



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA NATURAL (RECICLADA) COM TITÂNIA¹

Antonio Alves Mendes Filho²

Renato Alves Pereira³

Camila Mateus de Sousa⁴

Vitor José Pinto Gouveia⁵

Fernando Gabriel da Silva Araújo⁶

Resumo

Cerâmicas bifásicas de hidroxiapatita natural (reciclada) com titânia (Hap-TiO₂) foram estudadas no presente trabalho. Para a formação de tais cerâmicas foram misturados pós de hidroxiapatita natural, obtida do osso bovino pelo método hidrotérmico, com titânia (TiO₂), formando o composto H9T1 (90% de hidroxiapatita e 10% de titânia em peso). Os pós, homogeneizados manualmente, foram conformados em pastilhas e sinterizados nas temperaturas entre 1200 e 1400°C. Os corpos cerâmicos foram caracterizados por DRX e MEV/EDS. Os resultados iniciais não foram satisfatórios, necessitando de novos estudos.

Palavras-chave: Hidroxiapatita natural; Síntese hidrotérmica; Titânia.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NATURAL HYDROXYAPATITE (RECYCLED) COMPOSITES WITH TITANIA

Abstract

Natural hydroxyapatite biphasic ceramics (recycled) with titania (TiO₂-Hap) were studied in this work. For the formation of such ceramic the powders were mixed natural hydroxyapatite obtained from veal bone by the hydrothermal method with titania (TiO₂), forming the composites H9T1. The powders, manually homogenized, were conformed in pellet and sintered at temperatures between 1200 and 1400°C. The ceramic bodies were characterized by XRD and SEM/EDS. The initial results were not satisfactory and require new studies.

Key-words: Natural hydroxyapatite; Hydrothermal synthesis; Titania.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor, antonio.mendes@cetec.br

³ Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP, Mestre, Doutorando, renafis@yahoo.com.br

⁴ UNI-BH – Graduanda, kamila_mateus@hotmail.com

⁵ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Mestre, Doutorando, vitor@cetec.br

⁶ Universidade Federal de Ouro Preto – REDEMAT/UFOP, Doutor, fgabrielaraujo@uol.com.br



1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos cerâmicas fosfáticas (Ca/p), principalmente hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e β -fosfato tricálcio ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), têm sido amplamente produzidas e estudadas.^(1,2) Dentre as diversas aplicações da hidroxiapatita destacam-se enchimentos ósseos, revestimentos ortopédicos, odontológicos, engenharia de tecidos e *scaffolds*. Como material para implantes a hidroxiapatita vem sendo testada desde 1940, podendo ser utilizada na forma sólida, porosa, ou como material de recobrimento em substratos de titânio e suas ligas, aços inoxidáveis, ligas de Co-Cr e compósitos.⁽³⁾

Em geral, a hidroxiapatita apresenta as vantagens de ser bioativa e osteocondutora, possui altas resistências à corrosão e de compressão e é utilizada em implantes como peças sólidas e porosas. Como muitas cerâmicas, ela apresenta como desvantagens a baixa ductilidade, e relativamente alta densidade.^(4,5)

A principal vantagem das cerâmicas sobre os outros materiais para implantes é a sua biocompatibilidade, que é devida a sua baixa reatividade química. Certas cerâmicas utilizadas para implantes induzem a ligação direta com os tecidos duros e outras são reabsorvidas *in vivo*. As cerâmicas mais utilizadas em materiais de implantes são a alumina, carbono, zircônia, titânia, sílica e os fosfatos de cálcio, principalmente a hidroxiapatita.⁽⁴⁾

Titânio e suas ligas têm sido empregados na produção componente biomédico por apresentar propriedades tais como resistência à tenacidade, biocompatibilidade, resistência à corrosão e módulo de elasticidade próximo ao do osso quando comprado com o aço inoxidável.^(6,7) Entretanto, para tais aplicações, o titânio não apresenta bioatividade, o que dificulta a ligação do implante com o osso e o limita como biomaterial.

O objetivo do presente trabalho inicial, foi verificar a influência da titânia na estrutura da hidroxiapatita natural. A continuidade do trabalho terá como objetivo principal associar as propriedades bioativas da hidroxiapatita com as propriedades mecânicas do titânio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de hidroxiapatita natural, utilizados neste trabalho, foram processados, segundo Mendes Filho,⁽²⁾ pelo método hidrotérmico, utilizando a reciclagem de osso bovino. Para a obtenção das cerâmicas bifásicas, pós de hidroxiapatita (Hap) foram misturados com óxido de titânio (TiO_2) na proporção de 90% de Hap e 10% em peso de TiO_2 , denominado H9T1. A homogeneização foi realizada manualmente em almofariz de ágata.

Após a homogeneização, os pós foram prensados uniaxialmente em forma de disco de 25,4 mmx4,0 mm, com pressão de 197 MPa e sinterizados nas temperaturas variando 1.250°C, 1.300°C, 1.350°C e 1400°C, em for no tubular, com patamar de 6 horas e com velocidade de queima de 2,5°C/minuto e resfriamento de 1,5°C/minuto até 700°C. Os corpos cerâmicos foram caracterizados por DRX e MEV/EDS.



3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-x do composto H9T1 sinterizado nas temperaturas entre 1.250°C e 1.400°C por 6h. O principal objetivo da análise foi detectar as fases existentes e a influência da titânia na estrutura da hidroxiapatita.

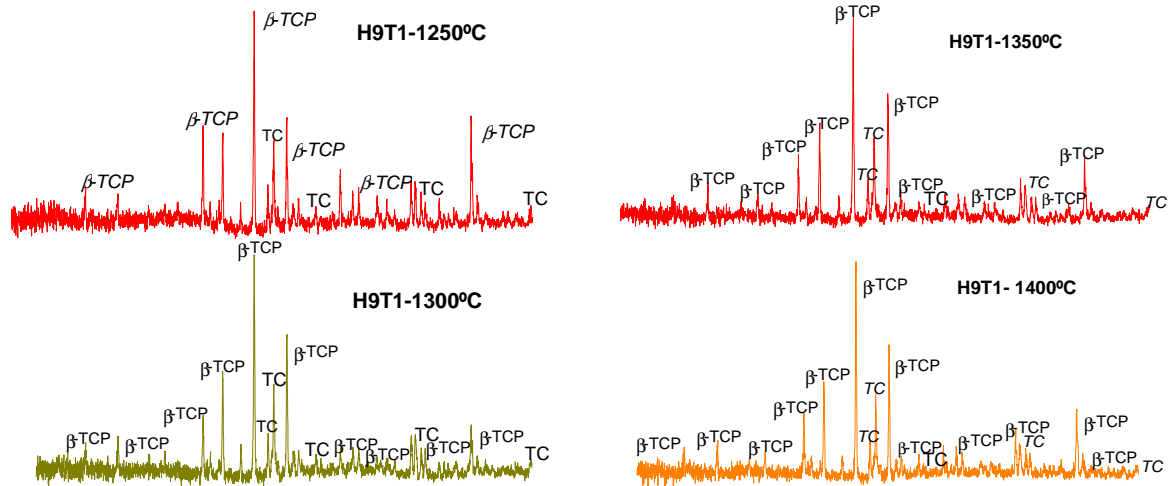


Figura 1. (A) Difratogramas de raios-x das cerâmicas com 90% de HA e 10% de titânia em peso, prensadas a 197 MPa e sinterizadas nas temperaturas de 1250°C e 1300°C por 6 horas, TC=titanato de cálcio. **(B)** Difratogramas de raios-x das cerâmicas com composição de 90% de HA e 10% de titânia em peso, prensadas a 197 MPa e sinterizadas nas temperaturas de 1350°C e 1400°C por 6 horas, TC=titanato de cálcio.

As Figuras 2 e 3 apresentam fotomicrografias das cerâmicas H9T1 sinterizadas a 1.250°C e 1.400°C. A microscopia eletrônica com microanálise foi realizada para a identificação dos componentes de cada fase e da possível presença de impurezas nas amostras. Também foi importante para verificar a morfologia e o tamanho de grãos nas amostras.

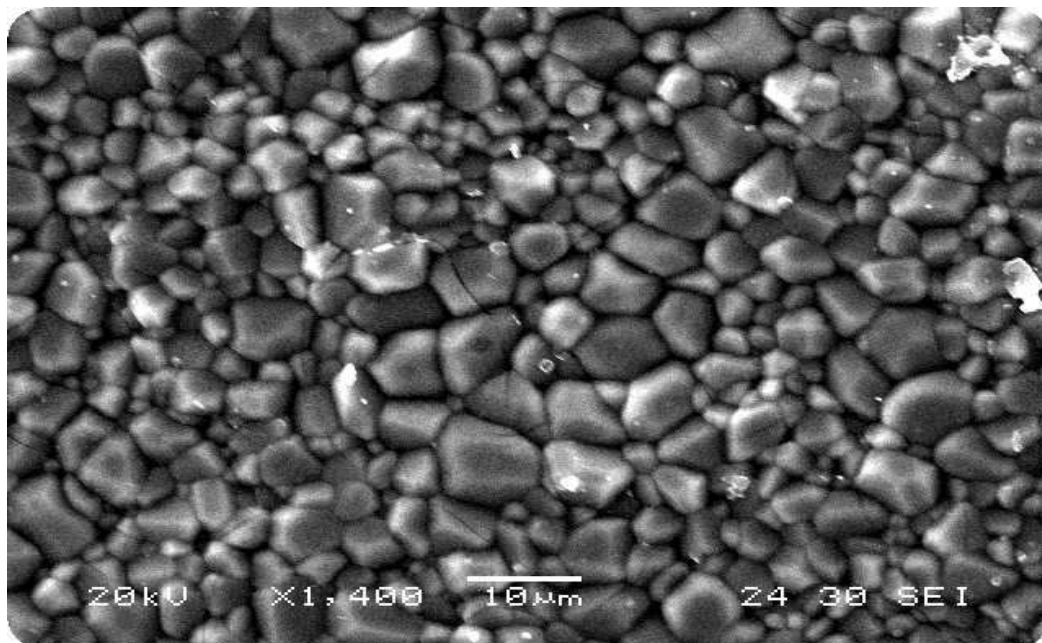
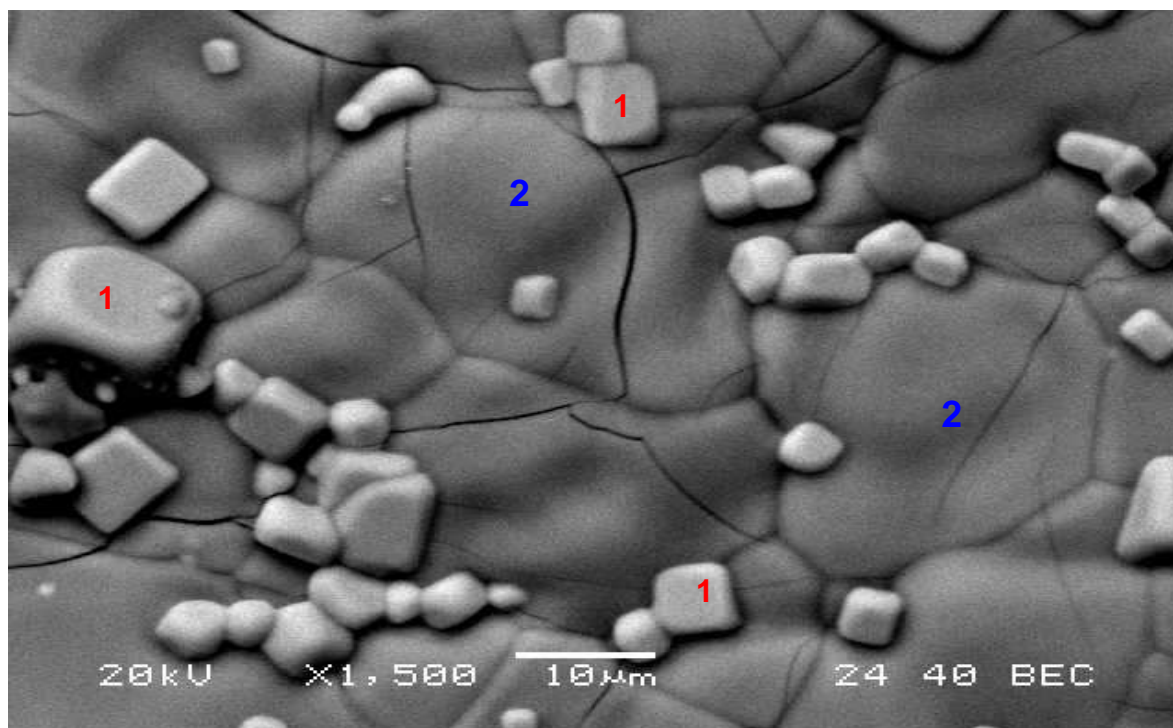


Figura 2. Fotomicrografia da cerâmica da mistura hidroxiapatita com titânia, H9T1, sinterizada na temperatura de 1.250°C por 6 horas. 1.400 X.



Element Line	Net Counts	Net Error	ZAF	Weight Conc %	Weight % Error	Atom Conc %	Atom % Error	Compnd Conc %
O K	2378	+/-59	10.077	31.66	+/-0.79	56.06	+/- 1.39	31.66
P K	359	+/-51	1.316	0.33	+/-0.05	0.30	+/- 0.04	0.33
Ca K	25455	+/-175	0.974	29.68	+/-0.20	20.97	+/- 0.14	29.68
Ti K	19871	+/-155	1.225	38.34	+/-0.30	22.67	+/- 0.18	38.34
Total				100.00		100.00		100.00

Figura 3. Fotomicrografia da mistura hidroxiapatita com titânia, denominada de H9T1, sinterizada na temperatura de 1.400°C por 6 horas; microanálise da fase 1, correspondente a CaTiO_3 . A região (2) é $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. 1.500 X.

4 DISCUSSÃO

As cerâmicas HA- TiO_2 processadas com a composição H9T1 (90% de hidroxiapatita e 10% em peso de óxido de titânio) mostradas nos difratogramas da figura 1, foram sinterizadas nas temperaturas de 1.250°C, 1.300°C, 1.350°C e 1.400°C. Pelas análises de difração de raios-x, todas as amostras de hidroxiapatita com titânia, tanto na forma anatásio como rutilo, independentemente das temperaturas de sinterização, ficaram com duas ou três fases.

A amostra denominada de H9T1, com composição 90% de HA e 10% de titânia em peso, quando foi sinterizada nas temperaturas entre 1.250°C e 1.400°C, apresentou as fases $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaTiO_3 (titanato de cálcio), conforme mostram os difratogramas da figura 1.

Segundo Vu e Heimann,⁽⁸⁾ a titânia reduz, consideravelmente, a temperatura de decomposição da hidroxiapatita, a qual pode cair para temperaturas de 750°C a 1050°C. Em seus experimentos, tais autores não conseguiram obter compósitos de HA/ TiO_2 e nem HA/ CaTiO_3 na sinterização de misturas entre hidroxiapatita, titânia e hidróxido de cálcio, nas temperaturas entre 1.200°C e 1.300°C.

Li et al.^(9,10) utilizaram a titânia para melhorar as características mecânicas de recobrimentos de hidroxiapatita e, segundo eles, a titânia, na forma anatásio, reage, quimicamente, em altas temperaturas, em torno de 1.410°C, mais facilmente com a hidroxiapatita do que com o rutilo.

Weng et al.⁽¹¹⁾ sinterizaram hidroxiapatita com titânia, na temperatura de 1.000°C, por um período de 24 horas, e obtiveram as fases CaTiO₃ e β-TCP e concluíram que a presença da fase β-TCP é devida ao longo tempo de patamar, isto é, inicialmente é formada a fase α-TCP, que, devido ao tempo longo de patamar, ela transforma-se em β-TCP.

Nesse trabalho, a titânia, tanto na forma rutilo, como o anatásio, quando misturados individualmente na hidroxiapatita e sinterizados nas temperaturas entre 1.250°C e 1400°C, por 6 horas, possibilitaram que a hidroxiapatita se transformasse em β-TCP. A microscopia eletrônica com microanálise foi realizada para a identificação dos componentes de cada fase, da presença de impurezas nas amostras, verificar a morfologia e o tamanho de grãos nas amostras.

Na Figura 3, micrografia da cerâmica H9T1, sinterizada a 1250°C por 6 horas, revela a matriz de β-Ca₃(PO₄)₂.

Na Figura 3, pode-se notar que existem duas fases, sendo que a matriz, região identificada por **2**, representa a fase β-Ca₃(PO₄)₂ com tamanhos de grãos grandes. Sobre essa matriz, está a fase de CaTiO₃ com morfologia cúbica, conforme mostra a microanálise por EDS, que determinou concentração atômica de 22,67% de titânio. As fases β-Ca₃(PO₄)₂ e CaTiO₃ encontradas na amostra estão em acordo com os resultados obtidos por difração de raios X.

5 CONCLUSÕES

Pelo estudo inicial conclui-se que a concentração de titânia utilizada na hidroxiapatita originou as fases β-Ca₃(PO₄)₂ e CaTiO₃, o que não condiz com os objetivos do presente trabalho. Estudos com concentrações diferentes e modificações nos parâmetros tais como temperatura, patamar e atmosfera de sinterização estão sendo realizados.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) e a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).

REFERÊNCIAS

- 1 MENDES FILHO, A.A. ; PEREIRA, R.A. ; PINTO, Luiz Carlos Barbosa de Miranda ; ARAUJO, F.G.S. Hidroxiapatita: Processamento e Estabilidade Térmica. 5º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2008, Ouro Preto. Colaob 2008, 2008.
- 2 SANTOS, M. H. Processamento de Baixo Custo para Compósitos Fosfatos de Cálcio/Colágeno, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, CEBECIMAT 2006, 2006.
- 3 MENDES FILHO, Antonio Alves. *Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita e Compósitos a partir de Matéria-Prima Reciclada*. 2006. 182 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto.

- 4 PARK, J. B. Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press/New York and London, 1999.
- 5 HENCH, L. L. J. Am. Ceram., Soc. **74** 1487-1510, 1991.
- 6 FENG, Q. L., WANG, H., CUI, F.Z., Controlled Crystal Growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment, Journal of Crystal Growth, 200, 550-557, 1999.
- 7 YAN, W.Q., NAKAMURA, T., KAWANABE, K., Apatite Layer-coated Titanium for Use as Bone Bonding Implants, Biomaterials, 18, 1185-1190, 1997.
- 8 VU, T.A., HEIMANN, R.B., J. Mater. Sci. Let., 16, 1680-1682, 1997.
- 9 LI, H., KHOR, K.A., CHEANG, P., Biomaterials, 24, 949-957, 2003.
- 10 LI, H., KHOR, K.A., CHEANG, P., Biomaterials, 24, 949-957, 2002.
- 11 WENG, J., LIU, X., ZHANG, X., JI, X., J. Mater. Sci. Let., 13, 159-161, 1994.