

ASPECTOS MICROESTRUTURAIS DA HIDROXIAPATITA UTILIZADA EM BIOMATERIAIS

Magali de Campos Valente e Ana Helena A. Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Departamento de Engenharia e Ciência do Materiais

Travessa R, 400, Cidade Universitária, São Paulo, SP

CEP 05508-900, fax 816-9370

RESUMO

A caracterização microestrutural de hidroxiapatita (HAp) permite obter informações sobre a morfologia e distribuição do tamanho de partículas e estabilidade das fases cristalinas nas condições de estudo e na temperatura de calcinação (1000°C). Neste trabalho, a caracterização foi feita em HAp obtida por processos químicos diferentes (precipitação aquosa e sol-gel), visando posterior utilização desse material como revestimento de materiais metálicos à base de titânio, pela técnica de aspersão térmica ou "dip-coating". Esse revestimento é a condição ideal para que ocorra a ligação bioativa em implantes de natureza ortopédica. A microestrutura das amostras sintetizadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, sedigrafia e difratometria de raios X.

DESCRIPTORIOS: hidroxiapatita, microestrutura, processos químicos.

ABSTRACT

The hydroxyapatite (HAp) microstructure characterization allows the determination of the morphology, particle size distribution and stability of crystalline phases obtained after firing the material at 1000°C. In the present work the microstructure characterization was performed for HAp prepared by two different chemical processes: wet-chemical and sol-gel method. This material is intended to be used as coating on titanium parts through plasma-spray technique or dip-coating process. The HAp coating is considered to be the best way to get a bioactive bonding in orthopedic implants. The microstructures of these specimens were analyzed by scanning electron microscopy, particle size distribution techniques and X-ray diffractometry.

KEY WORDS: hydroxyapatite, microstructure, wet-chemical.

INTRODUÇÃO

Os implantes cirúrgicos para reparar ou substituir partes do esqueleto (ossos, dentes, juntas) podem ser produzidos a partir de um certo número de materiais, entre os quais as biocerâmicas assumem um papel importante. Entre as biocerâmicas, a hidroxiapatita (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, principal constituinte mineral do osso natural, pode também ser produzida sinteticamente em laboratório. Esta forma mineral artificial tem sido usada em muitas áreas devido a sua capacidade de formar ligações químicas com o tecido ósseo vivo adjacente ao implante, por um processo natural. Estas ligações auxiliam no processo de união e fixação da prótese, conferindo a HAp, entre as biocerâmicas, grandes atrativos para aplicações cirúrgicas. Entretanto, as aplicações clínicas para fins ortopédicos são limitadas devido a baixa resistência mecânica que este material apresenta, especialmente sob tensão. Uma das formas

encontradas para superar esta deficiência mecânica é a aplicação de finas camadas de HAp sobre os implantes metálicos^(2,3,7)

As ligas à base de titânio são bastante adequadas por combinarem propriedades mecânicas com resistência à corrosão e corrosão/fadiga, além de apresentarem densidade e peso específico próximos ao do osso⁽²⁾.

Para se obter revestimentos com cristalinidade e o fosfato de cálcio desejado, evitando-se a decomposição parcial ou total da HAp em α e β -TCP (tricalciofosfato) ou ao TTCP (tetracalciofosfato) deve-se determinar as condições que garantam a estabilidade desse material em tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 800°C.

O fator temperatura torna-se crítico quando a HAp é submetida a técnica de aspersão térmica, já que a faixa de trabalho varia de 2000 a 3000 °C e, nestas condições, a estabilidade termodinâmica do fosfato de cálcio gera pontos importantes a serem determinados,

como a relação ótima entre a forma, a distribuição e o tamanho das partículas. Idealmente para tornar os revestimentos densos e adesivos é necessário que ocorra na partícula uma fina camada superficial no estado plástico ou pré-fundido de forma a evitar a decomposição de fase da HAp^(1,6).

Neste trabalho é analisada a microestrutura dos pós obtidos por diferentes processos químicos, as fases cristalinas presentes, a distribuição do tamanho de partícula e a densidade das amostras de hidroxiapatita compactadas e sinterizadas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção de HAp foram realizados quatro experimentos diferentes designados de A, B, C e D. As concentrações foram determinadas para se obter uma relação molar teórica de 1,67 entre Ca/P.

Nos experimentos A e B são utilizados processos de precipitação em meio aquoso. O método de preparação da HAp no experimento A é uma adaptação do método de Moreno, Gregory e Brown⁽⁸⁾. Este método consiste em se adicionar simultaneamente duas soluções, uma de hidrogenosulfato de amônio e outra de nitrato de cálcio, o pH foi ajustado com solução de hidróxido de amônia. A HAp obtida em B baseia-se no método de Rathje, Hayek e Newesely, que consiste basicamente na adição de ácido fosfórico sobre uma suspensão de hidróxido de cálcio em água^(7,9).

Os experimentos C e D forneceram HAp por processo sol-gel baseado nos trabalhos de Deptula e cooperadores^(4,5).

Após a etapa de filtração e lavagem o material obtido foi seco em estufa, sendo que, os produtos provenientes de processos aquosos (A e B) foram calcinados a 1000°C por 3 horas enquanto os produtos obtidos por processo sol-gel foram calcinados à temperatura de 1000°C por 24 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X (DRX)

As amostras de HAp, na forma de pó, foram analisadas por DRX após calcinação.

O pó obtido no experimento A apresentou como fase principal a hidroxiapatita e em menor quantidade o β-TCP. A análise do material obtido em B não detectou a presença de outra fase além da hidroxiapatita. Os resultados são apresentados na Figura 1.

O material obtido em C apresentou como fase principal a HAp e como fase secundária o β-TCP. A HAp no experimento D não aparece como fase principal e sim uma mistura entre o β-TCP e o TTCP, sendo que a identificação das fases cristalinas torna-se dificultosa visto que há sobreposição dos principais picos. Estes resultados são apresentados na Figura 2.

Distribuição de tamanho de partículas

As curvas de distribuição de tamanhos de partículas não apresentaram comportamentos semelhantes. Em A a curva é quase monomodal, em B trimodal, em C bimodal larga e D bimodal estreita. Os dados são apresentados na Figura 3 e os tamanhos médios na Tabela 1.

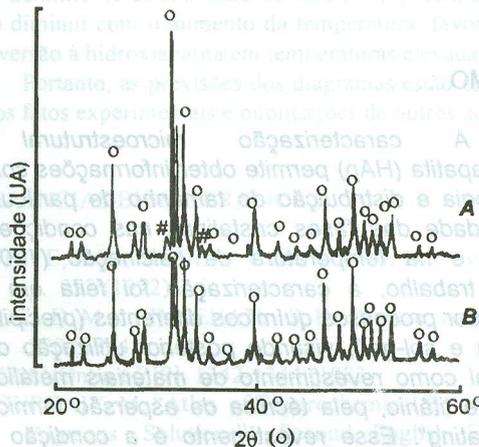


FIGURA 1- Análise de difração de raios X das amostras A e B calcinadas a 1000°C por 3 horas.

(o) HAp (#) β-TCP.

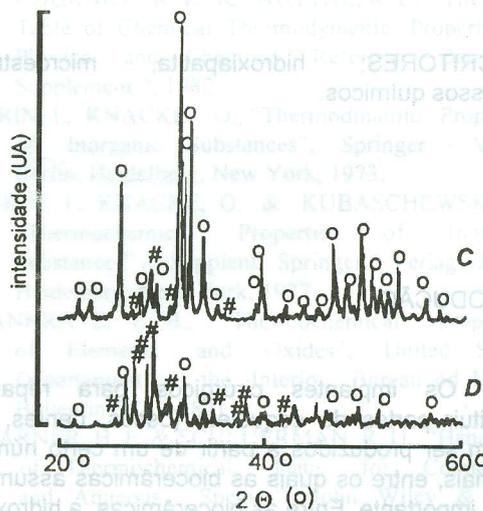


FIGURA 2- Análise de difração de raios X das amostras C e D calcinadas a 1000 °C por 24 horas.

(o) HAp (#) β-TCP e TTCP

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras calcinadas são apresentadas na Figura 4. Pela análise do pó obtido em A observa-se partículas da ordem de 10 μm com geometria arredondada formada pela junção de pequenos cristais na forma de agulhas. A micrografia do pó B revela a presença de fragmentos angulares e heterogêneos quanto a forma e tamanho, bastante

variado. As micrografias dos pós obtidos em C e D são semelhantes, apresentando partículas de pó de formas irregulares com tamanhos inferiores as amostras A e B.

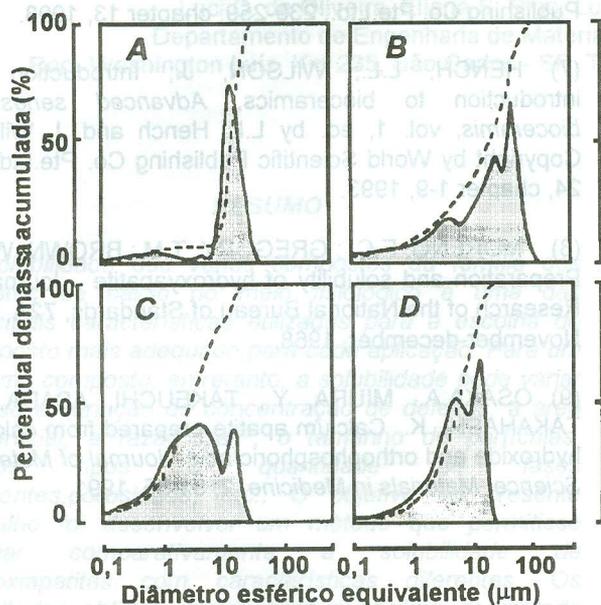


FIGURA 3- Curvas de distribuição dos tamanhos de partículas dos pós calcinados obtidos nos experimentos A, B, C e D.

TABELA-1. Tamanho médio dos pós calcinados e densidade das pastilhas de HAp sinterizadas a 1250°C/3h.

Experimento	ϕ_m (μm)	ρ_1 (g/cm^3)	ρ_2 (g/cm^3)	ρ_3 (g/cm^3)
A	15,3	2,2	3,0	3,0
B	23,2	2,2	2,7	3,0
C	3,0	2,0	2,1	-
D	5,8	2,0	2,3	-

ϕ_m = distribuição do tamanho médio de partículas
 ρ_1 = densidade a verde das pastilhas
 ρ_2 = densidade geométrica das pastilhas sinterizadas
 ρ_3 = densidade hidrostática das pastilhas sinterizadas

Densidade geométrica e hidrostática

O material obtido a partir dos diferentes métodos foi sinterizado na temperatura de 1250°C por 3 horas com objetivo de se verificar o comportamento das fases cristalinas diante de tratamentos térmicos e a densificação. As amostras foram prensadas uniaxialmente (20 MPa) e isostaticamente (200 MPa). As pastilhas provenientes dos experimentos A, B e D não apresentaram trincas após a sinterização. Os dados obtidos referentes a densidade geométrica e hidrostática são apresentados na Tabela 1.

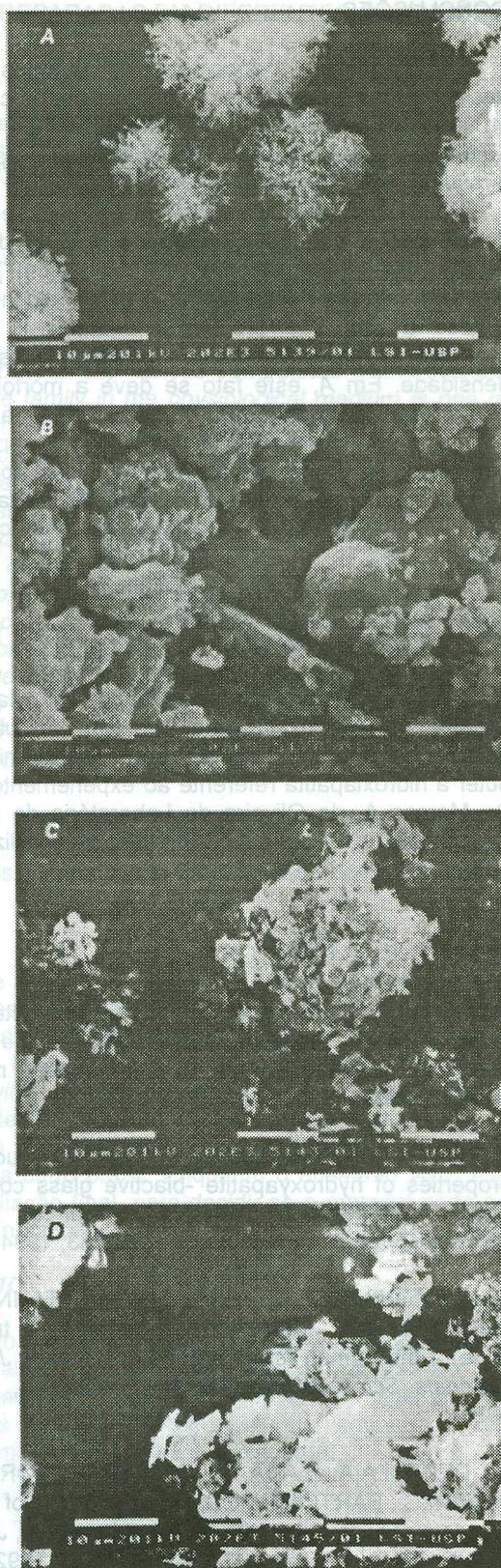


FIGURA 4- Micrografias das amostras na forma de pós calcinados obtidos nos experimentos A, B, C e D.

CONCLUSÕES

Em relação a decomposição de fases da HAP, nas condições de estudo e de temperatura de calcinação (1000°C/3h) os pós A e B apresentaram os melhores resultados. Sendo que o pó proveniente de B apresentou o resultado desejado.

Os pós que apresentaram os melhores valores de densidade quando comparados aos da densidade teórica da hidroxiapatita (3,156 g.cm⁻³) foram provenientes dos experimentos A e B, indicando que a síntese a partir de processos aquosos é uma via promissora para a produção de sinterizados de alta densidade. Em A, este fato se deve a morfologia das partículas arredondadas associadas a curva praticamente monomodal de distribuição do tamanho de partículas. Já em B embora as partículas apresentem formas angulares a curva de distribuição de tamanho é trimodal auxiliando na formação de compactos mais densos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao pesquisador Dr. Marcelo M. Seckler por oferecer condições de se utilizar as instalações do IPT (Departamento de Química) para obter a hidroxiapatita referente ao experimento A, e ao Sr. Marcos A. de Oliveira do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP (LSI-EPUSP) pela utilização do MEV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BERNDT, C. C.; GROSS, K. A.; Characteristics of hydroxylapatite biocoatings *Proceedings of the National Thermal Spray Conference*, Orlando Florida, may/june, 465-470, 1992.
- (2) CHERN LIN, J.H.; LIU, M.L.; JU, C.P. Structure and properties of hydroxyapatite -biactive glass composites plasma sprayed on Ti6Al4V, *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, **5**, 279-283, 1994.
- (3) DELIGIANNI,D.D.; MISSIRLIS,Y.F.; TANNER,K.E.; BONFIELD, W.; Mechanical behaviour of trabecular bone of the human femoral head in females, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2**, 168-175, 1991.
- (4) DEPTULA,A.; LADA,W.; OLCZAK,T.; BORELLO,A.; ALVANI,C.; BARTOMOMEIO, A.; Preparation of spherical powders of hydroxylapatite by sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147&148**, 537-541, 1992.
- (5) GUGLIELMI,M.; CARTURAN,G.;Precursors for sol-gel preparations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 16-30, 1988.
- (6) HENCH,L.L.; ANDERSSON,Ö.; Bioactive glass coatings *Advanced series in bioceramis*, vol. 1, ed. by L.L. Hench and J. Wilson, Copyright by World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd., 239-259, chapter 13, 1993.
- (7) HENCH, L.L.; WILSON, J.; Introduction An introduction to bioceramics, *Advanced series in bioceramis*, vol. 1, ed. by L.L. Hench and J. Wilson, Copyright by World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd., 1-24, chapter 1-9, 1993.
- (8) MORENO, E.C. ; GREGORY, T.M.; BROWN, W.E.; Preparation and solubility of hydroxyapatite , *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **72A**, nº6, November-december, 1968.
- (9) OSAKA,A. MIURA, Y., TAKEUCHI, ASADA, M. TAKAHASHI, K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2**, 51-55, 1991.

FIGURA 3 - Curvas de distribuição de tamanhos de partículas das pós calcinadas obtidas nos experimentos A, B, C e D.

TABELA 1 - Tamanho médio das partículas e densidade das pastilhas de HAP sinterizadas a 1250°C/3h.

Experimento	d _m (µm)	ρ _p (g/cm ³)	ρ _t (g/cm ³)
A	12,3	2,8	3,0
B	22,2	2,7	3,0
C	2,0	2,3	-
D	8,8	2,0	2,3

ρ_p = densidade geométrica das pastilhas sinterizadas
 ρ_t = densidade teórica da hidroxiapatita
 d_m = distribuição de tamanho médio de partículas

Material obtido a partir dos diferentes métodos de síntese e sinterizado a 1250°C por 3 horas com objetivo de se verificar o comportamento das fases cristalinas diante de tratamentos térmicos e mecânicos. As amostras foram prensadas (200 MPa) e isotropicamente (200 MPa). As pastilhas provenientes dos experimentos A, B e D não apresentaram fissuras após a sinterização. Os dados obtidos referentes a densidade geométrica e hidrostática são apresentados na Tabela 1.