

# COMPÓSITOS HIDROXIAPATIA-ZIRCÔNIA. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PARA PREENCHIMENTO DE DEFEITOS MAXILOFACIAIS

**GOMIDE, V. S.** Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6122.13081-970 Campinas (SP), Brasil. [viviane@fem.unicamp.br](mailto:viviane@fem.unicamp.br)

**PADOIN, C.F.** Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6122.13081-970 Campinas (SP), Brasil.

**ZAVAGLIA, C.A.C.** Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6122.13081-970 Campinas (SP), Brasil. [zavagl@fem.unicamp.br](mailto:zavagl@fem.unicamp.br).

**Resumo.** *As biocerâmicas, uma das classes dos biomateriais, foi inicialmente aplicada como implante dentário. Sua maior vantagem em relação aos outros materiais vem a ser a associação da biocompatibilidade com a alta resistência a corrosão e em alguns casos com a elevada resistência ao desgaste e elevada rigidez. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar compósitos hidroxiapatita-zircônia, visando aumentar a tenacidade à fratura e as propriedades mecânicas da hidroxiapatita, um fosfato de cálcio de excelente biocompatibilidade (cerâmica bioativa), com a adição de zircônia (uma cerâmica bioinerte) que possui uma alta resistência mecânica e uma excelente tenacidade à fratura. A finalidade desses compósitos será para a utilização em preenchimento de defeitos ósseos maxilo-faciais. Utilizando-se hidroxiapatita sintetizada por método à úmido (no DEMA/UNICAMP), foram preparados compósitos de 30,40 e 50% em peso de zircônia (TZP-3Y da Tosoh Co, Japão), prensados isostaticamente e sinterizados à 1400°C. As amostras foram avaliadas quanto a sua microestrutura (em microscópio óptico e eletrônico de varredura), absorção de água, porosidade, módulo de ruptura à compressão, tenacidade à fratura pelo método da indentação e estrutura cristalina formada (por difração de raios X). O método de preparação se mostrou adequado, obtendo-se compósitos com boa qualidade. O aumento da tenacidade à fratura e da resistência mecânica dos compósitos foi proporcional ao teor de zircônia adicionado.*

*Palavras-chave: Biocerâmicas, Compósitos e Biocompatibilidade.*

## 1. INTRODUÇÃO

A indicação para reconstrução de defeitos cranianos depois do trauma, tumor ou infecção é devido a razões estéticas e proteção de estruturas intracraniais. Várias técnicas e materiais são utilizados na confecção dessas próteses, onde deve-se avaliar o comportamento desse material quanto à estabilidade fisiológica e resistência mecânica.

Materiais metálicos, resinas acrílicas e implantes autógenos ainda são usados em cirurgias, mas a necessidade de substituição desses materiais ainda é crescente, devido aos diversos problemas associados a esse tipo de implante. [ Dumbblenton et al] (1975). Hoje

em dia especificamente são projetadas algumas biocerâmicas com propriedades mecânicas aceitáveis no caso de reparação de ossos, pois estas se integram bem com o tecido ósseo vivo, estimulando seu crescimento. Estas e outras propriedades fazem desses novos materiais produtos estratégicos no mercado atual.

Dentre as biocerâmicas à base de fosfato de cálcio destaca-se a hidroxiapatita, uma biocerâmica de excelente biocompatibilidade que associada à zircônia, formando compósitos, realizando ensaios mecânicos importantes na caracterização e aplicação desses compósitos.

Este trabalho avalia as propriedades mecânicas quanto à compressão e morfologia de um compósito de hidroxiapatita e zircônia para ser utilizado em preenchimento de defeitos ósseos maxilo-faciais.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **I. Síntese de hidroxiapatita BAVARESCO(2000):**

Foram utilizados 78,7 g de nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 26,4 g de monohidrogênio fosfato dibásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) e amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), água destilada, éter e acetona, em quantidade suficiente para basificar o meio das soluções em pH 12. A  $\text{H}_2\text{O}$  utilizada para a síntese deve estar livre de  $\text{CO}_2$ , para evitar a formação de carbonato de cálcio na precipitação.

Duas soluções (1) e (2) são obtidas:

\* Para a solução (1), adiciona-se o nitrato de cálcio em 300ml de  $\text{H}_2\text{O}$  quente ( $50^\circ \text{C}$ ).

\* Para a solução (2), adiciona-se 26,4 g de monohidrogênio fosfato dibásico em 500 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  (à mesma temperatura da solução 1).

Ajusta-se o pH de ambas as soluções em 12. Dilui-se com  $\text{H}_2\text{O}$  quente a solução (1) até um volume total de 600 ml e a solução (2) até um volume total de 800 ml. Se necessário, filtram-se as soluções para retirar as impurezas.

A precipitação é feita pela adição controlada de porções constantes da solução de monohidrogênio fosfato sobre a de nitrato de cálcio sob agitação constante e a uma temperatura de  $50^\circ \text{C}$  durante 30 minutos. Após o término da adição, o excesso de sobrenadante da suspensão é retirado e o precipitado resultante é rapidamente filtrado a vácuo com funil de Buchner e lavado em seguida com sucessivas porções de água aquecida a fim de eliminar o nitrato de amônio como subproduto.

A hidroxiapatita ainda úmida é vertida e agitada em acetona, suficiente para a formação de sobrenadante. A acetona, sendo menos polar que a água, minimiza a tensão superficial responsável pela adesão entre as partículas do pó, responsável pela formação de agregados.

Em seguida a hidroxiapatita deverá ser vertida e agitada em éter de petróleo e em seguida filtrada a vácuo. Repete-se esse procedimento por mais uma vez e, em seguida, o

precipitado é deixado secar, até adquirir o aspecto de pó.

A hidroxiapatita é transferida para um cadinho de porcelana e colocado em estufa a uma temperatura de aproximadamente 150 °C por 7 horas, para promover a cristalização do material.

## **II. Processamento do compósito cerâmica - cerâmica**

Foram pesados compósitos cerâmica-cerâmica com 30%,40% e 50% em peso de ZrO<sub>2</sub> em matriz de hidroxiapatita. Utilizou-se um moinho de bolas, onde o pó de hidroxiapatita permaneceu por 4 horas e meia. Misturou-se manualmente a hidroxiapatita com a zircônia e em seguida utilizou-se novamente o moinho de bolas, onde essa mistura permaneceu por 1 hora e meia.

A conformação dos materiais cerâmicos pode ser realizada por diferentes técnicas,. todas elas dependem da mistura do pó com um fluido em alguma etapa do processamento. Na preparação desta suspensão, onde o material adquire a fluidez suficiente para a conformação, há a mistura dos pós com os aditivos necessários (tais como dispersantes e ligantes), sua homogeneização e, em alguns casos, a moagem das matérias-primas.

O solvente mais utilizado é a água, na qual se concentra a maior parte dos estudos de dispersões. Contudo, o desenvolvimento dos processos de conformação tem tornado necessária a utilização de outros solventes, principalmente orgânicos. A mistura de partículas finas a um solvente é instável com o tempo e a sedimentação é um processo natural. Dispersantes são moléculas, geralmente poliméricas, adicionadas à suspensão para modificar a superfície do sólido, adsorvendo-se a ela, a fim de gerar impedimento entérico, e em alguns casos cargas elétricas, que determinam as forças de repulsão entre as partículas e tornando o sistema defloculado. Utilizou-se o dispersante cerâmico DREW a 2% do volume percentual de pó.

Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada. Na prensagem isostática, o material pulverizado está contido em um envelope de borracha e a pressão é aplicada por um fluido, isostaticamente (isto é, ele possui a mesma magnitude de pressão em todas as direções). Primeiramente compactou-se as amostras numa prensa uniaxial que permitiu obter amostras de 20mm de diâmetro e 6mm de espessura com carga de uma tonelada. Logo em seguida, preparou-se as amostras onde foram submetidas à uma pressão de 100MPa ou 2000Kgf em prensa isostática.

As amostras foram colocadas numa placa de alumina previamente pulverizada por hidroxiapatita à 1300° C, a uma taxa de aquecimento de 100° C por uma hora.

## **III. Métodos utilizados na caracterização do compósito hidroxiapatita-zircônia:**

Os métodos utilizados na caracterização do compósito hidroxiapatita-zircônia

consistem em morfológicos e físicos. Para este trabalho foram feitas as caracterizações morfológicas e mecânicas desse compósito pelos seguintes métodos:

O analisador de partículas (Mastersize 2000), pertencente ao modelo Mastersize 2000, é um analisador de tamanho de partículas que trabalha com tecnologia laser. Ele consegue medir a quantidade de partículas microscópicas existentes em uma amostra e as quantifica em diversas faixas de tamanhos diferentes. Um feixe de laser é dirigido a uma amostra qualquer e através da difração da luz nas partículas presentes na amostra, ele consegue determinar a volumetria das mesmas. Seu potencial de medição alcança de 0,2 a 2000 microns. Realizou-se a medida do tamanho médio de partículas onde utilizou-se água como solvente na dispersão da hidroxiapatita.

A difração de raios-X é um método que envolve a difração de um feixe de raios-X monocromático por pequenos cristais ou por um pó bem fino. Cada partícula do pó é um pequeno cristal, ou um agrupamento de cristais menores, orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Alguns cristais poderão, ao acaso estarem convenientemente orientados de forma que quaisquer planos que façam parte do arranjo cristalino do material possam refletir o feixe incidente. Utilizou-se o difratômetro de modelo Philips PW 1710 com radiação FeK $\alpha$ , que possui monocromador de grafite para feixe secundário. As medidas (varreduras  $2\theta$ - $2\theta$ ) foram realizadas com 40 kV e 30 mA, 0,02 graus/ passo e o tempo de contagem foi de 1 segundo. Foram feitas análises qualitativas das amostras de zircônia pura, hidroxiapatita pura e dos compósitos zircônia-hidroxiapatita.

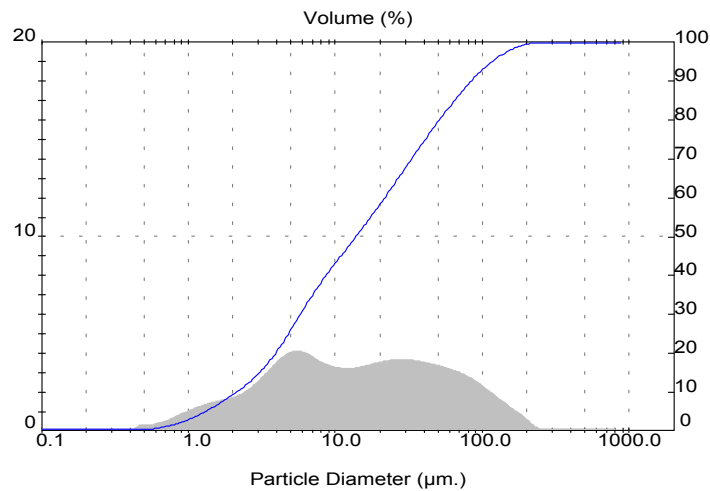
Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é a microscopia eletrônica de Varredura (MEV). A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado a mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. [Callister], (1999). Para a visualização das micrografias das amostras utilizou-se o equipamento modelo LEO 440i, Leica; para a revelação da microestrutura das amostras já prensadas e tratadas termicamente através da sinterização e aquecimento a 1250° C por uma hora.

Para determinação da porosidade aparente e absorção de água realizou-se o ensaio de acordo com o princípio de Arquimedes, em que se mede a massa do corpo seco e imerso em água e a diferença de massas nos dá a absorção de água e a porosidade.

Ensaio de compressão é a aplicação de carga compressiva uniaxial em um corpo de prova. A deformação linear obtida pela medida da distância entre as placas que comprimem o corpo versus a carga e compressão consiste na resposta desse tipo de ensaio. Souza, (1984). Foi possível determinar o módulo de resistência mecânica à compressão do material estudado, foi realizado no equipamento TestStar 2 MTS com corpos de prova em forma cilíndrica, a uma velocidade da carga de 0,3mm/minuto com células de carga de 100 kgf para as amostras de hidroxiapatita e compósito de 30% de Zr. Para os compósitos de 40 e 50% de Zr e a zircônia pura foi utilizada a célula de carga de 1000 kgf.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No ensaio no Mastersize 2000, pode-se observar a curva obtida do tamanho medio de particulas da hidroxiapatita.[ **Figura 3.1**]



**Figura 3.1:** curva obtida apartir da média do tamanho de partícula majoritário.

**Tabela 3.1** tamanhos de particulas encontradas na hidroxiapatita.

Result: Histogram Table							
ID: Hidroxiapatita	Run No: 2		Measured: 18/12/03 09:47				
File: HA	Rec. No: 2		Analysed: 18/12/03 09:47				
Path: C:\USUARIOS\CLAUDE-1\			Source: Analysed				
Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS14			Obs: 20.3 %		
Presentation: 3OHD	Analysis: Polydisperse					Residual: 1.988 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0171 %Vol		Density = 1.120 g/cm³			S.S.A. = 0.9766 m²/g		
Distribution: Volume		D[4, 3] = 30.39 µm			D[3, 2] = 5.49 µm		
D(v, 0.1) = 2.13 µm		D(v, 0.5) = 13.83 µm			D(v, 0.9) = 83.63 µm		
Span = 5.895E+00		Uniformity = 1.804E+00					
Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	0.80	7.31	36.07	84.15	90.11
0.061	0.00	0.700	1.09	8.06	38.39	92.79	91.77
0.067	0.00	0.772	1.46	8.89	40.60	102.3	93.30
0.074	0.00	0.851	1.92	9.80	42.73	112.8	94.66
0.082	0.00	0.938	2.48	10.81	44.82	124.4	95.87
0.090	0.00	1.03	3.12	11.91	46.88	137.2	96.93
0.099	0.00	1.14	3.85	13.14	48.92	151.3	97.83
0.109	0.00	1.26	4.66	14.49	50.99	166.8	98.57
0.121	0.00	1.39	5.55	15.97	53.11	183.9	99.15
0.133	0.00	1.53	6.49	17.62	55.27	202.8	99.61
0.147	0.00	1.69	7.47	19.42	57.49	223.6	99.87
0.162	0.00	1.86	8.50	21.42	59.76	246.6	99.97
0.178	0.00	2.05	9.58	23.62	62.07	271.9	100.00
0.196	0.00	2.26	10.73	26.04	64.40	299.8	100.00
0.217	0.00	2.49	11.99	28.72	66.74	330.6	100.00
0.239	0.00	2.75	13.38	31.66	69.08	364.6	100.00
0.263	0.00	3.03	14.94	34.92	71.40	402.0	100.00
0.290	0.00	3.34	16.70	38.50	73.69	443.3	100.00
0.320	0.00	3.69	18.68	42.45	75.95	488.8	100.00
0.353	0.00	4.07	20.88	46.81	78.16	539.0	100.00
0.389	0.00	4.48	23.27	51.62	80.32	594.3	100.00
0.429	0.01	4.94	25.81	56.92	82.42	655.4	100.00
0.473	0.16	5.45	28.44	62.76	84.46	722.7	100.00
0.522	0.37	6.01	31.07	69.21	86.44	796.9	100.00
0.576	0.56	6.63	33.63	76.32	88.32	878.7	100.00

Nos difratogramas dos compósitos [figura 3.2]pode-se ver os picos característicos da hidroxiapatita em torno de  $2\theta$  igual a 38 a 47. Não foi possível identificar o pico da zircônia, pois esta provavelmente pode ter incorporado na célula unitária da hidroxiapatita substituindo a hidroxila. Desse modo, os picos que aparecerão serão os da hidroxiapatita, pois não houve distorções significativas na rede.