

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA SÍNTESE DE CIMENTO DE α -FOSFATO TRICÁLCICO

Vieira, R.S¹; Thurmer, M.B¹; Coelho, W.T¹; Fernandes, J.M¹, Santos, L. A¹

1- Laboratório de Biomateriais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - Brasil.

Avenida Bento Gonçalves, 9500, Setor IV, Prédio 74, Sala 125, CEP 91501-970, Bairro Agronomia, Porto Alegre/RS; rafaelasv.eng@gmail.com

Os cimentos de fosfato de cálcio (CFCs) são substitutos ósseos de grande potencial de utilização na área médica e odontológica. Entretanto, uma das grandes dificuldades do uso deste tipo de cimento é a sua baixa resistência mecânica, devido à presença de fases indesejáveis, como a fase β -fosfato tricálcico. A etapa de obtenção deste composto é feita em alta temperatura por meio de reação de estado sólido. Com o objetivo de se obter cimentos de fosfato de cálcio mais resistentes, estudaram-se as condições de obtenção do α -TCP nas temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C com tempo de calcinação de 2h. As amostras foram analisadas quanto às fases cristalinas, densidade e porosidade aparente através do método de Arquimedes e resistência mecânica. Os resultados obtidos demonstram que os parâmetros de síntese estudados influenciam fortemente as fases obtidas e as propriedades mecânicas do cimento.

Palavra-chave: Fosfato tricálcico, cimento fosfato de cálcio, temperaturas de calcinação.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por biomateriais sintéticos que induzam uma recuperação do tecido substituído mais rápida e tenham taxas de degradação controladas faz com que o desenvolvimento de novos materiais focados na melhoria das propriedades biológicas passa a ser um fator chave no campo das biocerâmicas de fosfato de cálcio.

Este material biocompatível pode ser absorvido pelo organismo com o passar do tempo com a particularidade de seus produtos de degradação não causarem uma resposta negativa.

Os CFCs foram descobertos por Legeros⁽⁵⁾ e Brown e Chow⁽⁶⁾ no início dos anos 1980. Eles demonstraram a formação de hidroxiapatita à temperatura ambiente ou corporal por meio de uma reação de “pega”. Este foi um importante avanço no campo da investigação em biocerâmicas, uma vez que forneceu um material moldável e, portanto, poderia adaptar-se à cavidade óssea, apresentando uma boa fixação e um ótimo contato entre o tecido ósseo e o biomaterial, necessária para estimular o crescimento ósseo.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temperatura nas fases cristalinas durante a síntese do cimento de fosfato de cálcio e suas propriedades.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O Fosfato de Cálcio Dibásico (DYNE 10596, lote 230696) foi calcinado a temperatura de 550°C por 5 horas, obtendo-se o γ -Ca₂P₂O₇. A este produto obtido misturou-se o CaCO₃ (Quimex QX 258.0500 lote 29721), homogenizou-se essa mistura e sinterizou-se em temperaturas de 1300°, 1400° e 1500°C por um período de 2h, respectivamente, utilizando um forno a altas temperaturas (Maitec 4500W).

A avaliação da composição de fases foi realizada através de um difratômetro de raios X, marca PHILLIPS, modelo XPERT Phillips MPD.

Para um controle dos tamanhos de partículas utilizou-se o método de espalhamento de radiação laser em um granulômetro de marca comercial CILAS, modelo 1180. Como fluido optou-se pela utilização de álcool isopropílico (CH₃CHOHCH₃).

O procedimento para o cálculo da porosidade aparente e densidade aparente baseou-se na norma ASTM C20 – 00 (2010)⁽⁷⁾.

As pastas cimentícias obtidas foram conformadas em um molde segundo a norma ASTM F 451-95⁽⁸⁾. O molde utilizado foi de aço inoxidável contendo cavidades de 6mm +/- 0,1mm de diâmetro e 12mm +/- 0,1mm de altura para moldagem plástica dos corpos de prova. O molde foi lubrificado manualmente com uma fina camada de vaselina sólida para facilitar a desmoldagem dos corpos de prova para todas as formulações. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios ATS, modelo 1105C a uma velocidade de travessa de 0,5mm/min para o ensaio de resistência mecânica a compressão.

Para as análises microestruturais da superfície de fratura dos cimentos utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM 6060 e

modelo JSM 5800. As amostras analisadas sofreram a aplicação de uma camada fina de ouro via *sputtering*, nos dois equipamentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Síntese e Caracterização do α -Fosfato Tricálcico

O α -TCP obtido pelo método empregado na síntese, foi o avaliado em temperaturas de 1300°, 1400° e 1500°C, obtendo-se as fases β -TCP (JCPDS 09-0169) e α -TCP (JCPDS 09-0348), conforme Figura 1. Sua composição química é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e apresenta a fase β estável em baixas temperaturas, transformando em α a partir de 1125 °C. A transformação β -TCP em α -TCP é lenta e reversível, o que exige para a obtenção do α -TCP de alta pureza, a utilização de tempos de patamar elevados a temperaturas superiores a 1200°C, visando assegurar a máxima conversão, e resfriamento brusco para preservar a fase α -TCP à temperatura ambiente.⁽⁹⁾

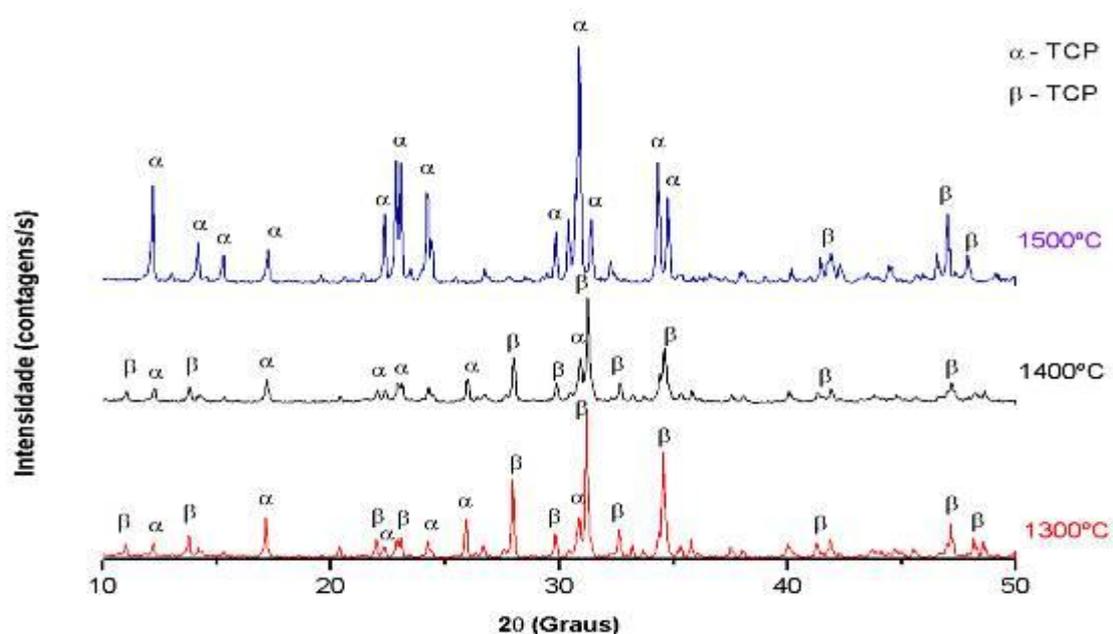


Figura 1: Difratograma de raios X das fases cristalinas presentes do α -TCP.

A literatura trata que quando há impurezas de Magnésio, este elemento inibe a formação de uma fase pura quase sempre formando uma mistura $\beta + \alpha$. A formação de β -TCP ocorre de acordo com a concentração de magnésio presente. Porém estudos mostram que quantidades acima de 115ppm já são suficientes para

atrapalhar a síntese do α -TCP puro.^(10,11,12,13) Neste artigo não foi medido o teor de magnésio presente no material sintetizado.

O polimorfo do fosfato tricálcico β -TCP apresenta propriedades muito semelhantes às calcificações encontradas em cálculos patológicos.⁽¹⁴⁾ Porém, este é facilmente hidrolisado a fosfato octacálcico ou a hidroxiapatita. Em ocasiões pode ser encontrado com substituições de íons magnésio nas posições dos íons cálcio o que provoca um aumento na temperatura de transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ para valores superiores a 1400°C. Assim, muitos pesquisadores vêm utilizando este elemento para melhorar as propriedades biológicas do β -TCP.⁽¹⁵⁾

Apesar do β -TCP e o α -TCP apresentarem exatamente a mesma composição química, eles diferem na estrutura cristalina e na solubilidade. Além do mais, a fase β é mais estável que a fase α , por tal motivo o α -TCP é mais reativo em sistemas aquosos, apresenta uma energia superficial específica maior e pode ser hidrolisado obtendo-se uma mistura de fosfatos de cálcio.⁽²⁷⁾

De acordo com o diagrama de fases, Figura 2, a transformação da fase β para α é reversível, porém lenta, e para a formação de α – TCP com alto grau de pureza é requerido tratamento térmico com elevado tempo e patamares longos de temperatura para que ocorra a total conversão para fase α e um resfriamento brusco, evitando assim a presença de β – TCP.⁽⁹⁾ As temperaturas de formação e transformação de fase já determinadas não são totalmente exatas e variam de acordo com as características dos processos e da quantidade de impurezas dos reagentes utilizados.^(25,26)

A análise granulométrica do CFC apresentou uma distribuição bimodal de tamanhos de partículas devido à presença de duas fases de diferente dureza: fase α e fase β sendo esta última fase a de menor dureza e conseqüentemente a de menores tamanhos de partícula.

Tabela 1: Distribuição e tamanho médio de partículas do cimento

| | 10% | 50% | 90% | Tamanho médio |
|--------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 1300°C | 1,09 μm | 7,24 μm | 13,92 μm | 7,38 μm |
| 1400°C | 1,16 μm | 8,73 μm | 16,18 μm | 8,80 μm |
| 1500°C | 1,34 μm | 7,93 μm | 18,78 μm | 9,17 μm |

Como resultado dessa análise obteve-se o maior tamanho médio a amostra na temperatura de 1500°C, provavelmente devido a presença da fase α pura, que apresenta maior dureza que a fase β .

Para o cimento de pega hidráulica, como obtivemos neste trabalho, a adição de quantidades crescentes de água ao cimento de fosfato de cálcio aumentou a sua porosidade. À medida que aumenta a fração líquida no cimento, a densidade diminui, assim como aumenta a fração de vazios dentro do corpo. Nas amostras obtidas em diferentes temperaturas de calcinação, não se teve variação na quantidade de líquido, usando para todas as amostras, a relação de 0,4 mL/g.

Pelos valores obtidos na Porosidade Aparente, Figura 3, observa-se que a amostra de 1500°C obteve o menor valor médio de porosidade, logo um aumento em sua resistência mecânica. Segundo Chow, 1991⁽²³⁾ os valores relativamente elevados de porosidade intrínseca que apresenta os cimentos, explicam sua baixa resistência. Embora um procedimento para reduzir a porosidade seja a diminuição da relação L/P empregada, a necessidade de obter uma pasta trabalhável assinala um limite nesta redução.

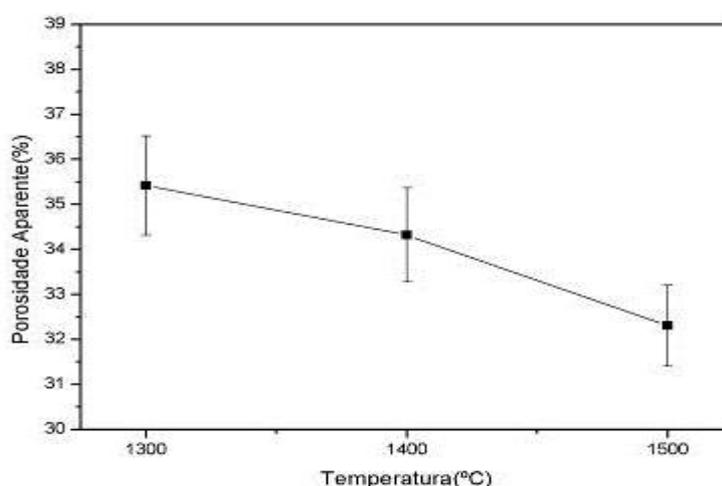


Figura 3: Influência da temperatura de calcinação do pó de cimento na Porosidade Aparente das amostras de cimento.

Em conseqüência da Porosidade Aparente, a Densidade Aparente da amostra calcinada a 1500°C obteve um resultado superior, comparando-as, evidenciando uma quantidade menor de poros nesta amostra, conforme mostra a Figura 4.

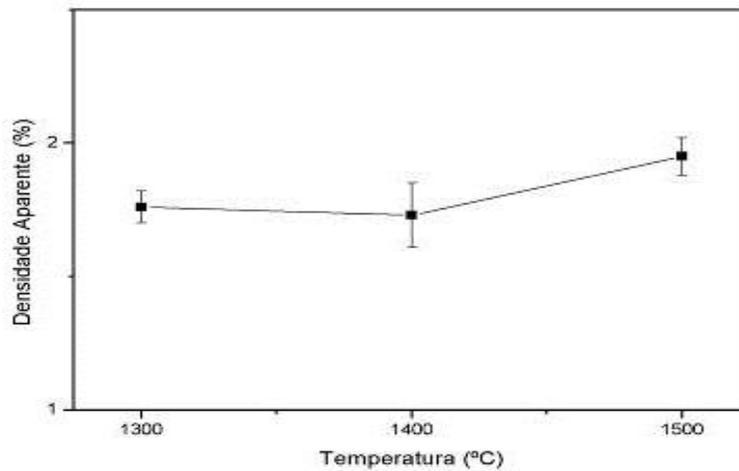


Figura 4: Influência da temperatura de calcinação do pó de cimento na Densidade Aparente das amostras de cimento.

Os valores de resistência à compressão são relativamente baixos, comparado com valores descritos na literatura^(19,28,29,30,31). A fase α presente em maior quantidade na amostra de 1500°C, contribuiu significativamente para melhorar a resistência mecânica deste cimento, conforme mostra a Figura 5. Segundo Driessens,1994⁽¹⁷⁾ relata que dentre os fosfatos de cálcio, os mais promissores em virtude da resistência mecânica são os baseados no fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, TTCP) e no α – TCP.

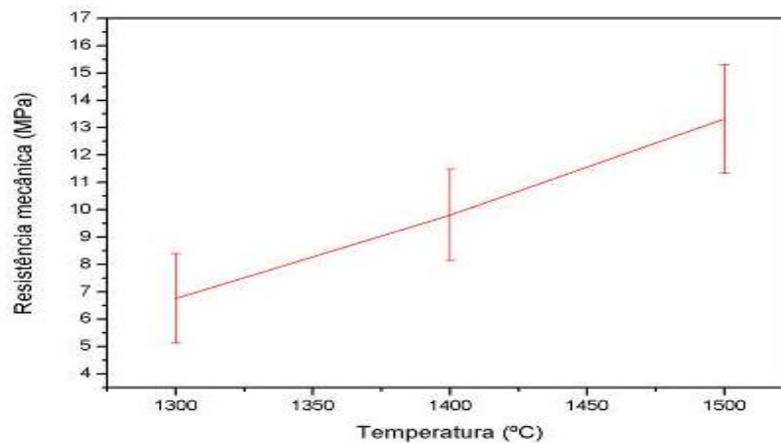


Figura 5: Influência da temperatura de calcinação dos pós de cimento na resistência mecânica á compressão

Na microscopia eletrônica de varredura observam-se amostras extremamente porosas, conforme Figura 6, visto que a porosidade é intrínseca neste cimento de fosfato de cálcio.

Através da fotomicrografia, Figura 7, percebe-se a formação de Hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA) de forma uniformemente distribuída em sua microestrutura e seu formato de agulhas, estrutura esta que se origina por precipitação após a cura do cimento, travando a estrutura, o que possibilita o aumento da resistência mecânica. Segundo Monma⁽²⁴⁾ dos diferentes fosfatos de cálcio existentes, o único composto de formar CDHA como produto de reação de pega é o α -TCP.

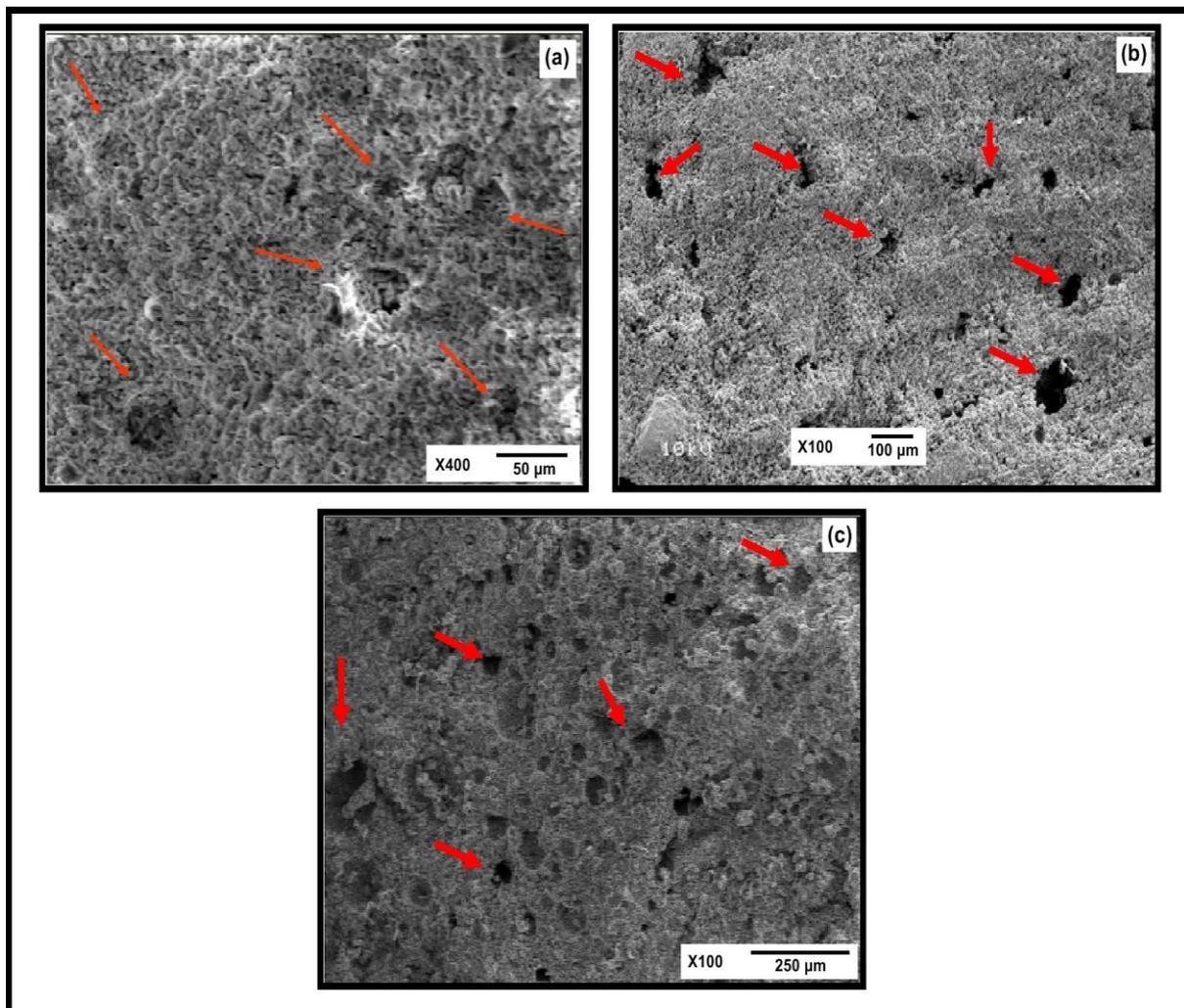


Figura 6: Fotomicrografia de MEV mostrando a estrutura Porosa do Fosfato Tricálcico calcinado em diferentes temperaturas. (a)1300°C, (b)1400°C e (c)1500°C.

A formação da CDHA é importante por ser um fosfato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), componente majoritário (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos. Por esta razão é considerada um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, favorecendo o crescimento ósseo através da formação de ligações químicas entre ela e a matriz óssea (osteocondutor), o que favorece a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas.

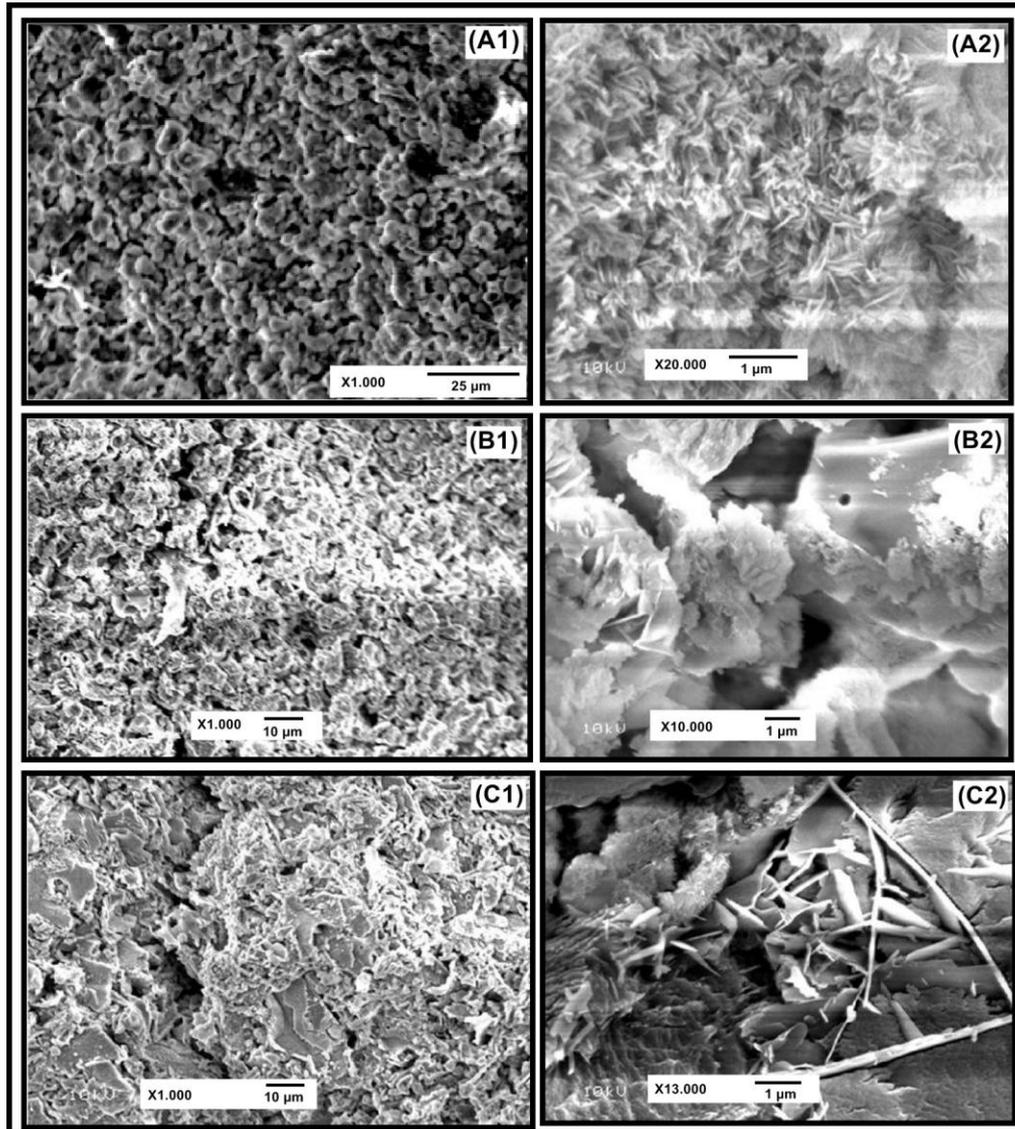


Figura 7: Fotomicrografia de MEV mostrando a CDHA e sua estrutura no Fosfato Tricálcico. (A1) e (A2) 1300°C; (B1) e (B2) 1400°C; (C1) e (C2) 1500°C.

CONCLUSÃO

Avaliou-se cimento α -Fosfato tricálcico calcinado em três diferentes temperaturas e observou-se que a temperatura de 1500°C, a mais alta avaliada, obteve a maior resistência mecânica à compressão, tendo como fase única detectada a fase α -TCP, possibilitando uma maior resistência neste cimento.

A porosidade aparente da amostra à 1500°C obteve um resultado inferior, evidenciando uma quantidade menor de poros, aumentando sua densidade aparente.

Em relação ao tamanho médio das partículas, não obtivemos valores muito discrepantes comparando-as, logo este fator não foi o relevante para a resistência mecânica ter sido mais alta na amostra de 1500°C.

REFERÊNCIAS

1. **Mirtchi, A.; Lemaitre, J.; Munting, E.** Calcium phosphate cements: study of the α -TCP – DCPD – CC cements. *Biomaterials*, v. 11, p. 83 – 88, 1990;
2. **Mirtchi, A.; Lemaitre, J.; Munting, E.** Microstructure and strength development in calcium phosphate biocements. *Advanced Materials and Processes*, v. 2, p. 797 – 802, 1990;
3. **Gruninger, S. E.; Siew, C.; Chow, L. C.; O'young A.; TS'AO, N. K.; Brown, W. E.** Evaluation of the biocompatibility of a new calcium-phosphate setting cement. *J. Dent. Res.*, v.63, p. 200, 1984;
4. **Pereira, M. M.; Vasconcelos, W. L.; Zavaglia, C. A. C.** Materiais Cerâmicos – Ciência e aplicação como biomateriais. Cap 3 Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Editora Cultura Médica, Rio de Janeiro, RJ – Novembro de 2005;
5. **Legeros R; Chohayeb A; Shulman A.** Apatitic Calcium Phosphates: possible dental restorative materials. *J Dent Res* 61:343, 1982;
6. **Brown WE; Chow LC.** A New Calcium Phosphate Setting Cement. *J Dent Res* 62, 672, 1983;
7. **ASTM C20-00** (*Standard test method for Apparent Porosity, Water absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*);
8. **ASTM F 451-95** (Standard specification for acrylic boné cement);
9. **Machado, J. L.M.** Desenvolvimento de Cimento Ósseo de Fosfato de Cálcio como Suporte para o Crescimento de Tecido. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM – UFRGS), Porto Alegre, 2007.
10. **Reid, J. W., et al.** The Influence of Trace Magnesium Content on the Phase Composition of Silicon-Stabilized Calcium Phosphate Powders. *Materials Letters*. 18, 2007, Vol. 61.
11. **Motisuke, M., Carrodegua, R. G. e Zavaglia, C. A. C.** Mg-free precursors for the synthesis of pure phase Si-doped α -Ca₃(PO₄)₂. *Key Engineering Materials*. 2008. 2008, Vols. 361-363.
12. **Enderle, R., et al.** Influence of Magnesium Doping on the Phase Transformation Temperature of β -TCP Ceramics Examined by Rietveld Refinement. *Biomaterials*. 2005, Vol. 26.

13. **Carrodeguas, R. G., et al.** New approach to the b --> a polymorphic transformation in magnesium-substituted tricalcium phosphates and its practical implications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, Vol. 91.
14. **LeGeros, R. Z.** *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*. Nova Iorque : Karger, 1991. 3-8055-5236-X.
15. **Sader, M. S., LeGeros, R. Z. e Soares, G. A.** Human Osteoblast Adhesion and Proliferation on Magnesium-substituted tricalcium phosphate. *V Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*. 2008.
16. **Chow, L. C.; Markovic, M.; Takagi, S; Cherng, M.** Injectable calcium phosphate cements: effects of cement liquid on the physical properties of the cement. *Innov Tech Med* 18, 1997;
17. **Driessens, F. C. M.; Boltong, M. G.; Bermudez, O.; Planell, J.** Effective formulations for the preparation of calcium phosphate bone cements. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 5, 164-170, 1994;
18. **Fernández, E.; Ginebra, M. P.; Bermúdez, O.; Boltong, M. G.; Driessens, F. C. M.; Planell, J. A.** Dimensional and thermal behaviour of calcium phosphate cements during setting compared to PMMA bone cements. *Journal of Materials Science Letters*, v.4-5, p. 503-508, 1995;
19. **Santos, L. A.** Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para Uso na Área Médico-Odontológica. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Comissão de pós-graduação em Engenharia Mecânica.
20. **Barreiro, O.; Volkmer, T.; Caldas, V.; Santos L. A.** Avaliação "In Vitro" de Cimento de Fosfato de Cálcio Obtido Via Reação de Combustão. 6º COLAOB (The 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials);
21. **Pereira, M. M.; Vasconcelos, W. L.; Zavaglia, C. A. C.** Materiais Cerâmicos – Ciência e aplicação como biomateriais. Cap 3 Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Editora Cultura Médica, Rio de Janeiro, RJ – Novembro de 2005.
22. **Driessens, F.C.M.; Planell, J. A.; Boltong, M. G.; Khairum, I.; Ginebra, M. P.** Osteotransductive bone cements. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, v. 212 (Part H), p.427-435, 1998.
23. **Chow, L. C.; Takagi, S.; Costantino, P. D.; Friedman, C. D.** Self-setting calcium phosphate cements. In: *Specialty cements with advanced properties*. Pennsylvania: Material Research Society, p. 3-24, 1991.
24. **Monma H.** The hydration of alpha-tricalcium phosphate. *Yogo-Kyokai-shi*, v.84, p.209 – 213, 1976.
25. **TenHuisen, K.S.; Brown, P. W.** Formation of calcium – deficient hydroxyapatite from alpha-tricalcium phosphate. *Biomaterials*, v. 19, 1998.
26. **Jinlong, N.; Zhenxi, Z.; Dazong, J.** Investigation of phase evolution during the thermochemical synthesis of tricalcium phosphate. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v.9 n.5, 2001.
27. **Dorozhkin, S. V.** Calcium Orthophosphate Cements and Concretes. *Materials*. V.2, 221-291, 2009.
28. **Alves, Hugo Leonardo Rocha; Santos, Luis Alberto dos; Bergmann, Carlos Perez,** Influência de aditivos na injetabilidade de cimento ósseo de fosfato tricálcico (2006). Dissertação de Mestrado.
29. **Fujishiro Y, Takahashi K, Sato T.** Preparation and compressive strength of alpha-tricalcium phosphate/gelatin gel composite cement. *J.Biomed Mater Res* 2001;54:525–30.
30. **A. Bigi, B. Bracci, S. Panzavolta,** Effect of added gelatin on the properties of calcium phosphate cement, *Biomaterials*, Volume 25, Issue 14, June 2004, Pages 2893-2899.
31. **Quanzu Yang, Tom Troczynski, Dean-Mo Liu,** Influence of apatite seeds on the synthesis of calcium phosphate cement, *Biomaterials*, Volume 23, Issue 13, July 2002, Pages 2751-2760.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF CALCINING CEMENT α -TRICALCIUM PHOSPHATE

The calcium phosphate cement (CFCs) bone substitutes are of great potential use in medical and dental. However, one of the great difficulties of using this type of cement is its low mechanical strength due to the presence of undesirable phases, such as beta-tricalcium phosphate. The step of obtaining this compound is done at high temperature by solid state reaction. With the aim of obtaining calcium phosphate cements more resistant, we studied the conditions for obtaining an alpha-TCP at temperatures of 1300, 1400 and 1500 ° C with time 2h calcination. The samples were analyzed for crystalline phases, density, porosity and mechanical strength. The results show that the synthesis parameters studied strongly influence the obtained phases and the mechanical properties of cement.

Key-words: Tricalcium phosphate, calcium phosphate cement, calcination temperature.