

## **Estudo de variáveis na obtenção da hidroxiapatita pelo método da emulsão.**

Alessandro Sapienza, Magali de Campos Valente e Ana Helena A. Bressiani  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP  
Travessa R, nº400 – Cidade Universitária, CEP 05422-970, CP 11049 – Pinheiros,  
São Paulo – SP, Brasil  
e-mail: mvalente@net.ipen.br  
abressia@net.ipen.br

### RESUMO

A hidroxiapatita (HAp) sintética, de composição semelhante ao tecido ósseo, tem sido bastante utilizada como biomaterial na área médica e odontológica. Neste trabalho, a HAp foi obtida pelo método da emulsão, que utiliza como reagentes o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . O período de envelhecimento foi variado para permitir o estudo do seu efeito nas características físicas e químicas das amostras. O material na forma de pó calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise superficial específica e distribuição do tamanho de partículas. Em todas as condições testadas foi obtida a HAp como fase principal.

### ABSTRACT

The synthetic hydroxyapatite (HAp), due to its similar composition to bone tissue, has been quite used as biomaterial in the medical and odontological area. In this work, the HAp was obtained by the emulsion method using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as reagents. The aging period was varied to study its effect on the physical and chemical characteristics of HAp. The powder calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 1 hour was characterized by the X-ray diffraction technique, specific surface area, scanning electronic microscopy and particle size distribution. The HAp was detected as the main phase in all conditions.

## INTRODUÇÃO

A área médica e odontológica têm grande interesse na pesquisa de materiais de alta tecnologia que possam ser utilizados na reposição de partes do corpo humano em substituição a ossos e dentes ou em próteses e implantes, que restauram parcial ou totalmente as funções originais do corpo. Entre esses materiais as cerâmicas assumem um papel importante, apresentando-se em dois grupos de cerâmicas especiais, as bioinertes e as bioativas <sup>[1,2]</sup>.

As cerâmicas bioativas podem ser reabsorvíveis ou de superfície ativa. As reabsorvíveis são utilizadas pelo tecido receptor como matéria-prima para a síntese de um novo tecido ósseo, portanto possuem tempo limitado de atuação. As de superfície ativa desenvolvem ligações químicas com o tecido ósseo vivo por um processo natural. Estas ligações auxiliam no processo de fixação da prótese, além de reduzir o problema de rejeição, tornando estes materiais ideais para implantes de longa duração. A hidroxiapatita (HAp)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sintética faz parte deste grupo de materiais <sup>[2,3]</sup>.

Estas características fazem com que a HAp desperte grande interesse científico, porém a família do fosfato de cálcio é constituída por um grande número de compostos que reagem de diferentes formas quando expostos ao meio fisiológico. A presença de outras fases, como  $\alpha$  e  $\beta$ -TCP (tricalciofosfato) e TTCP (tetracalciofosfato), junto da HAp, modificam as propriedades do produto final. Estas fases surgem da decomposição da HAp e não são desejáveis <sup>[4-8]</sup>.

O método da emulsão <sup>[8]</sup>, consiste basicamente na adição devidamente controlada de uma solução de ácido fosfórico sobre uma suspensão aquosa de hidróxido de cálcio mantida sob agitação constante. Foram utilizadas soluções diluídas a fim de se obter uma reação mais homogênea <sup>[5]</sup>, entretanto, os mecanismos das reações envolvidas são complexos e necessitam de estudos mais detalhados. O objetivo deste trabalho é o estudo dos efeitos do envelhecimento nas propriedades finais de pós de HAp obtidos pelo referido método.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi preparada solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentração 0,1M, mantida sob agitação intensa e constante. A ela adicionou-se ácido ortofosfórico 0,3M a uma razão constante de 11,5mL/min. Ao término desta adição, a agitação foi cessada e teve início

o período de envelhecimento, realizado à temperatura ambiente. O período de envelhecimento foi variado em 0 ; 1 ; 5 ; 10 e 20 dias, e as amostras foram nomeadas como: ASD-0, ASD-1, ASD-5, ASD-10 e ASD-20, respectivamente. O produto do envelhecimento foi filtrado e lavado. O material obtido foi seco em estufa a 40°C por 48h e após ser desaglomerado em almofariz foi calcinado a 1000°C por 1 hora.

A caracterização das amostras foi realizada utilizando-se os pós calcinados, como descrito abaixo.

A análise microestrutural foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se verificar o grau de uniformidade e a morfologia dos aglomerados e partículas.

Com o objetivo de determinar as fases cristalinas presentes utilizou-se a técnica de difratometria de raios X com tubo de cobre.

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada nas amostras ASD-0, ASD-10 e ASD-20 através do analisador de tamanho de partícula modelo Cilas-1064. Utilizou-se água destilada como agente dispersante.

A área superficial específica foi obtida pelo método B.E.T..

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difratometria de raios X:

Em todas as amostras foi detectada a presença de HAp como principal fase, e em menor quantidade CaO.

A amostra ASD0 apresenta traços do  $\beta$ -TCP.

Os difratogramas obtidos são apresentados na figura-1.

### Microscopia eletrônica de varredura:

Nas micrografias obtidas a partir de elétrons secundários observa-se que as partículas estão bastante aglomeradas, havendo uma grande variação no tamanho destes aglomerados.

A partir da micrografia com maior aumento, figura-2 F (refere-se a amostra com tempo de envelhecimento de 0 dia), pode-se estimar o tamanho das partículas em  $\approx 0,2 \mu\text{m}$ . As outras amostras também apresentam diâmetro de partícula muito pequeno e para serem feitas as medidas é necessário que se obtenha pós menos aglomerados.

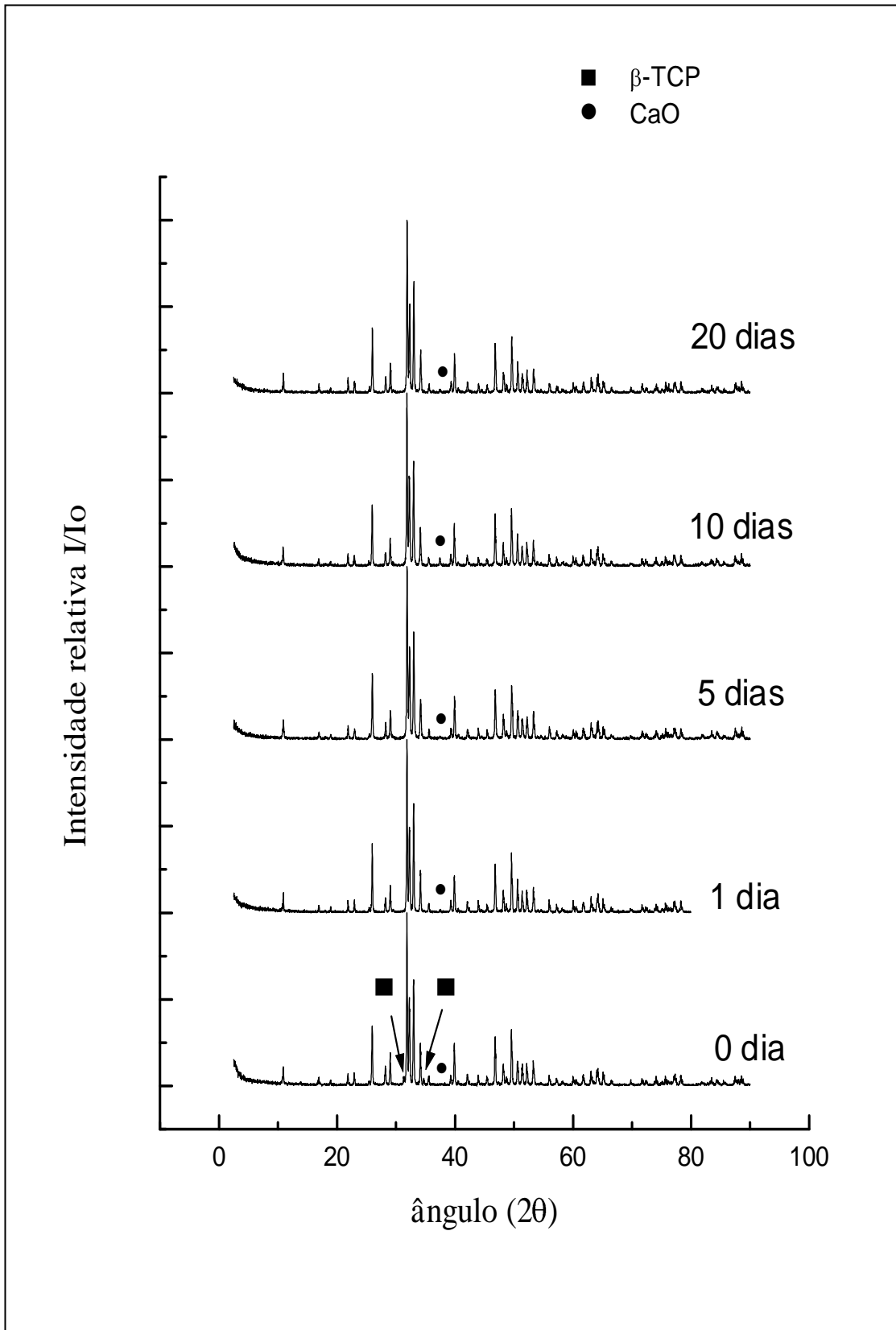


Figura-1 : Difratoogramas de raios X das amostras de HAp após diversos tempos de envelhecimento (0, 1, 5, 10 e 20 dias). Todos os picos não indicados, são relativos à fase de HAp.

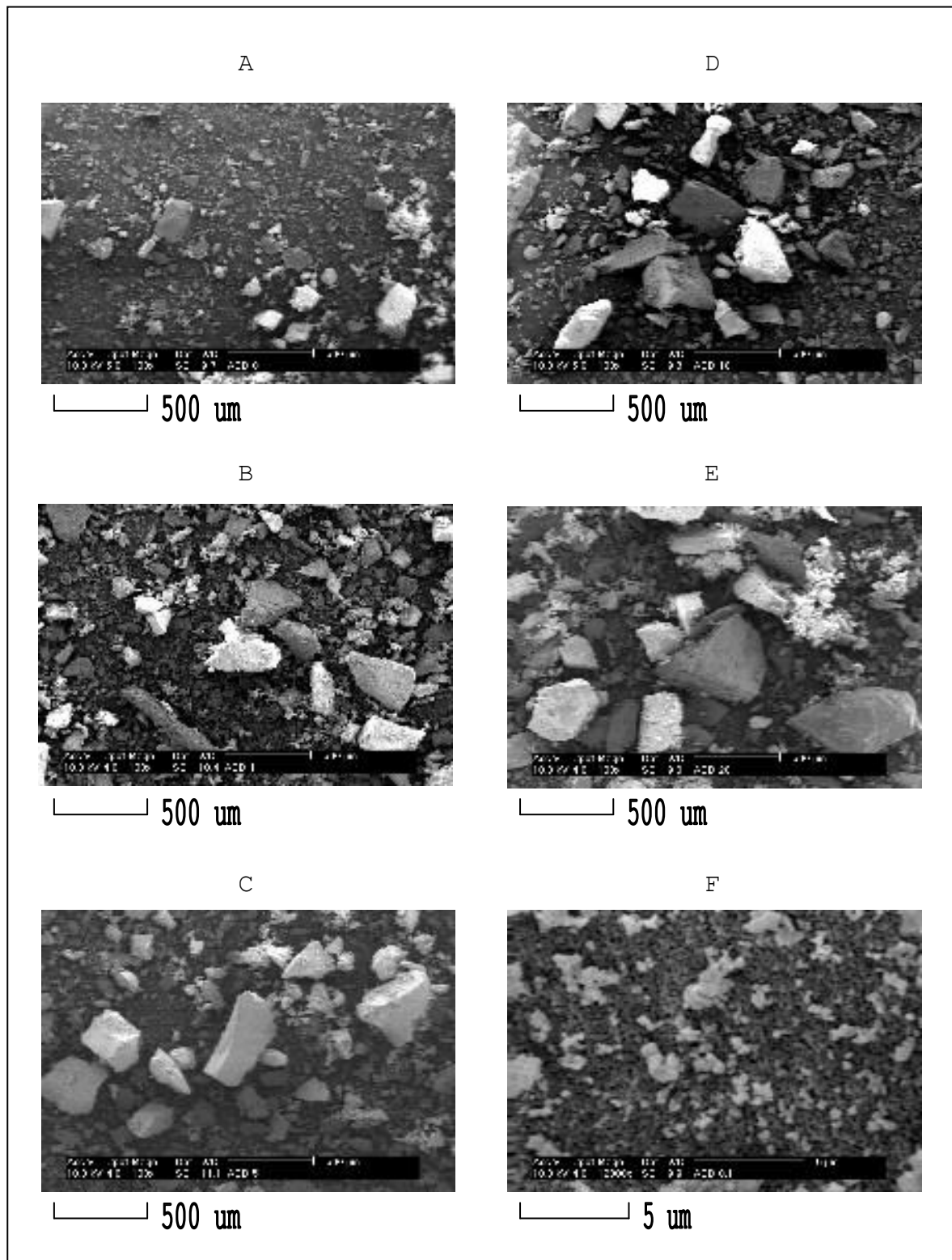


Figura-2 : Micrografias obtidas por MEV, dos pós de HAp calcinados, envelhecidos por: A) 0 dia; B) 1 dia; C) 5 dias; D) 10 dias e E) 20 dias. A micrografia F) é relativa a amostra envelhecida 0 dia com maior aumento.

### Distribuição do tamanho de partícula:

As curvas de distribuição do tamanho de aglomerados, figura-3, mostram que as três amostras apresentam um comportamento multimodal semelhante. Porém, percebe-se haver um aumento dos valores de tamanho médio nas amostras com maior envelhecimento.

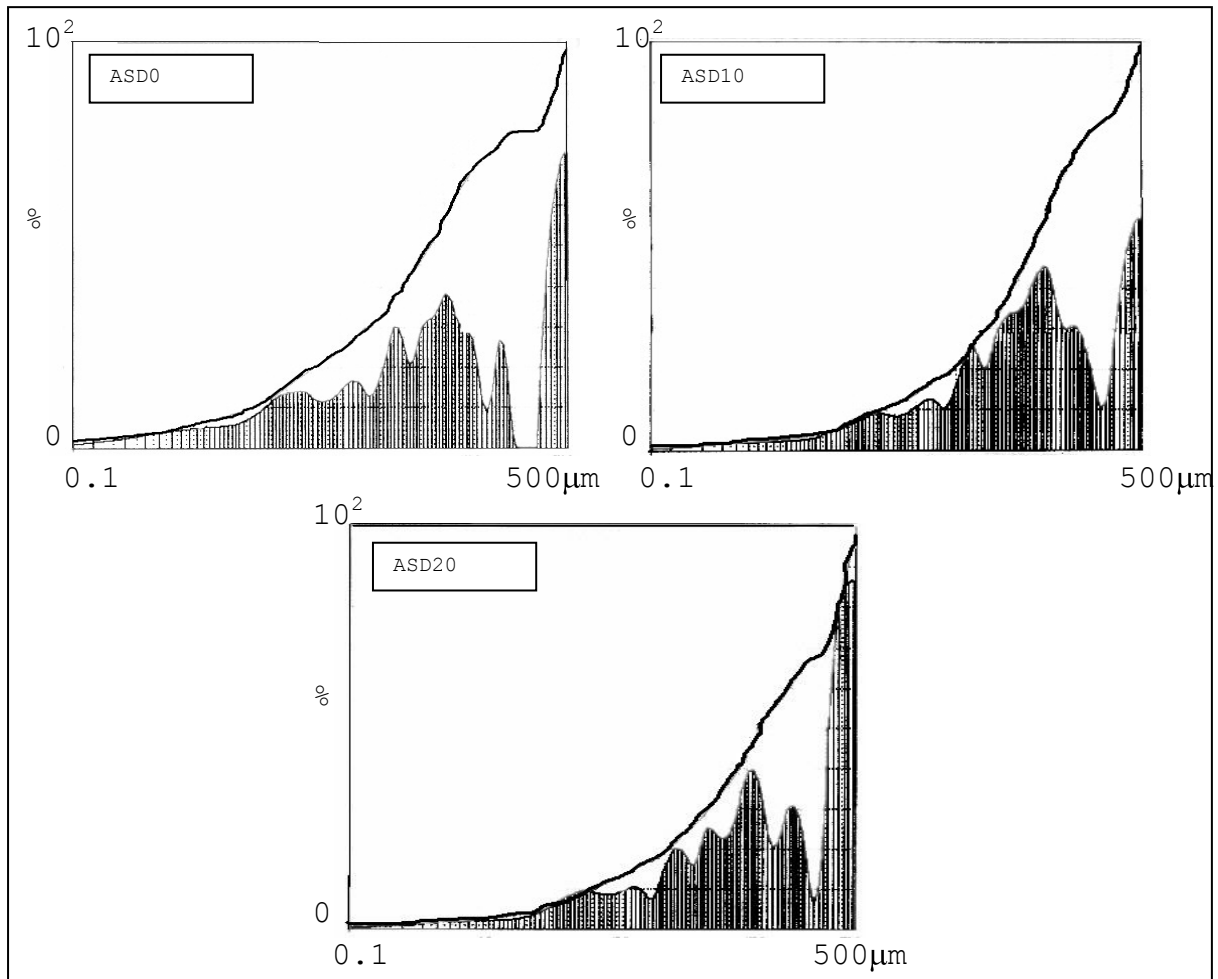


Figura-3 : Curvas de distribuição do tamanho das partículas dos pós envelhecidos 0 dia(ASD-0); 10 dias(ASD-10) e 20 dias(ASD-20) .

### Análise superficial específica:

Obteve-se para a área superficial específica, das amostras com 0 e 10 dias de envelhecimento, os valores de 6.5 e 4.0 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, indicando uma tendência a diminuir com o aumento do tempo. Estes valores deverão ser confirmados com novas medidas, assim como deverão ser complementadas as análises para as outras amostras.

## CONCLUSÕES

Os resultados de difratometria de raios X apresentaram a HAp como principal fase indicando que os pós obtidos apresentam boa cristalinidade e o período de envelhecimento não tem influência na cristalinidade da HAp.

As curvas de distribuição do tamanho de partícula e as micrografias obtidas por MEV demonstram que as partículas estão aglomeradas indicando a necessidade de se estudar um melhor meio para desaglomeração das partículas durante o processo de obtenção da HAp.

Dos resultados obtidos pelo método BET, conclui-se que o período de envelhecimento parece influenciar no crescimento das partículas, de tal forma que quanto maior o período de envelhecimento maior o tamanho das partículas.

## AGRADECIMENTOS

Ao programa PIBIC pela bolsa concedida.

A Cristiane A. B. de Menezes e ao Walter Ussui pelo BET realizado no laboratório de insumos do IPEN.

## REFERÊNCIAS

- [1] Berndt, C., C., Gross, K., A., Characteristics of hydroxyapatite biocoatings, Proceedings of the National Thermal Spray, conference, Orlando, Florida, p.465-470, 1992.
- [2] Hench, L., L., Andersson, O., Bioactive glass coatings, Advanced series in bioceramics, v.1, ed. L.L. Hench and J. Wilson, Copyright by World Scientific Publishing Co., Pte.Ltd., p.239-259, 1993.
- [3] Hench, L., L., Wilson, J., Introduction to Bioceramics, Advanced series in bioceramics, v.1, ed. L.L. Hench and J. Wilson, Copyright by World Scientific Publishing Co., Pte.Ltd., 1993.
- [4] Honda, T., Takagi, M., Uchida, N., Saito, K., Uematsu, K., Post composition of hydroxyapatite in An aqueous medium, Journal of Materials Science:Materials in Medicine, n.1, p.114-117, 1990.
- [5] 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*, n.2, p.51-55,1991.
- [6] Walton, A., G., Bodin, W., J., Furedi, H., Schwartz, A., nucleation of calcium phosphate from solution, *Canadian Journal of Chemistry*, n.15, p.2695-2701, 1967.
- [7] Mo Liu, D., Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite, *Ceramic International*, n.23, p.135-139, 1997.
- [8] Akao, M., Aoki, KAT K., *Journal of Materials Science*, n.16, p.809, 1981.