

Análise de Hidroxiapatita substituída com vidro sob diferentes rotas de sinterização

Andrey Mariano dos Santos¹, Iana Costa Carvalho¹, Ygor Pereira de Lima¹, Amal Elzubair^{1*}, Suzana Noronha Ferreira Ribeiro¹, André Luís de Vasconcelos Cardoso¹, Marcelo Henrique Prado da Silva¹

¹Instituto Militar de Engenharia.

Praça General Tibúrcio, 80 - Urca, Rio de Janeiro - RJ, 22290-270

*amal@ime.eb.br

RESUMO: A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio classificado como biomaterial utilizado em restaurações ósseas, dado que apresenta características similares à fase mineral do tecido ósseo. Em particular, as apatitas substitucionais vêm sendo pesquisadas a fim de se obter melhores parâmetros de suas sínteses e, consequentemente, de seu impacto na aplicação final. Tendo em vista a importância desses compostos como biomateriais, a presente pesquisa teve o objetivo de estudar compostos sinterizados de hidroxiapatita substituída, visando identificar as fases formadas, a morfologia da microestrutura e a retração do material após sinterização. HA e um compósito de HA e 4% de vidro a base de fosfato com cálcio e magnésio, produzidos a partir de precursores em soluções e depois sinterizadas em diferentes patamares de temperatura. Resultados foram obtidos quanto às fases presentes e sua morfologia para as diferentes condições de composição química e rota de sinterização aplicada a partir da análise de DRX, microscopia eletrônica de varredura. A densidade e a retração de diâmetro foram analisadas após a sinterização dos corpos verdes à 1350 °C. As amostras da HA apresentaram uma fase, maior densidade, maior retração e morfologia uniforme com poucos poros, comparada às amostras do compósito HA/vidro. A adição de vidro de magnésio resultou na transformação parcial da HA em fosfato tricálcico.

PALAVRAS-CHAVE: Biomaterial, Hidroxiapatita, Vidro, DRX, Microestrutura

1. Introdução

Cada vez mais interesse tem sido dedicado aos materiais de fosfato de cálcio por causa de uma composição química semelhante a do mineral ósseo. Assim, cerâmicas de fosfato de cálcio com propriedades biológicas superiores esperadas começaram a ser investigadas. Elas são chamadas de cerâmicas bioativas, uma família que inclui principalmente fosfato de cálcio, o chamado hidroxiapatita (HA), fosfato tricálcio (TCP) e fosfatos de cálcio bifásicos (BCP, a mistura de HA e TCP). Considera-se que a hidroxiapatita é o biomaterial mais utilizado em restaurações ósseas [1-3]. Dado que existem vários métodos de obtenção desse composto

ABSTRACT: Hydroxyapatite is a calcium phosphate that is classified as a biomaterial. It is used in bone restorations as it has characteristics similar to the mineral phase of bone tissue. Substitutional apatites have been especially researched to obtain better parameters for their syntheses and improve their impact on final applications. In view of the importance of these compounds as a biomaterial, this research aimed to study sintered substituted hydroxyapatite compounds to identify the formed phases, their microstructure, morphology, and shrinkage after sintering. HA and a composite of HA with 4% calcium phosphate and magnesium-based glass were produced from precursors in solutions and then sintered at different temperature. Results were obtained regarding the phases present and their morphology for the different conditions of chemical composition and sintering route by XRD analysis and scanning electron microscopy. Density and diameter shrinkage were analyzed after green body sintering at 1350 °C. The HA samples showed a hexagonal phase, greater density, greater shrinkage, and uniform morphology with fewer pores than the HA/glass composite samples. The addition of magnesium glass partially transformed HA into tricalcium phosphate.

KEYWORDS: Biomaterial, Hydroxyapatite, Glass, XRD, Microstructure.

na literatura, a síntese do pó de hidroxiapatita é de interesse comercial e científico, pois as condições de processamento têm influência direta na estrutura, morfologia e aplicação do composto final desejado [4].

Além disso, a hidroxiapatita pode atuar como revestimento de implantes ortopédicos em meio fisiológico. Nota-se também que é viável sua aplicação em implantes dentários, assim como reserva de cálcio e fósforo, considerando a facilidade de substituições de ânions e cátions, propiciando a liberação ou armazenamento de íons nos líquidos corporais [5]. A porosidade da hidroxiapatita é responsável pela capacidade de adsorção de moléculas, favorecendo a incorporação de fármacos condutores de drogas [3], pois HA tem facilidade de substituições de ânions e

cátions. Por conta disso, o crescimento ósseo ao redor do implante também é promovido [6].

O presente trabalho teve como finalidade processar HA em diferentes rotas, utilizando amostras de hidroxiapatita pura, bem como hidroxiapatita com um vidro à base de fosfato de cálcio e magnésio, com a identificar fases formadas e morfologia da microestrutura.

2. Materiais e Métodos

2.1 Síntese do Vidro

Para a produção do vidro foram preparadas soluções individuais dos precursores $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 99,99%, $CaCO_3$ 99,99%, H_3PO_4 85%, para que atendesse a proporção de 0,01 mol Mg: 0,03 mol, Ca: 0,06 mol, P.

Foram pesados 3,033 g de $CaCO_3$, 2,033 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em uma balança analítica Gehaka, modelo BK 300, e medidos 8,08 ml de H_3PO_4 em uma proveta, todos os reagentes medidos. Então foram diluídos em água destilada separadamente, totalizando 50 ml de solução para cada. As soluções foram então misturadas em um Becker de 500 ml com agitador magnético e com aquecedor 5L – HS19T.

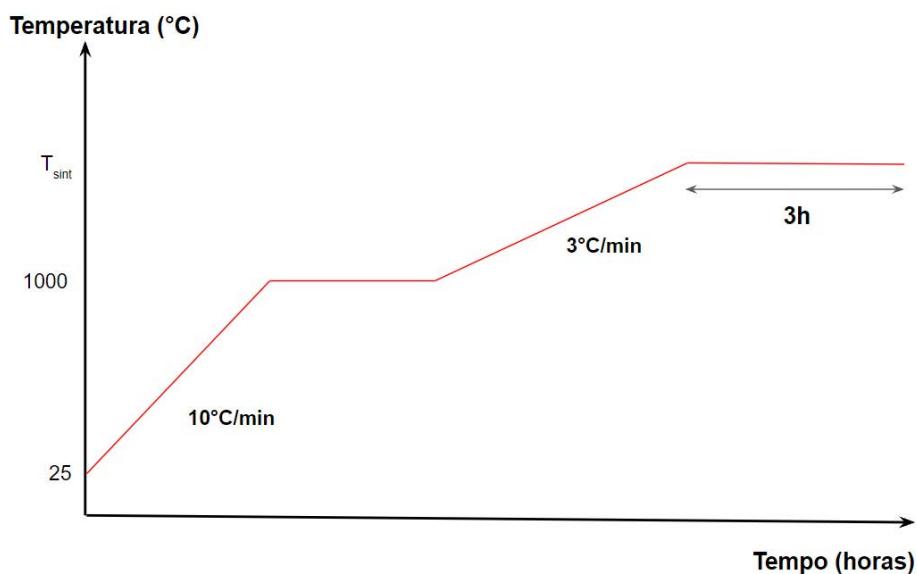
2.2 Sinterização das amostras

Foram preparadas quatro amostras, duas com hidroxiapatita pura (HA) e duas de compósito com 96% de hidroxiapatita e 4% de vidro de magnésio (compósito HA/vidro). Para isso, foram pesados 11,95 g de hidroxiapatita para as pastilhas puras, 11,87 g de hidroxiapatita e 0,49 g de vidro de fosfato com magnésio para as pastilhas do compósito. A hidroxiapatita utilizada foi previamente sintetizada no laboratório de cerâmica. Os pós do compósito foram moídos em um moinho de bolas horizontal MARCONI, modelo MA 500.

Produziram-se pastilhas de 2 g em uma matriz de diâmetro de 20 cm, prensadas inicialmente em uma prensa hidráulica manual com carga de 2 toneladas aplicadas durante 30 s, totalizando uma carga de 62,38 MPa. Posteriormente, as pastilhas foram sinterizadas no forno Jung, e as amostras foram sinterizadas em pares constituídos de uma pastilha de HA e uma do compósito HA/vidro, em duas temperaturas distintas: a 1100°C e 1350°C.

Na Figura 1, observa-se a rota da sinterização em que se aqueceu primeiro o forno a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Ao se estabilizar nessa temperatura, seguiu-se com o aquecimento até a temperatura de sinterização com taxa de aquecimento de 3°C/min, e então permaneceu-se nessa temperatura por 3 horas.

Figura 1 - Esquemática da rota de sinterização.



3. Caracterização das amostras

3.1 Propriedades Físicas

A contração linear, a densidade aparente e a porosidade das amostras foram medidas. A medição da contração linear foi realizada com auxílio de um paquímetro manual, dos diâmetros das amostras na condição de corpo verde e após a sinterização. A densidade e a porosidade foram calculadas pelo método de Arquimedes aplicado às amostras sinterizadas:

$$\text{Densidade aparente} = (M_{\text{seca}}) \cdot \rho_{\text{água}} / (M_{\text{úmida}} - M_{\text{imersa}}) \quad (1)$$

$$\text{Porosidade \%} = (M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}) \times 100 / (M_{\text{úmida}} - M_{\text{imersa}}) \quad (2)$$

Onde: M é a massa da amostra sinterizada, medida seca, imersa e úmida.

$\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água $\sim 1 \text{ g/cm}^3$.

3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das morfologias e microestrutura foram realizadas com o Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo QUANTA FEG 250 (MEV-FEG). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 10 a 15 kV de tensão de aceleração, tempo de varredura de 30 μs , aumentos de 1000 a 16.000 X. Além disso, a técnica foi aplicada com elétrons secundários.

3.3 Difração de Raios X

As análises de fases cristalográficas foram feitas por meio da difração de raios X (DRX) com difratômetro da Panalytical, modelo X 'Pert PRO MRD. Utilizou-se

fonte de cobalto ($\text{Co-K}_\alpha = 1,789010 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura de 2θ de 20° a 80° sob o passo de 0,029°.

4. Resultados e Discussão

4.1 Propriedades Físicas

Na Tabela 1, observa-se o teor da contração das amostras depois da sinterização. Não foi possível obter o valor da contração das amostras sinterizadas a 1100°C , pois elas fraturaram após o processo. Quando iniciada a densificação do HA e HA/vidro acima de 1000°C , os contornos de grãos se formam [7], o volume total dos poros diminui e as amostras contraem para atingir sua densidade aparente máxima. Então, a contração linear ocorre devido à compactação dos grãos que compõem o material cerâmico durante o processo de sinterização, aumentando a densidade do material e consequentemente diminuindo suas dimensões.

Vê-se que o percentual de contração para as amostras de HA pura foi muito maior do que a de HA/vidro, indicando que a presença do vidro promoveu uma queda para mais da metade de contração da amostra sinterizada.

As medidas de densidade (Tabela-1) revelaram que as amostras da HA pura sinterizadas a 1350°C têm densidade maior do que a do compósito HA/vidro sinterizado na mesma temperatura. Isso acarretou uma porosidade maior no compósito quando comparada com a da HA pura.

As amostras sinterizadas a 1100°C apresentaram densidade menor e porosidade maior do que as sinterizadas a 1350°C .

Tabela 1 - Contração linear, densidade e porosidade das amostras sinterizadas.

Amostra	Contração \pm DP (%)	Densidade \pm DP (g/cm^3)	Porosidade \pm DP (%)
HA (1350°C)	$19,10 \pm 0,34$	$2,7769 \pm 0,0291$	$2,96 \pm 0,48$
HA/Vidro (1350°C)	$8,8 \pm 0,94$	$2,5472 \pm 0,0034$	$9,47 \pm 1,42$
HA (1100°C)	-	2,434	15,56
HA/Vidro (1100°C)	-	1,7982	37,69

4.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 2 a 5, estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras sinterizadas. As Figura 2 e 3 apresentam as amostras HA e HA/vidro sinterizadas a 1100 °C. Nas Figuras 2a e 3a, é possível ver formação de trincas nas amostras, mas com intensidade

maior no compósito de HA/vidro. Observa-se nas Figuras 2b e 3b que houve um crescimento e coalizão dos grãos no processo, diminuindo, assim, a energia interfacial total dos contornos dos grãos. Pode-se notar que os grãos do compósito HA/vidro têm crescimento maior e conta com a presença significativa de poros.

Figura 2 - Microestrutura da amostra HA pura sinterizada à 1100°C.

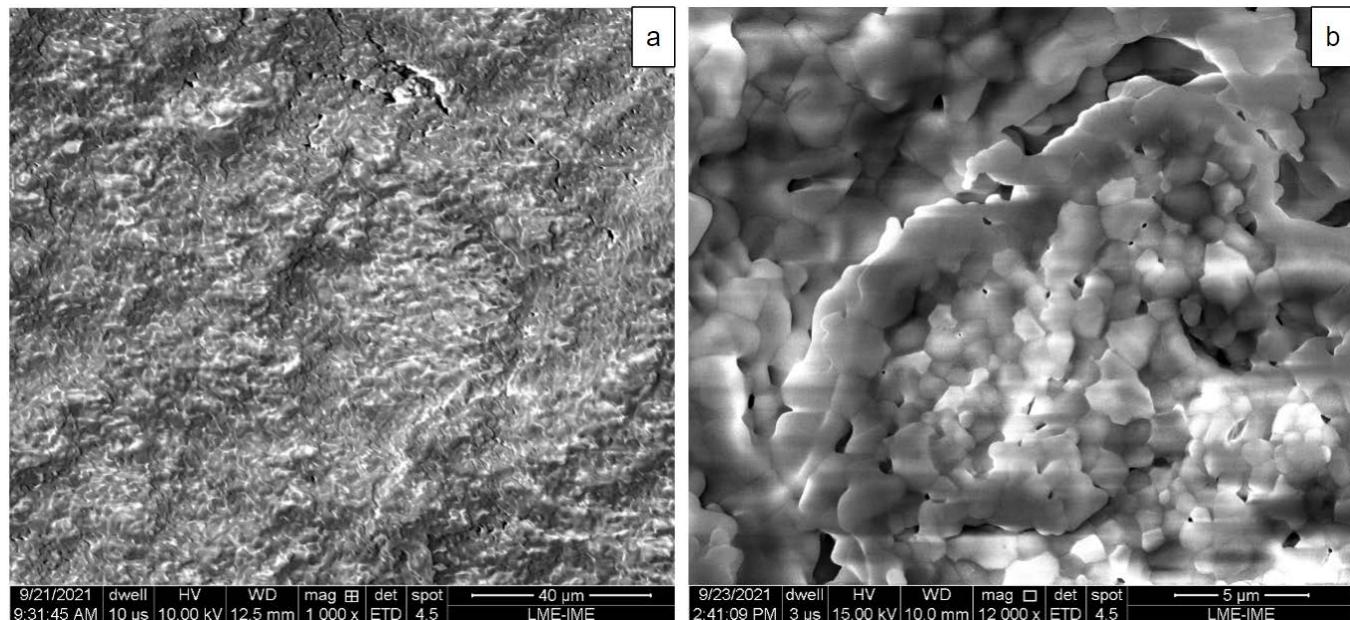
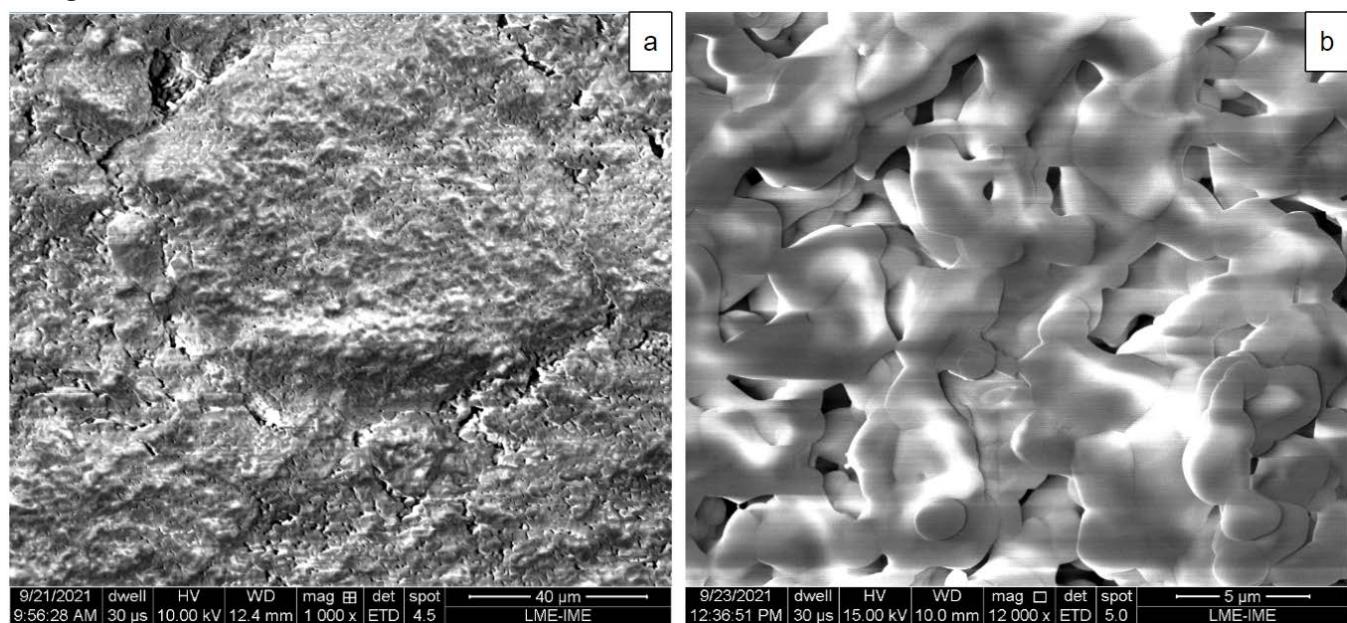


Figura 3 - Microestrutura da amostra HA/Vidro sinterizada à 1100°C.



No caso das amostras sinterizadas a 1350°C, observou-se nas Figuras 4a e 5a uma morfologia com aspecto de superfície menos rugosa do que nas amostras sinterizadas a 1100°C. Percebe-se também uma menor ocorrência de trincas e maior densificação. Existem ainda alguns poros e canais intergranulares, mais notáveis nas amostras HA/vidro (Figura 5a). A Figura 4a mostra que a sinterização de HA produziu cerâmica,

quase idealmente densa (densidade aparente $\sim 97\%$ como mostra a Tabela-1), sem crescimento significativo dos grãos. A microestrutura final nas Figuras 4a e 5a é constituída por grãos hexagonais. A Figura 4b apresentou regiões com poros fechados residuais. Uma estrutura interessante pode ser vista na Figura 5b, com aumento, há presença de poros ou cavidades circulares pequenas distribuídas na superfície dos grãos.

Figura 4 - Microestrutura da amostra HA pura sinterizada à 1350°C.

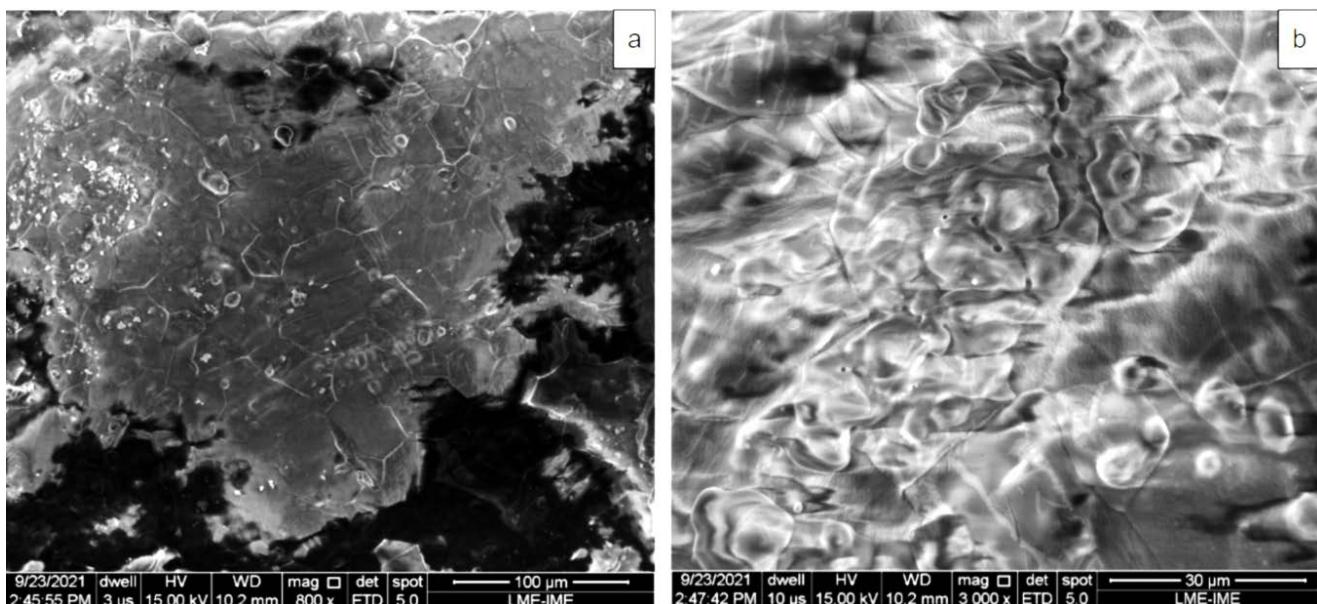
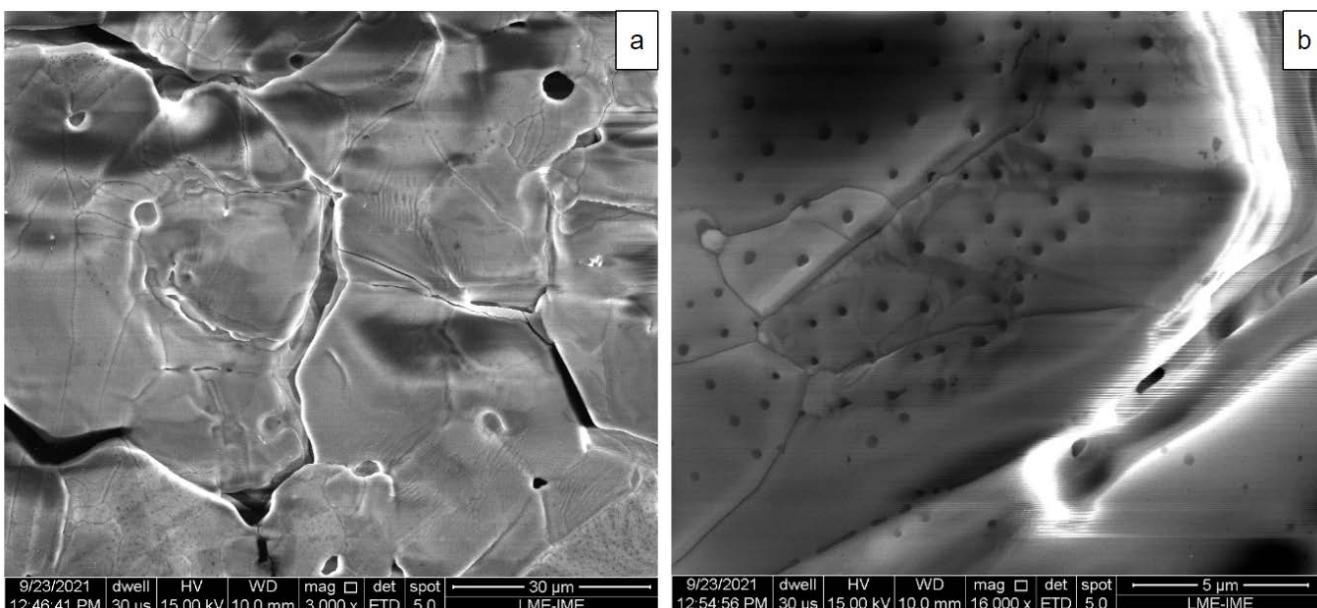


Figura 5 - Microestrutura da amostra HA/Vidro sinterizada à 1350 °C.

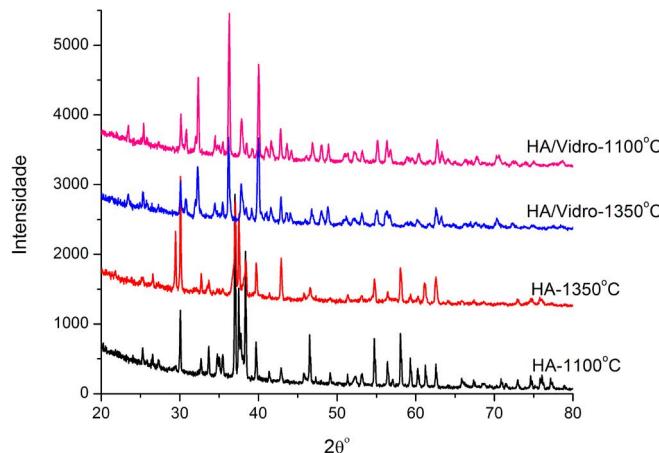


3.3 Difração de Raio-X

As medidas de Difração de Raio-X resultaram nas difratogramas da Figura 6. No caso da amostra de HA pura sinterizada a 1100 °C, foi identificada uma fase majoritária de hidroxiapatita e uma outra fase minoritária não identificada. Na amostra de HA pura sinterizada a 1350°C, observou-se a formação de uma fase cristalina única de hidroxiapatita (JCPDS 09-0432).

Nos dois casos, a fase de HA indexada tem simetria hexagonal e parâmetros de rede de $a = b = 9,4180$ Å e $c = 6,8840$ Å. Esse resultado é compatível com a microestrutura hexagonal da Figura 4a.

Figura 6 - Difratogramas da DRX das amostras sinterizadas à 1100°C e 1350°C.



Já as amostras de HA/vidro apresentaram mesma estrutura cristalina nas duas temperaturas de sinterização, um padrão diferente de HA pura, sendo mais bem indexados pela fase romboédrica (JCPDS 09-0169) do β -TCP, com parâmetros de rede de $a = b = 10,4290$ Å e $c = 37,3800$ Å. Isso indica que HA se transformou parcialmente em β -TCP (β -fosfato Tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Assim, a substituição do Ca^{2+} na rede cristalina da HA por Mg^{2+} favorece a decomposição térmica do HA em uma mistura bifásica de HA e TCP [8, 9]. O magnésio também estabilizou essa transformação em ambas temperaturas de sinterização.

Nota-se que o parâmetro de rede c das amostras com adição de vidro é muito maior do que para a fase

de HA pura. Tal diferença condiz com o resultado de contração linear, podendo ser a causa do efeito observado de maior retração das amostras de HA pura em relação a do compósito.

Conclusões

A partir das análises acima, as seguintes conclusões podem ser citadas:

- A produção da HA e do vidro a base de fosfato de cálcio e magnésio sob a utilização de precursores em meio líquido garantiu a homogeneidade dos compostos;
- A contração da área superficial após a sinterização indica a coalescência dos grãos do corpo verde, eliminação dos poros e consequentemente a densificação. As amostras de HA pura tiveram densidade aparente maior e menor porosidade de que o compósito HA/vidro na mesma temperatura, o que significa que a adição de vidro retarda a densificação da HA;
- Houve um crescimento, coalizão dos grãos e formação de contornos de grãos no processo de sinterização nas duas temperaturas. O compósito HA/vidro teve maior crescimento de grãos, presença de poros e canais intergranulares assimila trincas;
- A microestrutura das amostras de HA a 1350°C mostrou os grãos em formato hexagonal, o que foi confirmado pela DRX, com estrutura cristalina hexagonal. Enquanto o compósito HA/vidro teve estrutura cristalina romboédrica que indica que HA se transformou parcialmente em β -TCP devido à substituição parcial do cálcio por magnésio.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado inteiramente nas dependências do IME. Os autores gostariam de agradecer às agências de fomento, CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

Autoria e Colaborações

Todos os autores participaram de modo equivalente na elaboração do artigo.

Referências

- [1] Hench, L. L.; Polak, J. M. Third-generation biomedical materials. *Science*, [s. l.], v. 295, p. 1014– 1017, 2002.
- [2] Jarcho, M. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, [s. l.], v. 157, p. 259–78, 1981.
- [3] Groot, K de. *Bioceramics of calcium phosphate*. Boca Raton: CRC Press, 1983.
- [4] Viana, J. R. *et al.* Análise comparativa da síntese de hidroxiapatita via estado sólido. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0914>
- [5] Sygnatowicz, M.; Keyshar, K.; Tiwari, A. Antimicrobial Properties of Silver-doped Hydroxyapatite nano-powders and Thin Films. *Biological Biomedical Materials*, [s. l.], v. 62, p. 65-70, 2010.
- [6] Santos, M. V. B.; Osajima, J. A.; Silva-Filho, E. C. Hidroxiapatita: suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobianas. *Cerâmica*, [s. l.], v. 62, p. 256-265, 2016.
- [7] Rootare, H. M.; Craig, R. G. Characterization of hydroxyapatite powders and compacts at room temperature and after sintering at 1200°C. *Journal of Oral Rehabilitation*, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 293–307, 1978.
- [8] Cacciotti, I.; Bianco, A.; Lombardi, M.; Montanaro, L. Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, [s. l.], v. 29, n.14, p. 2969–2978, 2009.
- [9] Gibson, I.R.; Bonfield, W. Preparation and characterization of magnesium/carbonate co-substituted hydroxyapatites. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 685–93, 2002.