuperados da sinterização a $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$. A Tabela 1 ilustra os resultados da Porosidade Aberta e da densidade hidrostática.

Os dados obtidos do ensaio de compressão para os diferentes biomateriais recuperados do processo de sinterização a temperatura de $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$, estão representados na tabela 1.

Os testes de Microdureza Vickers foram feitos em corpos de prova cilíndricos, sendo realizadas cinco medidas em cada corpo de prova, a média dos resultados obtidos estão representados na tabela 1.

Tabela 1. Porosidade Aberta, Microdureza Vickers, Força Máxima de Compressão e Tensão de Ruptura das composições hidroxiapatita, fosfato de cálcio- β e do bifásico 60/40.

Composição	Densidade hidrostática	P.A. %	Média HV (MPa)	Tensão Rup (MPa)
HA	1,96 $\pm$ 0,04	42,39 $\pm$ 1,67	744,3 $\pm$ 15,02	75,542 $\pm$ 12,63
TCP- β	2,33 $\pm$ 0,04	26,02 $\pm$ 0,82	329,49 $\pm$ 5,30	169,96 $\pm$ 15,81
HA/TCP- β =60/40	1,87 $\pm$ 0,03	43,8 $\pm$ 2,69	572,8 $\pm$ 13,31	76,277 $\pm$ 13,56

Constatou-se uma diminuição dos valores da densidade hidrostática e aumento da porosidade aberta. Os valores da microdureza e da tensão de ruptura, foram influenciados pelos valores da porosidade aberta e da densidade hidrostática dos biomateriais. Isso pode ser explicado pelo aumento da porosidade e diminuição da densidade hidrostática dos biomateriais, conforme pode ser observado na tabela 1.

Nos resultados das propriedades mecânicas evidenciaram maior valor da tensão de ruptura para a matriz de fosfato cálcio- β ($\sigma_R = 169,96\text{MPa}$), o que pode ser explicado pela aproximação do valor da densidade hidrostática da densidade teórica do biomaterial. A composição bifásica apresentou menor densidade hidrostática (1,87g/cm³), e maior porosidade (43,8%).

CONCLUSÃO

Através do método de síntese por via úmida pode-se obter os pós nanoestruturados de hidroxiapatita e fosfato de cálcio- β . O método de dispersão por moinho atritor é promissor em aplicações de dispersão das fases nanoparticuladas de hidroxiapatita e fosfato de cálcio- β .

Os estudos de caracterização morfológica mostraram em suas micrografias uma leve modificação da superfície das partículas recuperadas do moinho atritor.

A caracterização mineralógica obtido sobre o biomaterial bifásico mostrou em seu difratograma de Raios X, a fase hidroxiapatita e fosfato de cálcio- β .

Constatou-se menor valor da densidade hidrostática e maior valor da porosidade aberta para a composição bifásica. Com a adição da fase TCP- β na

matriz hidroxiapatita observou-se uma diminuição do valor da tensão de ruptura e do valor da microdureza Vickers.

REFERÊNCIAS

- (1) A. BEHNAMGHADER, N. BAGHERI, B. RAISSI, F. MOZTARZADEH. Phase development and sintering behaviour of biphasic HA-TCP calcium phosphate materials prepared from hydroxyapatite and bioactive glass. ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine*** V.19, p.197–201, 2008.
- (2) R. EMADI, S.I. ROOHANI ESFAHANI, F. TAVANGARIAN. A novel, low temperature method for the preparation of β -TCP/HAP biphasic nanostructured ceramic scaffold from natural cancellous bone. ***Materials Letters*** v. 64, p. 993–996, 2010.
- (3) HAILUO FU; MOHAMED N. RAHAMAN; DELBERT E. DAY; ROGER F. BROWN. Hollow hydroxyapatite microspheres as a device for controlled delivery of proteins, ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine***, V. 22, p.1-200, 2011.
- (4) NEZAHAT KIVRAK AND A. CUNEYT TAS. Synthesis of Calcium Hydroxyapatite–Tricalcium Phosphate (HA–TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior, ***American Ceramic Society***, v. 81, p. 2245–52, 1998.
- (5) CAMARGO, N. H.A., DE LIMA, S., GEMELLI, E., “Síntese e Caracterização de Pós Nanocompositos de Hidroxiapatita/TiO₂n Para Aplicações Na Reconstituição Óssea”, ***Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Gramado***, Rio Grande do Sul, Brasil, 17 – 20 Agosto 2010.
- (6) DE OLIVEIRA, D.M.P., DALMONICO, G.M.L., CAMARGO, N.H.A., GEMELLI, E. Síntese e Caracterização de Pós de Fosfato Tricálcio- β e de Hidroxiapatita: Elaboração de Bifásicos HA/TCP- β para Aplicações como Substituto Ósseo. ***54º Congresso Brasileiro de Cerâmica***, Foz do Iguaçu, 2010, p. 1-12.
- (7) GROOT K., Calcium phosphate coatings: alternatives to plasma spray. ***Bioceramics***, v.11, p. 41-43, 1998.
- (8) HENCH L. L. “Bioceramics”, ***Journal of American Ceramic Society***, v. 81, n. 7, p.1705-1728, 1998.
- (9) SOUZA, J. C. P. ***Estudo de caracterização de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio e nanocompósitos fosfato de cálcio/Al₂O₃- α sol-gel***

para aplicações biomédicas. 2009. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do estado de Santa Catarina. Joinville, SC, Brasil.

(10) SOARES, C., **Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Biomédicas.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do estado de Santa Catarina. Joinville, SC, Brasil, 2006.

(11) RAYNAUD S. E CHAMPION E. "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders" **Biomaterials** 23, 1065-1072, 2002.

(12) GILAPA, L. C. M., **Elaboração e Caracterização de um material biocerâmico à matriz de fosfato de cálcio produzido a partir de um pó ceramic reciclado,** Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do estado de Santa Catarina. Joinville, SC, Brasil, 2001.

(13) PENNING, E. C. M., AND GRELLER, W., "Precise non destructive determination of density of ceramic". **Journal Am. Cem.** Vol. 72 no 7, p. 1268 – 1270, 1989.

(14) CAMARGO, N. H. A., BELLINI, O. J., GEMELLI, E., TOMIYAMA, M. Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders for Biomedical Applications. **Revista Matéria**, vol. 12, nº 4, p. 574-582, 2007

(15) HENCH L. L. "Bioceramics", **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p.1705-1728, 1998.

(16) SANTOS, R. B. M. **Síntese e caracterização de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio e nanocompósitos hidroxiapatita/Ssilica-gel.** (Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UDESC/CCT.p. 91, 2009.

STUDY OF CHARACTERISTICS OF A TWO PHASE BIOMATERIAL HYDROXYAPATITE / β -TRICALCIUM PHOSPHATE 60/40 THE COMPOSITION IN VOLUME

G. M. L. Dalmônico; N.H.A. Camargo; E. Gemelli
Centro de Ciências Tecnológicas - CCT
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
Campus Universitário Prof. Avelino Marcante
Rua Paulo Malschitzki, s/numero - Bairro Zona Industrial Norte
Joinville-SC - Brasil
CEP 89219-710
gidalmonico@gmail.com

This work has developed on the preparation and characterization of the composition of biphasic hydroxyapatite / β -calcium phosphate = 60/40%. The mixture composition was performed using the mechanical fragmentation process in an attrition mill for 1 hour. The powder recovered from the biphasic attrition mill after drying, was subjected to compression, to obtain the specimens, the dimensions of 10mm height and 5mm in diameter. The specimens obtained from compaction were sintered at temperature of 1100 ° C/2h. The recovered material was subjected to sintering studies of characterization: compression, hardness and porosity. The results showed a breakdown voltage greater than 76.27 ± 13.56 , higher than the microhardness 572.80 ± 13.31 MPa and the porosity of around 40% by volume. The results of the composition biphasic hydroxyapatite / β -calcium phosphate are encouraging, since the biomaterial presented favorable conditions for biomedical applications in the reconstitution of the bone structure.

Keywords: Mixture, Biphasic, Biomaterial, Characterization, Properties.