



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**SÍNTESE DO α -FOSFATO TRICÁLCICO E ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE
CIMENTOS DE FOSFATO DE CÁLCIO COM SILICATO TRICÁLCICO**

Oscar Jacinto Bareiro Ferreira
149688

Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Dezembro 2009

OSCAR JACINTO BAREIRO FERREIRA

SÍNTESE DO α -FOSFATO TRICÁLCICO E ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE
CIMENTOS DE FOSFATO DE CÁLCIO COM SILICATO TRICÁLCICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais do Programa de Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

PORTO ALEGRE – RS

2009

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE ABREVIATURAS	7
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Biomaterial e Biocompatibilidade	13
3.2 Avaliação "in vitro" da biocompatibilidade	14
3.3 Classificação dos Biomateriais	15
3.4 Biomateriais Cerâmicos	18
3.5 Ortofosfatos de Cálcio.....	21
3.6 Cimentos de Fosfato de Cálcio (CFC)	28
3.6.1 Sistema α -TCP	31
3.6.2 Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas de Cimentos	32
3.7 Cimentos de Fosfatos de Cálcio modificados	33
3.7.1 Considerações Gerais sobre os Silicatos de Cálcio.....	33
3.7.2. Efeitos da Adição de Silicato Tricálcico no CFC	41
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 Síntese e Caracterização do α -Fosfato Tricálcico.....	42
4.2 Obtenção e Caracterização dos Cimentos de Fosfato Cálcio	43
4.3 Síntese e Caracterização do Silicato Tricálcico	44
4.4 Modificação do Cimento de α -Fosfato Tricálcico com Silicato Tricálcico.	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
5.1 Síntese e Caracterização do α -Fosfato Tricálcico.....	46
5.2. Obtenção e Caracterização dos Cimentos de Fosfato Cálcio	49
5.3 Síntese e Caracterização do Silicato Tricálcico	57

5.4 Modificação do Cimento de α -Fosfato de Cálcio com Silicato Tricálcico.	58
6. CONCLUSÕES	66
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Comparação da concentração iônica dos SBFs com relação ao plasma sanguíneo humano, (KOKUBO, 2006).	14
Classificação das Biocerâmicas (HENCH, 1991).	20
Ortofosfatos existentes e suas principais propriedades (FERNANDEZ et al., 1999).	22
Dados cristalográficos dos ortofosfatos de cálcio, (ELLIOT, 1994).	22
Composição (%m/m) das formulações dos sistemas α -fosfato tricálcico e silicato tricálcico, e relação líquido/pó utilizada.	44
Influência do tempo de moagem na distribuição do tamanho médio de partícula e na área superficial específica do α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.....	48
Valores de densidade e porosidade aparentes após 24h de pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.	49
Valores da relação líquido/pó e da resistência à compressão 24h após a pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.....	50
Valores de densidade e porosidade aparentes dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com silicato tricálcico.....	58
Relações líquido/pó utilizadas nas formulações dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com 5% (m/m) e 10% (m/m) de silicato tricálcico, e valores da resistência mecânica à compressão após 24h de cura.	59

LISTA DE TABELAS

Comparação da concentração iônica dos SBFs com relação ao plasma sanguíneo humano, (KOKUBO, 2006).	14
Classificação das Biocerâmicas (HENCH, 1991).	20
Ortofosfatos existentes e suas principais propriedades (FERNANDEZ et al., 1999).	22
Dados cristalográficos dos ortofosfatos de cálcio, (ELLIOT, 1994).	22
Composição (%m/m) das formulações dos sistemas α -fosfato tricálcico e silicato tricálcico, e relação líquido/pó utilizada.	44
Influência do tempo de moagem na distribuição do tamanho médio de partícula e na área superficial específica do α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.	48
Valores de densidade e porosidade aparentes após 24h de pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.	49
Valores da relação líquido/pó e da resistência à compressão 24h após a pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.	50
Valores de densidade e porosidade aparentes dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com silicato tricálcico.	58
Relações líquido/pó utilizadas nas formulações dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com 5% (m/m) e 10% (m/m) de silicato tricálcico, e valores da resistência mecânica à compressão após 24h de cura.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

α,β -TCP - α,β -Ca₃(PO₄)₂; alfa, beta fosfato tricálcico

α -Al₂O₃ - alfa alumina

β -TCMP – beta-fosfato tricálcico de magnésio

γ -CPP - γ -Ca₂P₂O₇; γ -pirofosfato de cálcio

ACP – fosfato de cálcio amorfo

CC – CaCO₃; carbonato de cálcio

CDHA - Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅(OH); hidroxiapatita deficiente em cálcio

CFC - cimento de fosfato de cálcio

DCPA - CaHPO₄ ; hidrogenofosfato de cálcio anidro; fosfato dicálcico anidro; monetita

DCPD - CaHPO₄.2H₂O; hidrogenofosfato de cálcio diidratado; fosfato dicálcico diidratado; brushita

C₃S - Ca₃SiO₅; silicato tricálcico

C₂S - Ca₂SiO₄; silicato dicálcico

C-S-H – gel de silicato de cálcio hidratado amorfo

FA – fluorapatita

HA - Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; hidroxiapatita

HCA - hidroxicarbonatoapatita

MCPM – Ca(H₂PO₄)₂.H₂O; dihidrogeno fosfato de cálcio monoidratado; fosfato monocálcico monoidratado

OCP – Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O; fosfato octacálcico

PHA - hidroxiapatita precipitada

PMMA - polimetilmetacrilato

SBF - fluido corporal simulado; simulated body fluid

SEM - microscopia eletrônica de varredura

TEOS - Si(OC₂H₅)₄; tetra-etil-orto-silicato

TTCP- Ca₄(PO₄)₂O; fosfato tetracálcico

TZP - zircônia tetragonal estabilizada com ítria

RESUMO

Os cimentos ósseos de fosfato de cálcio apresentam uma série de vantagens de utilização em ortopedia e traumatologia, sendo as mais destacadas a sua biocompatibilidade e bioatividade, que permitem a osteocondução dos tecidos e o endurecimento “in situ”, permitindo maior facilidade de manipulação. A principal desvantagem destes cimentos é sua baixa resistência mecânica, que no melhor dos casos consegue igualar-se à do osso trabecular. A adição do silicato tricálcico ao cimento de fosfato de cálcio pode ser efetiva no aumento da osteocondutividade do cimento. Porém, só alguns estudos têm sido feitos para avaliar os efeitos da adição do silicato tricálcico nas propriedades mecânicas dos cimentos de fosfato de cálcio. O objetivo do trabalho foi obter pós de α -fosfato tricálcico [α -($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)], mediante o método tradicional de reação de estado sólido, e por um método inovador para este fim, a reação por combustão. Avaliar comparativamente as propriedades dos pós de α -fosfato tricálcico e dos cimentos de α -fosfato tricálcico, obtido por ambos os métodos, para sua escolha e implementação no estudo da modificação do cimento de fosfato de cálcio com silicato tricálcico [Ca_3SiO_5]. As rotas de reação de estado sólido e reação por combustão permitiram a obtenção do α -fosfato tricálcico como fase majoritária e de forma cristalina, no caso da reação de estado sólido, acrescida de β -fosfato tricálcico como fase não desejada. A cinética e o mecanismo de precipitação da hidroxiapatita foram diferenciados em ambos os cimentos avaliados. Foi constatada uma queda da resistência mecânica à compressão dos cimentos com 14 dias imersão em SBF, com relação aos cimentos com 24h de cura. O estudo da modificação do cimento de α -fosfato tricálcico, obtido via reação de estado sólido, com silicato tricálcico mostrou que a adição de uma quantidade apropriada de silicato tricálcico aumenta a resistência mecânica à compressão do cimento modificado, com relação ao cimento convencional, para 14 dias de imersão em SBF.

Palavras Chave

Biomateriais, Biocerâmicas, Cimentos de Fosfato de Cálcio, Modificação com Silicato Tricálcico.

ABSTRACT

The bone cement of calcium phosphate present a number of advantages for use in orthopedics and traumatology, the most prominent of its biocompatibility and bioactivity, allowing the bone conduction tissue and hardening in situ, allowing greater ease of handling. The main disadvantage of these cements is their low mechanical strength, which at best can match up to the trabecular bone. The addition of tricalcium silicate into calcium phosphate cements may be effective in increasing osteoconductivity of the cement. However, only a few studies have been conducted to evaluate the effects of the addition of tricalcium silicate on the mechanical properties of calcium phosphate cements. The objective of this study was to obtain powders of α -tricalcium phosphate [α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] by the traditional method of solid state reaction, and an innovative method for this purpose, the combustion reaction. Benchmarking in the properties of powders of α -tricalcium phosphate and cements based on α -tricalcium phosphate, obtained by both methods for its implementation in the study of calcium phosphate cement modification with tricalcium silicate [Ca_3SiO_5]. The routes of solid state reaction and combustion reaction resulted in powders with α -tricalcium phosphate as a major phase and with crystalline form, in the case of solid state reaction, plus β -tricalcium phosphate phase as unwanted. The kinetics and mechanism of precipitation of hydroxyapatite were different in both cements. It was found the decrease of the mechanical strength of cement with 14 days immersion in SBF, with respect to cement with 24 hours of cure. Modification of cement α -tricalcium phosphate, obtained via solid state reaction with tricalcium silicate showed that adding an appropriate amount of tricalcium silicate increases the mechanical strength of the cement modified with respect to conventional cement for 14 days immersion in SBF.

Key Words

Biomaterials, Bioceramics, Cement, Calcium Phosphate, Modification with Tricalcium silicate.

1. INTRODUÇÃO

Desde épocas passadas o homem tem-se preocupado em restaurar ou substituir partes danificadas do tecido ósseo humano (FALLOPIUS, 1600). O reparo ou substituição do tecido ósseo lesado por trauma ou idade é de particular interesse devido ao crescente aumento estatístico de patologias ósseas que atinge centenas de milhões de pessoas no mundo. (TEIXEIRA, 1999).

O principal avanço no campo dos biomateriais atualmente deve-se ao desenvolvimento sócio-econômico da população, ao aumento do padrão e expectativa de vida em certas regiões do mundo, principalmente em países mais desenvolvidos. O aumento na expectativa de vida tem resultado em um extraordinário número de casos de pacientes com osteoporose e lesões do tecido ósseo decorrentes da idade, situação na qual o tecido ósseo fica vulnerável às fraturas, devido à perda de densidade e resistência. Também deve-se levar em conta o aumento do número de veículos motorizados e o aumento de acidentes de trânsito (TEIXEIRA, 1999)

Os cimentos de apatita têm recebido muito interesse para aplicações ortopédicas e odontológicas de reconstrução óssea, pois solidificam *in situ* como resultado da precipitação de cristais de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. A apatita constitui a maior parte da fase inorgânica do tecido ósseo e possui excelente osteocondutividade. Um dos primeiros estudos dos cimentos de apatita foi baseado no sistema α -fosfato tricálcico $[\alpha-Ca_3(PO_4)_2]$ (CARDENAS et al., 2008).

Os métodos tradicionais de reação de estado sólido levam a obtenção do α -fosfato tricálcico como fase majoritária, acrescida de fases indesejadas tais como β -fosfato tricálcico e hidroxiapatita (BERMUDEZ et al., 1994). A síntese por combustão é um método inovador para a obtenção do α -fosfato tricálcico. Consiste em uma técnica rápida que permite a obtenção do α -fosfato tricálcico com elevada pureza, o que não acontece com os métodos convencionais, e com tamanho de partícula nanométrico (VOLKMER et al., 2008a).

O cimento de fosfato de cálcio, no qual a cura é somente produzida pela água, não tem suficiente resistência mecânica, pois a liberação de água que não reage para a formação do cimento produz vazios no interior do mesmo (SUZUKI et al., 2001). Embora esta desvantagem pareça um pré-requisito eliminatório, ela apenas estabelece limitações ao seu uso, mas não impede sua aplicação, sendo considerado um material de prioridade dentro de focos estratégicos na área médica (HENCH, 1991).

Devido à grande demanda por biomateriais sintéticos para assistir ou substituir tecidos ósseos, e pelo grande percentual de falha destes implantes, numerosas pesquisas estão focadas na melhoria da resistência mecânica e no design dos implantes que degradam com o decorrer no processo natural de cura (DRIESENS et al., 1990).

O silício é o terceiro elemento traço de maior abundância presente no corpo humano e desempenha uma função importante na formação do tecido ósseo, encontra-se presente na zona ativa durante os primeiros estágios do crescimento do tecido ósseo. Sendo assim, a presença de silício em certas biocerâmicas também melhora a bioatividade e existe a possibilidade que a incorporação de silício ao cimento de apatita melhore a osteocondutividade deste cimento (CARDENAS et al., 2008).

Estudos demonstram que cimentos de silicato tricálcico [Ca_3SiO_5] podem induzir a formação de hidroxiapatita quando imersos no fluido corpóreo simulado (SBF). Por este motivo o silicato tricálcico pode ser um aditivo eficaz na melhoria da bioatividade e resistência mecânica dos cimentos de fosfato de cálcio convencionais (MOREJON-ALONSO et al., 2009)

2. OBJETIVOS

A obtenção de pós de α -fosfato tricálcico mediante duas rotas; por um lado, a síntese convencional, a reação de estado sólido, e por outro, uma rota não convencional para este fim, a síntese por combustão. A comparação das propriedades físico-químicas dos pós de α -fosfato tricálcico sinterizados mediante ambos os métodos.

A obtenção de cimentos de fosfato de cálcio a base de α -fosfato tricálcico obtido por ambas as rotas, para a comparação das propriedades físico-químicas e mecânicas. Com base aos resultados obtidos, será escolhido o α -fosfato tricálcico obtido por uma das rotas para a avaliação da adição de silicato tricálcico ao cimento de fosfato de cálcio.

O estudo da modificação das propriedades físico-químicas e mecânicas dos cimentos de α -fosfato tricálcico com a adição de silicato tricálcico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomaterial e Biocompatibilidade

Biomaterial é definido como aquele destinado a estar em contato com um sistema biológico para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo (WILLIAMS, 1999).

As situações nas quais os biomateriais são atualmente utilizados são imensamente diferentes às de uma década atrás. Embora implantes médicos sejam ainda muito importantes, tecnologias médicas atualmente abrangem uma variedade de sistemas de liberação de drogas e genes, engenharia de tecidos e terapia celular, dispositivos microeletrônicos e sistemas de diagnóstico por imagens baseados em nanotecnologia. Estas tecnologias ainda utilizam metais, cerâmicas e polímeros, mas também biopolímeros, nanopartículas, nanotubos de carbono. Estas mudanças implicam que os conceitos e expectativas de desempenho dos biomateriais também devam mudar.

Para incluir várias substâncias, que até agora não foram consideradas como biomateriais, este conceito foi redefinido. Atualmente, biomaterial é a substância que foi projetada para ter uma forma que, de maneira independente ou como parte de um sistema complexo, é usado para direcionar, pelo controle de interações com componentes do sistema vivo, o andamento de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, na medicina humana ou veterinária (WILLIAMS, 2009).

Biocompatibilidade refere-se à habilidade de um biomaterial de realizar a função para a qual foi criado, com relação a uma terapia médica, sem causar efeitos indesejados, locais ou sistemáticos no paciente, mas gerando a resposta celular ou de tecido mais favorável naquela situação específica, otimizando o desempenho clínico daquela terapia (WILLIAMS, 2008).

As situações que requerem a utilização de biomateriais são muitas, desde problemas estéticos até extração de tumores, sistemas de liberação de

fármacos de maneira controlada, doenças que ocasionam danos irreversíveis, defeitos congênitos com deficiências funcionais e atrofia com perda gradual de tecidos. Esses diferentes casos clínicos podem ser satisfeitos com biomateriais que desempenham a função desejada e, para isto é necessário que o mesmo possua um conjunto de propriedades específicas, isto é, seja biofuncional. Algumas das propriedades que asseguram a biofuncionalidade são: transmissão de cargas e distribuição de tensões, articulação com baixo atrito, preenchimento de cavidades, geração e aplicação de estímulos elétricos, transmissão de sons, transporte e emissão de drogas, guia para regeneração de tecidos, etc. (CAMPOS, 1999).

3.2 Avaliação "in vitro" da biocompatibilidade

Kokubo e colaboradores [KOKUBO et al., 1991] propuseram que o requerimento essencial para um material artificial se ligar ao tecido ósseo vivo é a formação de uma camada de apatita semelhante ao osso na sua superfície, quando implantado no corpo vivo, e que esta formação *in vivo* de apatita pode ser reproduzida em um fluido corpóreo simulado (SBF), com concentração iônica aproximadamente igual à do plasma sanguíneo humano (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação da concentração iônica dos SBFs com relação ao plasma sanguíneo humano, (KOKUBO, 2006).

	Concentração iônica (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma sanguíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF Original	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0,0
SBF Corrigido (c-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
SBF Revisado (r-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF Melhorado (n-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5

Isto significa que a bioatividade *in vivo* de um material pode ser predita a partir da formação de apatita na sua superfície em SBF. Desde então, a bioatividade *in vivo* de vários tipos de materiais tem sido avaliada pela formação de apatita em SBF. Mas a validade deste método não vem sendo avaliada sistematicamente (KOKUBO, 2006).

Existem alguns materiais que se ligam diretamente ao tecido ósseo vivo sem a formação de apatita na superfície. Apesar desta limitação, a avaliação da formação de apatita em SBF é útil na predição da bioatividade *in vivo* de um material, não só qualitativamente, mas quantitativamente. Este método pode ser utilizado para monitorar a bioatividade de materiais antes de serem realizados testes em animais, o número de animais usados e a duração dos testes pode ser consideravelmente reduzidos empregando este método, o qual pode auxiliar no desenvolvimento eficiente de novos tipos de materiais bioativos (KOKUBO, 2006).

A teoria da cristalização sugere que a ligação com o tecido ósseo (ou bioatividade) e a formação de apatita na solução de SBF são dois fenômenos distintos. Cálculos termoquímicos mostram que o plasma sanguíneo e o SBF são supersaturados com relação à formação de cristais de apatita. Em outras palavras, o sistema é metaestável e eventualmente passará a ser estável formando cristais de apatita. É só uma questão de tempo, este tempo é chamado de tempo de indução, e depende da facilidade e velocidade de formação de núcleos cristalinos grandes o suficiente para serem termodinamicamente estáveis e crescerem. Assim, quando cristais de apatita são formados ou precipitam em uma amostra imersa em SBF, isto significa que o tempo de imersão foi maior que o tempo de indução. O entendimento dos fatores que afetam a nucleação é essencial para entender o resultado de experimentos de biocompatibilidade em SBF (BONHER, 2009).

A utilização de um sistema *in vitro* para avaliar o potencial de ligação ao tecido ósseo de um material é um conceito muito atrativo e deve ser contemplado com muito cuidado. Esta opinião é compartilhada por numerosos cientistas, o que fica evidenciado pelo grande número de trabalhos descrevendo a utilização do SBF (BONHER, 2009).

3.3 Classificação dos Biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em (HENCH & WILSON, 1993);

Biotoleráveis

Os materiais biotoleráveis, representados principalmente por metais e polímeros, apresentam reações bioquímicas na interação com o tecido vivo. Embora algumas dessas reações sejam nocivas, são toleradas pelo meio biológico. São isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de uma camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros produtos por parte do material implantado.

Esses materiais são utilizados em função das propriedades mecânicas de sustentação. Os metais mais usados são: aço inoxidável, ligas de Vitalium [Cr-Co] e ligas de titânio. Usualmente, emprega-se o polimetilmetacrilato (PMMA) como polímero biotolerável (HENCH & WILSON, 1993).

Bionertes

Quando os materiais utilizados como implantes apresentam biocompatibilidade, mas, no entanto são bioinertes, o organismo vivo isola o dispositivo, com a formação de uma camada de tecido fibroso pouco vascularizado, de espessura mínima, quase inexistente. A aceitação é menor quanto maior a espessura desta camada (ALBREKTSSON et al., 1987).

Os materiais bioinertes mantêm suas propriedades físicas e mecânicas durante a vida útil do implante clínico; possuem reatividade bioquímica mínima com o tecido hospedeiro, sendo considerados estáveis. Nessa categoria, encontram-se os óxidos, como: alumina [Al₂O₃], titania [TiO₂], zircônia tetragonal policristalina [ZrO₂-TZP] e os materiais contendo carbono. Os materiais bioinertes são usados tanto em funções de revestimento, como de sustentação mecânica, principalmente em ortopedia, como cabeça de fêmur em implantes de quadril. Estas aplicações são possíveis, pois os materiais cerâmicos podem apresentar alta densidade relativa e facilidade de polimento, o que permite diminuir o coeficiente de atrito entre a cabeça de fêmur cerâmica e o componente acetabular, de polietileno ou cerâmica, comparado às cabeças de fêmur produzidas a partir de materiais metálicos (HENCH & WILSON, 1993).

Bioativos

Os materiais bioativos são aceitos pelo tecido hospedeiro e não produzem reações tóxicas ou nocivas. Em função da similaridade química entre esses materiais e a parte mineral óssea, os tecidos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento de células ósseas. Esses materiais são divididos em dois grupos, os reabsorvíveis e os de superfície ativa (HENCH & WILSON, 1993).

Bioativos Reabsorvíveis

As características dos materiais reabsorvíveis e bioativos possibilitam preenchimento das cavidades ósseas, servindo de suporte e condutor ósseo. Esses materiais implantados são absorvidos e transformados naturalmente em novo tecido ósseo, os principais são fosfato-tricálcico (TCP), $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, e sulfato de cálcio, $[(\text{CaSO}_4)_n \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Os materiais de superfície ativa, em geral, não são absorvidos, mas desenvolvem ligações químicas com o tecido vivo. Essas ligações auxiliam no processo de união e fixação da prótese. Fazem parte desse grupo: hidroxiapatita (HAp), $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, fluorapatita, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ e o biovidro (HENCH & WILSON, 1993).

Bioativos de Superfície Ativa

Os biomateriais de superfície ativa são propensos à nucleação *in situ* e crescimento de cristais de carbonato apatita na superfície, a partir de fluidos corpóreos. A atividade biológica da maioria desses materiais cerâmicos bioativos está relacionada com a sua capacidade de promover a formação de cristais de carbonato apatita análogos ao mineral ósseo e também associações específicas a proteínas ósseas, sendo o ponto inicial para a reconstrução do tecido (LEGEROS, 1991).

A formação de carbonato apatita reflete na propriedade de bioatividade dos biomateriais e na importância do desenvolvimento da interface implante/tecido para os materiais que apresentam esta propriedade em particular. O mecanismo envolvido apresenta as etapas de: acidificação do meio, como uma consequência da interação celular com o material; dissolução de materiais à base de fosfato de cálcio e formação de carbonato apatita, associada com uma matriz orgânica. Esta matriz pode incorporar íons carbonato ou Mg do fluido

biológico, necessários para a produção de uma matriz extracelular (proteína de colágeno e sem colágeno) e conseqüentemente à mineralização simultânea de fibrilas de colágeno e incorporação de cristais de HCA (hidroxicarbonatoapatita), recém formados no remodelamento do novo osso (ALBREKTSSON et al., 1987).

3.4 Biomateriais Cerâmicos

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman (DREESMAN, 1894) relatou o uso de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como um possível substituto para ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável.

A década de 70 marcou o início do uso mais intenso de materiais cerâmicos com propriedades que possibilitam a sua classificação como biocerâmicas. A primeira biocerâmica com uso muito difundido neste período foi a alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (HULBERT et al., 1970), que se apresenta como bioinerte. Este material, devido a sua boa biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, vem sendo usado com freqüência até hoje em próteses ortopédicas que substituam ossos ou parte deles que são submetidos, na sua atividade funcional, a esforços elevados. Exemplos típicos do emprego de alumina são as próteses para a substituição da cabeça do fêmur que faz a articulação com o ílaco e a substituição de dentes por dentes artificiais implantáveis.

Além da alumina densa, outras cerâmicas como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente. O uso das biocerâmicas tem se estendido desde o emprego isolado do material até outras formas de utilização, como por exemplo, no revestimento de próteses metálicas ou na associação com materiais poliméricos, tais como o colágeno (KAWACHI, 2000).

Devido ao aumento do número de materiais cerâmicos utilizados como biomateriais e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, tem-se procurado classificá-los em diversos grupos. Assim, em termos gerais, as biocerâmicas são classificadas em bioinertes e bioativas (AOKI, 1988).

De acordo com a Conferência da Sociedade Européia para Biomateriais realizada na Inglaterra em 1986 (WILLIAMS, 1987), o termo bioinerte não é adequado, já que todo material induz algum tipo de resposta do tecido hospedeiro, mesmo que mínima, devendo, por este motivo, ser evitado. No entanto, o termo ainda é comumente utilizado, tendo sido definido por June Wilson (WILSON, 1997) como sendo um material que apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material.

Como exemplos de biocerâmicas bioinertes podemos citar a alumina (α - Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2). Por outro lado, uma biocerâmica bioativa (termo ainda aceito) é definida como aquela que induz uma atividade biológica específica (WILLIAMS, 1987). Como exemplos destas últimas destacam-se a hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], o fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] e os biovidros.

Outra classificação corrente é a estabelecida por Larry Hench (HENCH, 1991) na qual as cerâmicas são agrupadas em quatro classes, de acordo com a resposta desenvolvida na interface tecido vivo/ implante, conforme apresentado na Tabela 2. Uma das desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas é a reduzida resistência mecânica, que restringe seu uso à regiões que não requeiram sustentação. Uma forma de contornar tal restrição é a utilização de metais revestidos com cerâmicas por técnicas como o Plasma Spray, que permitem aliar as vantagens intrínsecas das biocerâmicas com a resistência do metal.

As biocerâmicas têm sido empregadas na forma densa e na forma porosa, como indicado na Tabela 2. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com

dimensões adequadas pode favorecer o crescimento de tecido através deles, fazendo com que ocorra um forte entrelaçamento do tecido com o implante, aumentando, por conseguinte, a resistência do material in vivo

Tabela 2. Classificação das Biocerâmicas (HENCH, 1991).

Tipo de biocerâmica	Interações com os tecidos	Exemplos
Inertes	Não há interações químicas nem biológicas	Alumina
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos através dos poros	Aluminatos e hidroxiapatita porosos
Bioativas	Ocorre uma forte ligação na interface osso-implante	Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas
Reabsorvíveis	As cerâmicas são degradadas e substituídas pelos tecidos	Gesso e fosfato tricálcico

Materiais cerâmicos de alta densidade têm sido investigados, ao longo dos anos, para as mais diversas finalidades, sobretudo, cerâmicas capazes de um bom desempenho no enfoque médico, ou seja, desde instrumentação para diagnósticos e análises clínicas, até substitutos funcionais para o reparo de diferentes porções do esqueleto (DUBBY et al., 1996).

As cerâmicas densas de uso clínico são consideradas multifuncionais e podem pertencer a diferentes categorias: óxidos simples, covalentes, sais de cálcio, silicatos, vitrocerâmicas e compósitos (RAVAGLIOLI & KRAJEWSKI, 1992).

Algumas cerâmicas, mesmo com boa densificação e microestrutura adequada são incapazes de apresentar alto desempenho mecânico, como é o caso da HAp e demais fosfatos de cálcio. Embora esta desvantagem pareça um pré-requisito eliminatório, ela apenas estabelece limitações ao seu uso, mas não impede sua aplicação, sendo considerado um material de prioridade dentro de focos estratégicos na área médica (HENCH, 1991).

As deficiências de caráter mecânico, normalmente estão associadas à porosidade do material. Várias propriedades mecânicas (dureza, tenacidade, resistência à flexão e à compressão, etc.) demonstram uma redução com o aumento da microporosidade (HENCH, 1991).

As propriedades atingidas por uma cerâmica de baixa porosidade são de maior interesse para fins estruturais. A principal aplicação das cerâmicas densas na área médica é para substituição, reparo e preenchimento de pequenas porções ósseas. A hidroxiapatita, o α -fosfato tricálcico e a mistura destes representam os fosfatos de cálcio mais empregados na área médica, porém não são recomendados em aplicações que requerem grande sustentação de cargas (HENCH & WILSON, 1993).

Materiais cerâmicos são largamente utilizados em implantes por apresentarem aspectos como, alta resistência à compressão, propriedades anti-corrosivas, biocompatibilidade e por apresentarem diferentes interações com o tecido vivo. As principais cerâmicas utilizadas em implantes são alumina, zircônia, biovidros, hidroxiapatita e fosfatos de cálcio (HENCH, 1991).

3.5 Ortofosfatos de Cálcio

Estes materiais são de interesse elevado pois representam a parte inorgânica de dentes, tecidos ósseo e calcificado (no caso de doenças). Devido a sua grande semelhança química com o tecido ósseo, vários ortofosfatos de cálcio têm ótima biocompatibilidade e bioatividade, o que possibilita o seu emprego na produção de implantes monolíticos ou no revestimento superficial de outros (DOROZHKIN, 2009).

A Tabela 3 apresenta as principais características químicas dos ortofosfatos de cálcio existentes e a Tabela 4 apresenta dados cristalográficos dos mesmos.

Tabela 3. Ortofosfatos existentes e suas principais propriedades (FERNANDEZ et al., 1999).

Ca/P ionic ratio	Compound	Chemical formula	Solubility at 25 °C, $-\log(K_s)$	Solubility at 25 °C, g/L	pH stability range in aqueous solutions at 25°C
0.5	Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	~ 18	0.0 – 2.0
0.5	Monocalcium phosphate anhydrous (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	~ 17	^[c]
1.0	Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), mineral brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	~ 0.088	2.0 – 6.0
1.0	Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA), mineral monetite	CaHPO_4	6.90	~ 0.048	^[c]
1.33	Octacalcium phosphate (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	~ 0.0081	5.5 – 7.0
1.5	α -Tricalcium phosphate (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	~ 0.0025	^[a]
1.5	β -Tricalcium phosphate (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	~ 0.0005	^[a]
1.2 – 2.2	Amorphous calcium phosphate (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3 - 4.5$; 15 – 20% H_2O	^[b]	^[b]	~ 5 – 12 ^[d]
1.5 – 1.67	Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA) ^[e]	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$, ^[f] $(0 < x < 1)$	~ 85.1	~ 0.0094	6.5 – 9.5
1.67	Hydroxyapatite (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	~ 0.0003	9.5 – 12
1.67	Fluorapatite (FA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	~ 0.0002	7 – 12
2.0	Tetracalcium phosphate (TTCP), mineral hilgenstockite	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38 – 44	~ 0.0007	^[a]

^[a] These compounds cannot be precipitated from aqueous solutions.

^[b] Cannot be measured precisely. However, the following values were found: 25.7 ± 0.1 (pH = 7.40), 29.9 ± 0.1 (pH = 6.00), 32.7 ± 0.1 (pH = 5.28).

^[c] Stable at temperatures above 100°C.

^[d] Always metastable.

^[e] Occasionally, CDHA is named as precipitated HA.

^[f] In the case $x = 1$ (the boundary condition with Ca/P = 1.5), the chemical formula of CDHA looks as follows: $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$.

Tabela 4. Dados cristalográficos dos ortofosfatos de cálcio, (ELLIOT, 1994).

Compound	Space group	Unit cell parameters	Z ^[a]	Density, g cm ⁻³
MCPM	triclinic $P\bar{1}$	$a = 5.6261(5)$, $b = 11.889(2)$, $c = 6.4731(8)$ Å, $\alpha = 98.633(6)^\circ$, $\beta = 118.262(6)^\circ$, $\gamma = 83.344(6)^\circ$	2	2.23
MCPA	triclinic $P\bar{1}$	$a = 7.5577(5)$, $b = 8.2531(6)$, $c = 5.5504(3)$ Å, $\alpha = 109.87(1)^\circ$, $\beta = 93.68(1)^\circ$, $\gamma = 109.15(1)^\circ$	2	2.58
DCPD	monoclinic Ia	$a = 5.812(2)$, $b = 15.180(3)$, $c = 6.239(2)$ Å, $\beta = 116.42(3)^\circ$	4	2.32
DCPA	triclinic $P\bar{1}$	$a = 6.910(1)$, $b = 6.627(2)$, $c = 6.998(2)$ Å, $\alpha = 96.34(2)^\circ$, $\beta = 103.82(2)^\circ$, $\gamma = 88.33(2)^\circ$	4	2.89
OCP	triclinic $P\bar{1}$	$a = 19.692(4)$, $b = 9.523(2)$, $c = 6.835(2)$ Å, $\alpha = 90.15(2)^\circ$, $\beta = 92.54(2)^\circ$, $\gamma = 108.65(1)^\circ$	1	2.61
α -TCP	monoclinic $P2_1/a$	$a = 12.887(2)$, $b = 27.280(4)$, $c = 15.219(2)$ Å, $\beta = 126.20(1)^\circ$	24	2.86
β -TCP	rhombohedral $R\bar{3}cH$	$a = b = 10.4183(5)$, $c = 37.3464(23)$ Å, $\gamma = 120^\circ$	21 ^[b]	3.08
HA	monoclinic $P2_1/b$ or hexagonal $P6_3/m$	$a = 9.84214(8)$, $b = 2a$, $c = 6.8814(7)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ (monoclinic); $a = b = 9.4302(5)$, $c = 6.8911(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ (hexagonal)	4 2	3.16
FA	hexagonal $P6_3/m$	$a = b = 9.367$, $c = 6.884$ Å, $\gamma = 120^\circ$	2	3.20
TTCP	monoclinic $P2_1$	$a = 7.023(1)$, $b = 11.986(4)$, $c = 9.473(2)$ Å, $\beta = 90.90(1)^\circ$	4	3.05

^[a] Number of formula units per unit cell.

^[b] Per the hexagonal unit cell.

Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)

ACP (fosfato de cálcio amorfo, $[\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, $n = 3-4.5$; 15–20% H_2O) é frequentemente encontrado como uma fase de transição na formação de ortofosfatos de cálcio em sistemas aquosos. Usualmente, o ACP é a primeira fase a precipitar da solução supersaturada preparada pela rápida

mistura de soluções contendo íons de cálcio e ortofosfato. Acredita-se que o ACP seja formado no início da precipitação, devido a sua menor energia superficial, quando comparado com OCP (fosfato octocálcico) e apatitas. O percentual da fase amorfa do ACP aumenta com o aumento da concentração na solução de Ca^+ e PO_4^{-3} , assim como com o pH da solução para uma menor temperatura de cristalização (DOROZHKIN, 2009).

Como todos os compostos amorfos são caracterizados pela falta de ordem a longo alcance, a discussão sobre a estrutura cristalina do ACP torna-se problemática. Com relação à ordem a curto alcance, é também uma incerteza, pois depende das condições de preparação, armazenamento, etc. É bem conhecido que o ACP contém de 10 a 20 % em massa de água presente com uma ligação forte, a qual é removida com secagem a vácuo a temperaturas elevadas. Por outro lado, foi proposto que a unidade estrutural básica do ACP é um cluster de íons com a composição $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$, de formato esférico apresentando um diâmetro de 9.5 Å (Figura 1). Estes clusters foram encontrados experimentalmente como os primeiros núcleos durante a precipitação de HA e um modelo foi desenvolvido para descrever a cristalização de HA, que acontece pela união destes clusters [DOROZHKIN, 2009].

Biologicamente, o ACP (frequentemente contendo íons de Na^+ , Mg^+ , carbonato e pirofosfato) é encontrado em calcificações patogênicas em tecidos moles (e.g., calcificações de válvulas do coração em pacientes). Na medicina, o ACP puro é usado em cimentos de ortofosfato de cálcio e como material de enchimento na odontologia. Compósitos bioativos de ACP com polímeros têm propriedades desejadas para o uso em odontologia e cirurgia, devido a sua razoável solubilidade e pH fisiológico em soluções aquosas (DOROZHKIN, 2009).

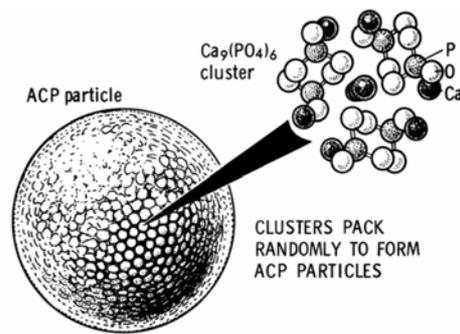


Figura 1. Modelo da estrutura do fosfato de cálcio amorfo (ACP), (POSNER, 1980).

β -Fosfato Tricálcico (β -TCP)

β -TCP (β -fosfato triálcico, [β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]; o nome quimicamente correto é beta-fosfato de cálcio tribásico) não pode ser precipitado de soluções aquosas. É uma fase de alta temperatura, que só pode ser preparada a temperaturas superiores a 800°C pela decomposição térmica de CDHA (hidroxiapatita deficiente em cálcio) ou pela reação em estado sólido de ortofosfatos de cálcio ácidos, e.g., DCPA (fosfato dicálcico não hidratado), com uma base, e.g., CaO. Além das rotas de preparação química, β -TCP substituído ionicamente pode ser preparado pela calcinação de ossos: este tipo de β -TCP é ocasionalmente chamado de "cinza de osso". No β -TCP existem três grupos PO_4^{3-} cristalograficamente não equivalentes localizados em pontos do cristal, cada tipo com diferente comprimento de ligação intratetraedral e ângulo (DOROZHKIN, 2009).

A temperaturas superiores a 1125°C, o β -TCP se transforma na fase de alta temperatura α -TCP. Sendo a fase estável a temperatura ambiente, o β -TCP é menos solúvel em água que o α -TCP (Tabela 3). Assim, a estrutura ideal de β -TCP contém vacâncias estruturais de cálcio que são pequenas demais para acomodar íons de cálcio, mas possibilitam a inclusão de íons magnésio, que desta maneira estabilizam a estrutura. O β -TCP puro nunca ocorre em calcificações biológicas. Só a forma com substituições de Mg, (β -TCMP – β -fosfato tricálcico de magnésio, β - $(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$), é encontrada em pedras urinárias, caries dentais, cartilagem artrítica, assim como em alguns depósitos de tecidos moles. Porém, não foi observado em esmalte, dentina ou osso (DOROZHKIN, 2009).

Na biomedicina, o β -TCP é usado em cimentos de ortofosfatos de cálcio. Em combinação com HA, o β -TCP forma um fosfato de cálcio bifásico (BCP). Ambos BCP e β -TCP são amplamente utilizados como biocerâmicas para substituição óssea (DOROZHKIN, 2009).

α -Fosfato Tricálcico (α -TCP)

α -TCP (α -fosfato tricálcico, $[\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$; o nome quimicamente correto é alfa-fosfato tricálcico tribásico), é usualmente preparado a partir do β -TCP pelo aquecimento acima de 1125°C e pode ser considerada uma fase de alta temperatura do β -TCP (Figura 3). Nos inícios desta década, foi redescoberta a presença de silicatos estabilizados de α -TCP a temperaturas inferiores a $800 - 1000^\circ\text{C}$, conhecimento este que foi esquecido. Este tipo de α -TCP é chamado de "α-TCP estabilizado por silício". Embora o α -TCP e o β -TCP tenham exatamente a mesma composição química, eles diferem na estrutura cristalina e solubilidade, Tabela 3. A fase β -TCP é mais estável que a fase α -TCP. Assim, o α -TCP é mais reativo em sistemas aquosos, tem maior energia específica e pode ser hidrolisado a uma mistura de outros fosfatos de cálcio (DOROZHKIN, 2009).

O α -TCP nunca ocorre em calcificações biológicas, mas na medicina o α -TCP quimicamente puro é usado em cimentos de fosfato de cálcio (CFC). A desvantagem da utilização do α -TCP é a sua rápida velocidade de reabsorção, a qual limita a sua aplicação em esta área. O α -TCP estabilizado com silício (mais precisamente como um composto bifásico estabilizado com HA), tem sido comercializado como matéria prima para a produção de scaffolds de cerâmica porosa bioabsorvível (DOROZHKIN, 2009).

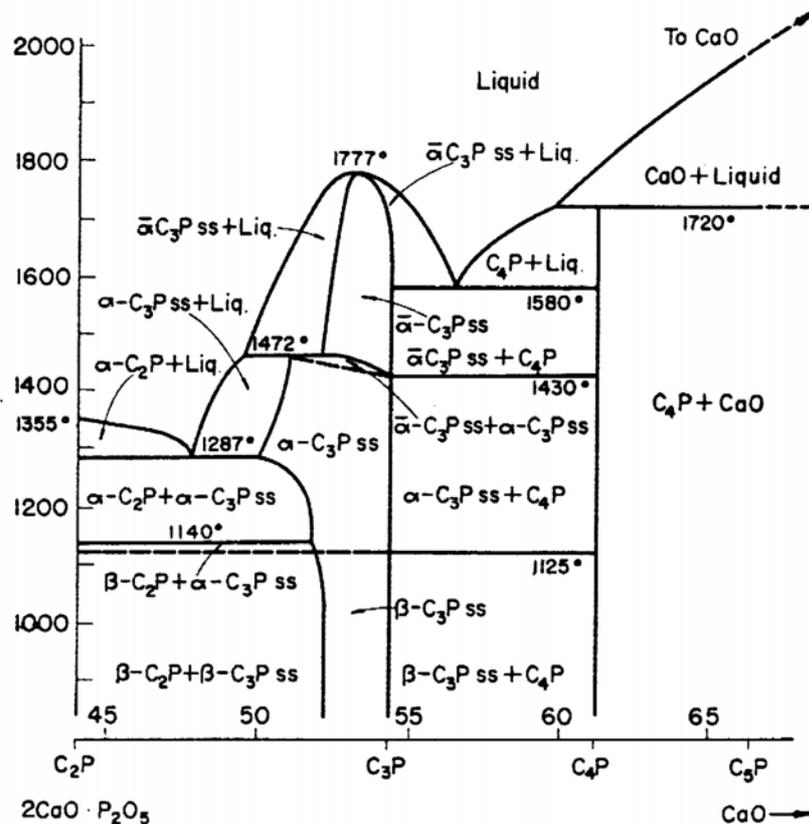


Figura 2. Sistema $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{P}=\text{P}_2\text{O}_5$ (WELCH, 1961)

Métodos Tradicionais de Obtenção do α -TCP

Pós de fosfato de cálcio são geralmente sintetizados em soluções aquosas (AOKI, 1991). É sabido que a hidroxiapatita é o fosfato de cálcio menos solúvel e mais estável em soluções aquosas com pH maior que 4,2 (FERREIRA et al., 2003). A hidroxiapatita é sintetizada tanto em meios neutros quanto com alcalinidade alta (LUI et al., 2003; TAS et al., 1997) para assegurar a estabilidade térmica da fase formada após a sinterização em altas temperaturas (1100-1300°C). A síntese de HA pura em meio neutro (LUI et al., 2003; BAYRAKTAR et al., 1999) ou pouco ácido (LUI et al., 2003; EBRAHIMPOUR et al., 1993) é uma tarefa mais difícil, ocorrendo normalmente o aparecimento da fase β -TCP.

Os métodos tradicionais de reação de estado sólido para a obtenção do α -TCP partem da mistura de fosfatos de cálcio, fosfato de cálcio anidro [CaHPO_4] ou γ -pirofosfato de cálcio ($\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), com carbonato de cálcio [CaCO_3], que após homogeneizados são calcinados a temperaturas superiores a 1250°C e

posteriormente resfriados bruscamente até a temperatura ambiente (BERMÚDEZ et al., 1994; MONMA et al., 1984).

Obtenção do α -TCP via síntese por combustão

A reação de combustão parte de uma mistura de reagentes que oxidam facilmente (tais como nitratos, sulfatos, carbonatos, etc.) e um combustível orgânico (tal como uréia, carboidrazida, hidrazida maleica, etc.), que age como um agente redutor (JAIN et al., 1981). A solução é aquecida até a ebulição e auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável, resultando normalmente na obtenção de um pó fino, seco e geralmente cristalino. Embora, reações redutoras, tais como esta, sejam exotérmicas e geralmente conduzam à explosão se não forem controladas, a combustão de misturas de nitratos com uréia e/ou glicina, usualmente, são reações autopropagantes e não explosivas. A grande quantidade de gás formado pode resultar na formação de chamas, que podem atingir temperaturas acima de 1000°C.

Síntese de combustão em solução é uma técnica de uso comprovado para obtenção de α -alumina com pureza elevada (TONIOLO et al., 2005a). A combustão, sendo rápida e de baixo consumo de energia, atraiu muito interesse e foi utilizada na síntese de vários óxidos tais como: α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ (TONIOLO et al., 2007), Cr₂O₃ nanocristalino e CrO₃ amorfo (LIMA et al., 2006) e NiO (TONIOLO et al., 2005b). A obtenção de óxidos mais complexos, como SrTiO₃ (ISHIKAWA et al., 2008), BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ (CHENA et al., 2008) e de varistores à base de ZnO (SOUSA et al., 1999; 2000; 2002) também foram obtidos pelo método da síntese por combustão.

A obtenção de fosfatos de cálcio pelo método de combustão foi relatada por Tas (TAS, 2000) e Volkmer e seus colaboradores (VOLKMER et al., 2008a; 2009), que utilizaram uréia como combustível, por Volkmer e seus colaboradores (VOLKMER et al., 2008b) que usaram o combustível glicina e por Sasikumar e Vijayaraghavan (SASIKUMAR & VIJAYARAGHAYAN, 2008), que em seu estudo utilizaram mistura entre ácido succínico e ácido nítrico como combustível.

As maiores vantagens da utilização desta técnica para a obtenção do α -TCP são a pureza, pois se obteve apenas o α -TCP como fase presente (VOLKMER et al., 2008b), o que não ocorre quando se utiliza o método convencional, a rapidez da técnica e a obtenção de partículas com tamanho de partícula nanométrico.

Hidroxiapatita (HA)

HA (ou HAp) (Hidroxiapatita, $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$), usualmente escrita como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ para denotar que a célula unitária cristalina é formada por duas moléculas), é o segundo ortofosfato de cálcio mais estável, depois da Fluorapatita (FA) e o menos solúvel. A HA quimicamente pura cristaliza com uma estrutura monoclinica. Porém, para temperaturas superiores a 250°C , existe uma transição de fase monoclinica para hexagonal. Algumas impurezas, como substituições parciais de hidroxilas por fluoretos ou cloretos, estabilizam a estrutura hexagonal da HA a temperatura ambiente. Por este motivo, a HA e raramente a fase estequiométrica e só alguns cristais de HA natural sempre exibem o grupo espacial hexagonal. A estrutura hexagonal da HA é a mais comum para aplicações biomédicas (DOROZHKIN, 2009).

Varias técnicas podem ser utilizadas para a precipitação da HA, elas podem ser divididas em reações de estado sólido e métodos úmidos, que incluem precipitação, hidrotérmica e hidrólise de outros ortofosfatos de cálcio. Ainda nas condições ideais de estequiometria, os precipitados não são estequiométricos, sugerindo a formação intermediária de fases precursoras. A HA pura nunca acontece em sistemas biológicos. Por outro lado, devido às semelhanças químicas com a parte mineral de ossos e dentes, a HA é amplamente utilizada como recobrimento em implantes ortopédicos (prótese de quadril) e dentários. Partículas de HA podem ser igualmente implantadas. Devido à grande semelhança com a apatita biológica, HA tem sido utilizada em sistemas de liberação de drogas (DOROZHKIN, 2009).

3.6 Cimentos de Fosfato de Cálcio (CFC)

O termo “cimento de fosfato de cálcio” foi introduzido por Gruninger e colaboradores (DRIESSENS et al., 1993). Segundo eles, um cimento desse

tipo pode ser preparado misturando-se um sal de fosfato de cálcio com água ou com uma solução aquosa para que se forme uma pasta que possa reagir à temperatura ambiente ou corporal a fim de dar lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio e dê pega por meio do intercruzamento dos cristais deste precipitado.

Os cimentos de fosfato de cálcio são constituídos por um componente ácido e outro básico, os quais, quando se misturam com água, reagem para formar um ou vários produtos com uma acidez intermediária à dos produtos de partida. Os cimentos de fosfatos de cálcio estão sendo objeto de intenso estudo nos últimos anos devido à potencial utilidade em aplicações biomédicas e também por serem materiais biocompatíveis que endurecem ou pegam no sítio de implantação (CHOW, 1991; DRIESSENS et al., 1997).

As principais vantagens dos cimentos de fosfato de cálcio são:

- não é necessário de dar forma à cavidade;
- mínima cavidade;
- o fato de sua preparação ser realizada durante o ato cirúrgico;
- um ótimo contato entre osso e implante;
- biocompatibilidade e bioatividade.

Ainda, os cimentos de fosfato de cálcio devem possuir os requisitos necessários aos cimentos biomédicos para a aplicação clínica (LEMAITRE et al., 1987):

- ausência de toxicidade;
- perfeita adesão ao tecido duro;
- ausência de propriedades alogênicas ou carcinogênicas;
- fácil manipulação;
- dar pega e endurecer “in vivo” dentro de um tempo razoável;
- resistência mecânica apropriada e permanente;
- reabsoribilidade;
- condutor e estimulador da formação de novo tecido ósseo;
- tempos de pega e endurecimento controláveis.

Os requisitos ideais de um CFC para reparações ósseas são os seguintes (DRIESENS et al., 1997).

- O tempo requerido para a mistura deve ser curto: 1 min ou menos;
- O tempo de pega deve ser tal que permita a manipulação apropriada do material sem ser demasiadamente longo: a pega deve iniciar-se por volta de 5 min e finalizar-se entre 15 ou 20 min;
- O tempo de preparo da massa (tempo durante o qual se pode moldar o material sem afetar sua resistência final) deve ser próximo ao tempo de pega inicial: por volta de 5 min;
- O tempo de coesão (o momento a partir do qual o cimento não se incha nem se desintegra em contato com os fluidos corporais) deve ser mais curto que o tempo de preparo e de pega inicial;
- A resistência à compressão final deve ser pelo menos similar à do tecido reparado;
- Não deve produzir calor durante a pega;
- O pH deve ser neutro (6,5 - 8,5) durante e depois da pega para evitar efeitos citotóxicos.

O primeiro cimento de fosfato de cálcio comercial desenvolvido se deve a Brown e Chow, (BROWN & CHOW, 1985). Eles encontraram que misturas de pós de fosfato tetracálcico (TTCP) e fosfato dicálcico (DCPD) davam pega ao serem misturados com água, devido à dissolução dos fosfatos de cálcio constituintes e à precipitação de finos cristais de hidroxiapatita, cujo entrelaçamento proporciona a resistência mecânica do material resultante.

A reação de pega dos cimentos de fosfato de cálcio é fixada pelos componentes do cimento em pó. Quando os constituintes do cimento (sais de fosfato de cálcio) são misturados com o líquido para a reação, eles começam a dissolver na solução, e esta solubilização ocorre até que a composição do líquido encontre um ponto invariante, que é a interseção das isotermas de solubilidade dos componentes no líquido utilizado, ou o ponto de saturação da solução no caso de um único sal de fosfato de cálcio. Quando esse ponto é encontrado, solubilizações adicionais dos sais de fosfato de cálcio só poderão ocorrer se ocorrer a precipitação de algum fosfato de cálcio, com o qual a

solução aquosa está supersaturada, removendo íons cálcio e fosfato da solução.

3.6.1 Sistema α -TCP

Dos sistemas de CFC estudados, somente aquele baseado no α -TCP cumpre com o requisito referente ao pH (entre 6,5 e 8,5) (DRIESSENS et al., 1997). Poucos estudos têm sido realizados para otimizar o desempenho mecânico dos CFC baseados no α -TCP. A adição de hidroxiapatita precipitada a esses cimentos em níveis de até 4% tem sido relatada como favorável à resistência à compressão do material, ao mesmo tempo que adições de CaO de até 3% tem um efeito prejudicial sobre a resistência (BERMUDEZ et al., 1994).

Driessens e colaboradores (GINEBRA et al., 1995) estudaram o efeito da temperatura e diferentes aditivos sobre diversas propriedades do cimento de α -TCP. Na temperatura do corpo, há um aumento da resistência mecânica durante a pega, comparada à obtida na temperatura ambiente, o que foi explicado pelo aumento da velocidade da reação de pega. As adições de carbonatos solúveis, pirofosfatos e sobretudo de sais de magnésio retardam a pega e pioram a resistência do cimento. A presença de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, β -TCP ou hidroxiapatita sinterizada, em quantidade de até 10%, não teve efeito sobre a resistência. Adições de ágar, ácido algínico, caseína, polivinilpirrolidona, dodecilsulfato de sódio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, gelatina e glutaldialdeído foram prejudiciais para as propriedades do cimento.

Resumindo-se as características do cimento de α -TCP desenvolvido e avaliado por Driessens e colaboradores (Driessens et al., 1997; Ginebra et al., 1995), pode-se dizer que:

- o pó consiste em 98% de α -TCP (com aproximadamente 15% de β -TCP como impureza) e 2 % de hidroxiapatita precipitada (PHA);
- o líquido é uma solução aquosa de Na_2HPO_4 a 2,5%;
- a relação líquido/pó é de 0,32 mL/g;
- o tempo de mistura é de 1 min;

- o tempo de moldagem, durante o qual se deve colocar o material no local de implante, é de até 4 min;
- o tempo de pega à temperatura do corpo é em torno 6 min; depois disso, pode-se fechar a ferida;
- o cimento não incha nem desintegra quando exposto a fluidos corporais depois de 3 ou 4 min do início da mistura;
- não apresenta retração nem expansão durante a pega;
- não há liberação de calor durante a pega;
- a resistência à compressão final é de 40 MPa, alcançando-se 60 % deste valor em 6 h à temperatura do corpo, em solução de Ringer;
- o pH da massa de cimento permanece quase neutro durante e depois da pega;
- o cimento não é citotóxico;
- o cimento é biocompatível e estimula a neoformação óssea em cavidades ósseas experimentais (JANSEN et al., 1995).

3.6.2 Influência da Microestrutura nas Propriedades Mecânicas de Cimentos

A previsão da resistência das massas de cimento não necessita de um conhecimento exato da microestrutura em escala atômica. A resistência mecânica somente parece depender das características estruturais em uma escala maior. Os principais parâmetros que determinam a resistência dos cimentos são:

- a porosidade total;
- a distribuição de tamanho de poros;
- a presença de defeitos no sistema;
- a homogeneidade ou heterogeneidade do sistema.

Seguindo um raciocínio puramente intuitivo, deve-se esperar que a inclusão de poros conduza à diminuição da resistência de qualquer sistema. Têm-se feito numerosas expressões matemáticas empíricas para relacionar a resistência de massas de cimentos com sua porosidade total (MINDESS, 1985).

Na atualidade, existe forte evidência experimental de que para uma porosidade total dada, a distribuição de tamanhos de poro tem um forte efeito sobre a resistência de massas de cimento. Os resultados experimentais demonstram que quanto maior a proporção de poros pequenos para uma dada porosidade total, mais resistente será o material (MINDESS, 1985).

A relativamente baixa resistência à flexão das massas de cimento tradicionais tem sido atribuída à presença de macroporos difíceis de detectar pelos métodos de porosimetria tradicionais de absorção de gás e de mercúrio. A eliminação desses macrodefeitos leva a drásticos incrementos na resistência, ainda na presença de um volume de microporosidade apreciável.

Segundo Alford (ALFORD, 1981), a resistência está controlada por um defeito crítico que, nas massas de cimento, é o poro maior. Os poros na massa atuam como concentradores de tensão, e uma redução de seu tamanho reduzirá também a magnitude do campo de intensidade de esforço associado.

3.7 Cimentos de Fosfatos de Cálcio modificados

Devido à grande demanda por biomateriais sintéticos para assistir ou substituir tecidos ósseos, e pelo grande percentual de falha destes implantes, grande parte das pesquisas está focada na melhoria da resistência da interface implante-tecido, e no design dos implantes que degradam com o decorrer no processo natural de cura (DRIESSENS et al., 1990).

O cimento de fosfato de cálcio, no qual a cura é somente produzida pela água, não tem suficiente resistência mecânica, pois a liberação de água que não reage para a formação do cimento produz vazios no interior do mesmo (SUZUKI et al., 2001).

3.7.1 Considerações Gerais sobre os Silicatos de Cálcio

Fases do Cimento Hidráulico Convencional

As fases de silicato de cálcio presentes no cimento hidráulico convencional são as seguintes (TAYLOR, 1990):

Alita

É o constituinte mais importante de todos os clinkers de cimentos Portland, correspondendo a 50-70% de sua composição. É um silicato tricalcico $[\text{Ca}_3\text{SiO}_5]$ modificado na sua composição e estrutura cristalina pela incorporação de íons externos, especialmente Mg^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} . Reage relativamente rápido com água e em cimentos Portland normais é a fase constituinte mais importante para o desenvolvimento de resistência; para tempos de até 28 dias, é por longe o mais importante.

Belita

Constitui de 15-30% do clinker de cimento Portland normal. É um silicato dicálcico $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]$ modificado pela introdução de íons externos, se encontra presente total ou parcialmente na forma beta polimórfica. Reage lentamente com água, assim contribui pouco na resistência nos primeiros 28 dias, mas substancialmente para o posterior aumento da resistência que acontece com os anos. Para um ano, as resistências obtidas da alita pura e belita pura são aproximadamente iguais em condições semelhantes.

Modelos Estruturais do gel C-S-H

Duas fases cristalinas podem ser preparadas em suspensões aquosas abaixo de 100°C , são a 1.4-nm tobermirita $[\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_9]$ aprox. e jannita $[\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}]$. Vários tipos de silicato de cálcio hidratado são intermediários em estrutura entre estes compostos e o gel de C-S-H. Duas bem definidas são C-S-H (I) e C-S-H (II), que são relacionadas com 1.4-nm tobermirita e jannita, respectivamente. Intentos de sinterizar 1.4-nm tobermirita e jannita a partir de suspensões aquosas a temperatura ambiente normalmente levam à obtenção de produtos semicristalinos.

Na estrutura do silicato de cálcio (Figura 3), pares de tetraedros dividem átomos de oxigênio com colunas de poliedros de Ca-O, os quais na 1.4-nm tobermirita e por analogia na jannita, são condensados em forma de camadas de CaO_2 (TAYLOR, 1990).

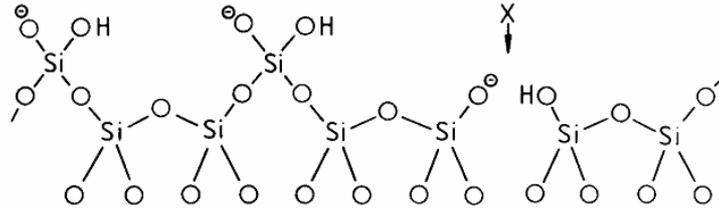


Figura 3. Cadeia de silicato do tipo presente na 1.4-nm tobermirita e na jannita. Na estrutura da tobermirita os átomos de oxigênio, embaixo na figura, são também parte da camada central de CaO_2 . Os tetraedros na fileira inferior são descritos como emparelhados e aqueles na fileira superior como pontes. Uma ponte está incompleta (em X). As posições sugeridas dos átomos de hidrogênio e as cargas negativas balanceadas pelos cátions entre as camadas são incluídas (TAYLOR, 1986).

Hidratação das fases de Silicato de Cálcio

Na química dos cimentos, o termo "hidratação" denota a totalidade de mudanças que ocorrem quando um cimento anidro, ou uma de suas fases constituintes, é misturado com água. As reações químicas que acontecem são geralmente mais complexas que a simples conversão de um composto anidro em seu correspondente hidratado.

A mistura de cimento com água, em proporções tais que permitam a solidificação e endurecimento, é chamada de pega. A solidificação implica uma rigidez sem um ganho significativo na resistência à compressão, e tipicamente ocorre em poucas horas. Endurecimento é o significativo ganho na resistência à compressão, e é normalmente um processo lento. O ganho de resistência à compressão acontece em paralelo com a reação de hidratação.

O silicato de cálcio hidratado formado na hidratação do C_3S ou $\beta\text{-C}_2\text{S}$ é uma variedade particular do C-S-H, o qual é o nome genérico de qualquer silicato de cálcio hidratado amorfo ou de pouca cristalinidade. Os traços indicam que nenhuma composição está implicada, e são necessárias, pois CSH na nomenclatura da química dos cimentos denota o material de composição específica $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O termo "gel C-S-H" é às vezes usado para distinguir o material formado no cimento. C_3S ou $\beta\text{-C}_2\text{S}$ formam outras variantes do C-S-H (TAYLOR, 1990).

Diamond (DIAMOND, 1976) distinguiu quatro tipos morfológicos de gel C-S-H visível nas superfícies de fratura do cimento. Tipo I, proeminente em

estágios iniciais, foi o material fibroso, as fibras têm aproximadamente 2 um de comprimento. Tipo II, descrito como colméias de abelha com formato reticular, é um produto de estágios iniciais. Tipo III, proeminente em pastas mais envelhecidas como um formato mais massivo, aparentemente consiste em grãos com empacotamento fechado. Tipo IV, ainda mais massivo, observado em pastas envelhecidas.

Jennings e colaboradores (JENNINGS et al., 1981) distinguiram três principais etapas na formação de produtos em pastas de C_3S : um produto inicial formado durante as primeiras 4 h, um produto intermediário formado para 4-24 h, e o produto final formado subsequentemente. O produto inicial é descrito como folhas ou colméias de abelha, que parecem exfoliar da superfície de C_3S , provavelmente com alguma quantidade de $Ca(OH)_2$. O estágio intermediário de hidratação é caracterizado pela rápida formação de C-S-H e $Ca(OH)_2$. Os produtos característicos do estágio final são do Tipo III e Tipo IV e $Ca(OH)_2$.

A figura 4 mostra a forma geral da curva que relaciona a fração de C_3S consumida com o tempo a temperatura ambiente. Kondo e Ueda (KUNDO & UEDA, 1969) descrevem cinco períodos de reação, (1) reação inicial, (2) período de indução, (3) período de aceleração, no qual a reação principal começa a acontecer rapidamente, (4) período de desaceleração e (5) período de reação lenta e contínua. Os períodos 1 e 2 correspondem à etapa inicial etapa da reação, períodos 3 e 4 a etapa intermediária e período 5 à etapa final. Solidificação acontece durante o período de aceleração.

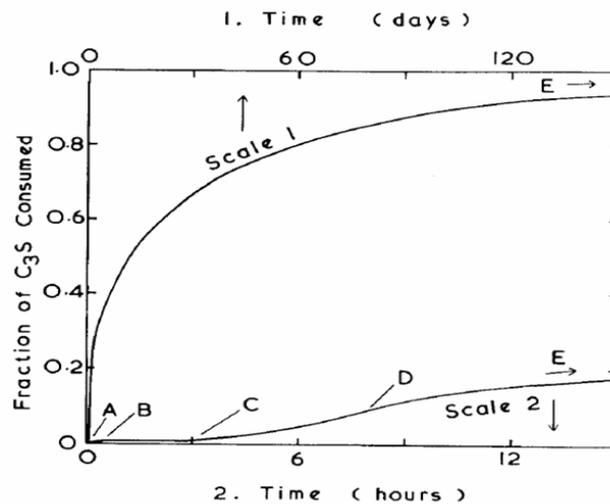


Figura 4. Forma geral das curvas relacionando a fração de C₃S consumida com o tempo. AB: reação inicial, BC: período de indução, CD: período de aceleração, DE: período de desaceleração e a continuação, reação lenta (TAYLOR et al., 1984).

Mecanismo de Hidratação dos Silicatos de Cálcio

A. Etapa Inicial de Hidratação

Uma camada ou membrana de gel é formada na superfície dos grãos logo depois da mistura. É provavelmente amorfa, coloidal e rica em sílica. O produto inicial começa a nuclear no seio da solução e na superfície externa da camada de gel, uma vez seco é depositado na superfície dos grãos do cimento.

Reação inicial

Nesta etapa acontece a formação de uma camada do produto de hidratação inicial na superfície do C₃S. Valores reportados da fração de C₃S consumida no final do período de indução 0,1 – 2%.

Período de Indução

A velocidade da reação nos períodos de indução e aceleração é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H formado na reação principal, o período de indução acaba quando começa o crescimento do C-S-H.

B. Etapa Intermediária de Hidratação

Aproximadamente 30% do cimento reage nesta etapa, é caracterizada pela rápida formação de C-S-H e Ca(OH)_2 . O C-S-H ainda hidratado apresenta uma morfologia de camadas, que uma vez seca transforma-se em fibras (C-S-H Tipo I), quando o espaço é disponível, ou formado de redes (C-S-H Tipo II), quando o espaço é mais restrito. O Ca(OH)_2 forma cristais massivos. O C-S-H forma uma camada ao redor dos grãos do cimento que cresce para fora. Para 12 h, começa a coalescência entre as camadas de grãos adjacentes. Esta etapa, chamada de ponto de coesão, coincide aproximadamente com o final da solidificação. A estrutura de crostas interconectadas é importante na determinação das propriedades mecânicas, que depende da distribuição do tamanho de partícula do cimento.

Reação principal

O crescimento de C-S-H aumenta em velocidade, o que é visto no incremento da velocidade de dissolução de C_3S . As concentrações de Ca^{2+} e OH^- no seio da solução aumentam, e quando um certo grau de saturação é atingido, Ca(OH)_2 começa a precipitar, o que diminui estas concentrações.

Os grãos pequenos de C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$ provavelmente reagem completamente por dissolução e precipitação, durante o período de aceleração. No final os restantes grãos de C_3S , que são relativamente grandes, são gradativamente substituídos por C-S-H pelo movimento de uma interface. É difícil de acreditar que tal processo ocorra pela dissolução em uma fase líquida, seguida de precipitação. Taylor (TAYLOR, 1985) sugeriu que uma reação topoquímica poderia acontecer tanto no C_3S quanto no $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Nesta interface acontece a saída de Ca^{+2} , Si^{4+} , OH^- e a entrada de H^+ .

C. Etapa Final de Hidratação

Com a diminuição da permeabilidade das crostas, o C-S-H começa a depositar também no interior, esta superfície avança para dentro. Grãos menores que 5 μm parecem reagir completamente antes do final da etapa média, antes que mais material seja depositado dentro das crostas. O produto

exterior de tais grãos é às vezes absorvido nas crostas de grãos maiores adjacentes. Com grãos maiores, os espaços entre crostas e núcleos são preenchidos, e para aproximadamente sete dias terão desaparecido. Depois dos espaços entre as crostas e os núcleos terem sido preenchidos, a reação se torna lenta (TAYLOR, 1990).

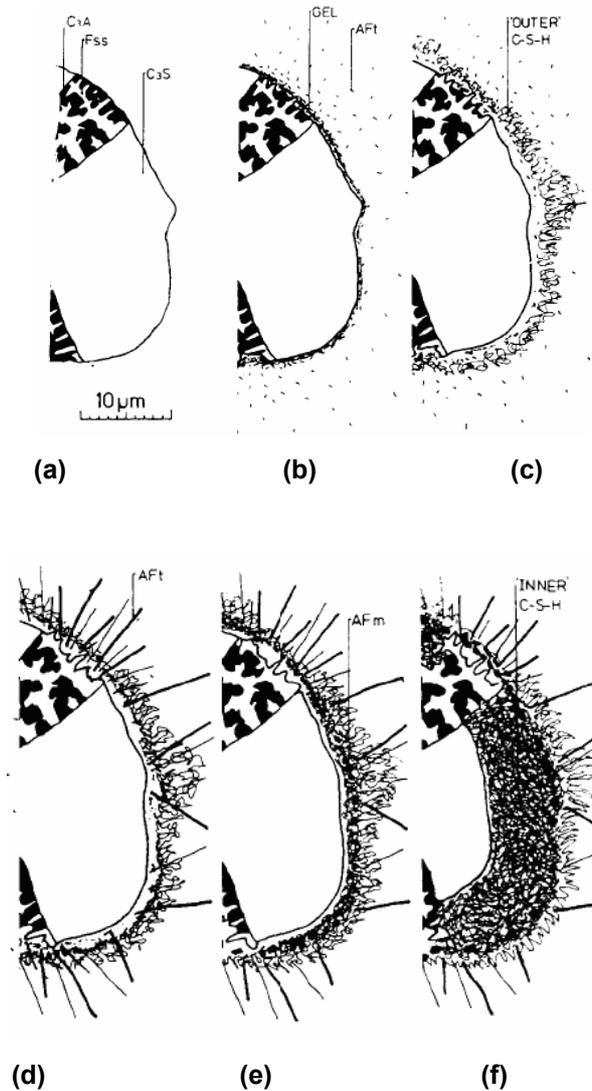


Figura 5. Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland. a) secção não hidratada do grão polimineralógico (escala da fase intersticial moderadamente exagerada), b) ~ 10 min, C_3S reage com o sulfato em solução, formação de gel amorfo de aluminato na superfície e nucleação de AFt na borda do gel e na solução. c) ~ 10 h, reação do C_3S para produzir C-S-H externo, d) ~ 18 h, hidratação secundária do C_3S , formação do produto interno C-S-H dentro do grão, e) 1-3 dias, continua a formação do produto interno, separação de grãos não hidratados e da crosta hidratada, f) ~ 14 dias, suficiente produto interno C-S-H para preencher o espaço entre o grão e a crosta. O C-S-H torna-se mais fibroso (SCRIVENER, 1984).

Obtenção do Silicato Tricálcico via Método Sol-Gel

O processo sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Scott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época Kistler, em seu trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência de um esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e permitiu a preparação de corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. No final dos anos 60, Dislich demonstrou a viabilidade de se preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa de reação de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então se verificou uma explosão do uso de PSG nas mais diversas tecnologias.

No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o PSG na preparação de corpos monolíticos de sílicas usadas como pré-formas na preparação de fibras óticas, enquanto que a equipe do Prof. Shakka (SAKKA et al., 1988) mostrou a possibilidade de se fabricar fibras diretamente a partir de géis. Na década de 80, a equipe do Prof. Schmidt preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas.

O termo sol é geralmente usado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promove a reação de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares.

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

Zhao e Chang (ZHAO & CHANG, 2004) sinterizaram pós de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) via método de sol-gel com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) como matéria prima.

3.7.2. Efeitos da Adição de Silicato Tricálcico no CFC

Estudos demonstram que cimentos de silicato tricálcico [Ca_3SiO_5] podem induzir a formação de hidroxiapatita quando imersos no fluido corpóreo simulado (SBF). Por este motivo o silicato tricálcico pode ser um aditivo eficaz na melhora da bioatividade e resistência mecânica dos cimentos de fosfato de cálcio convencionais (MOREJON-ALONSO et al., 2009)

A adição de silicato tricálcico no cimento de apatita pode ser efetiva no aumento da osteocondutividade do cimento. Porém, só poucos estudos têm sido feitos até agora sobre o efeito da adição de alita nas propriedades básicas de pega do cimento de alfa-fosfato tricálcico. Cardenas e colaboradores (CARDENAS et al., 2008) avaliaram os efeitos da adição de alita (0,0; 2,5; 5,0; 10,0; e 20,0% em massa de Ca_3SiO_5) nas propriedades no CFC, utilizando uma solução de 0,25 mol/L de NaH_2PO_4 .

Os cimentos com 2,5 e 5,0% em massa de alita foram completamente transformados em apatita para 24h e a resistência mecânica do cimento endurecido aumentou atingindo aproximadamente 15MPa em termos da resistência à tração diametral quando comparado com o cimento sem adição de alita, o qual atingiu aproximadamente 9MPa. Porém, a adição de 10,0 e 20,0% em massa de alita suprimiu a formação de apatita e diminuiu a resistência mecânica do cimento endurecido. Concluindo assim, que a adição de uma quantidade apropriada de alita ao α -TCP é desejada com relação às propriedades de endurecimento do CFC.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese e Caracterização do α -Fosfato Tricálcico

Os precursores químicos utilizados para a obtenção do α -fosfato tricálcico via reação de estado sólido foram carbonato de cálcio [CaCO_3] e hidrogenofosfato de cálcio diidratado [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (DCPD) calcinado. Inicialmente obteve-se o pirofosfato de cálcio [$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$] a partir da calcinação do DCPD a 550°C por 2 h (MONMA et al., 1984).

Os reagentes precursores foram homogeneizados a seco durante 60 minutos e submetidos a um tratamento térmico, que consiste na calcinação a 1300°C por 4 horas, seguida de uma etapa de resfriamento brusco, despejando-se a matéria-prima alojada em um cadinho de alumina em uma bandeja de aço inoxidável resfriada externamente com água corrente. O material obtido foi desagregado manualmente com almofariz e pistilo visando a granulação da matéria-prima em um tamanho suficientemente pequeno, passante em malha polimérica especificação 20 ABNT (abertura de $850\mu\text{m}$), adequado para a próxima etapa de moagem a seco por 135 minutos.

Os precursores químicos utilizados para a obtenção do α -fosfato tricálcico via reação por combustão (VOLKMER et al., 2008a) foram os sais $\text{Na}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% VETEC, Brasil) e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99% VETEC, Brasil) e uréia (99% VETEC, Brasil) como combustível. O pó obtido foi calcinado a 1200°C por 4 horas, seguido de um resfriamento brusco a temperatura ambiente.

O material obtido, após resfriamento, foi desagregado manualmente com almofariz e pistilo para obter um tamanho de partícula suficientemente pequeno, passante em malha polimérica especificação 20 ABNT (abertura de $850\mu\text{m}$), adequado para a próxima etapa. A moagem a úmido foi efetivada utilizando álcool etílico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$] por 180 minutos com corpos moedores de alumina. A solução resultante (cimento moído + álcool) foi então peneirada apenas para se separar os meios de moagem e permaneceu 72h em estufa a 70°C para promover a evaporação total do álcool, restando apenas o pó obtido.

A composição de fases dos pós obtidos por ambos os métodos foi determinada por difração de raios X (XRD) em um difratômetro PHILLIPS® (X'Pert MPD) com um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5418\text{\AA}$), a distribuição do tamanho de partículas foi determinada mediante a difração a laser (Cilas 1180) e área superficial específica mediante adsorção de nitrogênio (BET).

4.2 Obtenção e Caracterização dos Cimentos de Fosfato Cálcio

Para a obtenção dos cimentos de fosfato de cálcio os pós obtidos via reação de estado sólido e reação por combustão foram misturados com uma solução de água destilada e deionizada a 2,5% de Na_2HPO_4 . A densidade e porosidade aparentes dos corpos de prova de cimentos já curados foram obtidas empregando-se o método de Arquimedes. Medindo-se o peso seco (P_s), peso úmido (P_u) e o peso imerso em água (P_i), aplicando seguintes fórmulas;

$$\text{Absorção de água; } AA = \frac{P_u - P_s}{P_s}$$

$$\text{Porosidade aparente; } PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100$$

$$\text{Densidade aparente; } DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \cdot \rho_L$$

onde,

P_u = massa (g) do corpo de prova úmido;

P_i = massa (g) do corpo de prova imerso em água;

P_s = massa (g) do corpo de prova seco;

ρ_L = densidade do meio líquido.

A composição de fases dos cimentos elaborados com o α -fosfato tricálcico, obtido por ambos os métodos, antes e depois no ensaio de imersão em SBF, foi determinada por difração de raios X (XRD) em um difratômetro PHILLIPS® (X'Pert MPD) com um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5418\text{\AA}$).

A variação da morfologia dos cimentos, antes e depois do ensaio de imersão em SBF, foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL (JSM-6060).

A resistência à compressão foi medida utilizando uma máquina de ensaios universal ATS modelo 1105 C com uma velocidade transversal de 0,5 mm/min. Os corpos de prova utilizados foram cilindros de 6mm de diâmetro por 12mm de altura.

4.3 Síntese e Caracterização do Silicato Tricálcico

Pós de silicato tricálcico foram sinterizados pelo processo sol-gel (Zhao e Chang, 2004), usando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) como precursores e HNO_3 como catalizador. Após secagem, o produto da reação foi calcinado a 1400°C por 48h.

A composição de fases do pó de silicato tricálcico obtido foi determinada por difração de raios X (XRD) em um difratômetro PHILLIPS® (X'Pert MPD) com um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5418\text{Å}$).

4.4 Modificação do Cimento de α -Fosfato Tricálcico com Silicato Tricálcico.

Os cimentos modificados foram obtidos misturando α -fosfato tricálcico, obtido via reação de estado sólido, e silicato tricálcico, segundo a Tabela 5. Como solução aquosa para a mistura foi utilizada uma solução tampão (2 mol/L de fosfato de sódio monobásico $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$, 2 mol/L de fosfato de sódio dibásico $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$) com $\text{pH } 7,0 \pm 1,0$.

Formulação	α -TCP	C_3S	L/P
α -TCP/5% C_3S	95,00	5,00	0,42
α -TCP/10% C_3S	90,00	10,00	0,44

Tabela 5. Composição (%m/m) das formulações dos sistemas α -fosfato tricálcico e silicato tricálcico, e relação líquido/pó utilizada.

A composição de fases dos cimentos modificados de α -fosfato tricálcico com silicato tricálcico, após 24h de cura, foi determinada por difração de raios X (XRD) em um difratômetro PHILLIPS® (X'Pert MPD) com um tubo de cobre ($K\alpha = 1,5418\text{\AA}$).

A variação da morfologia dos cimentos modificados, antes e depois do ensaio de imersão em SBF, foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL (JSM-6060).

A resistência à compressão foi medida utilizando uma máquina de ensaios universal ATS modelo 1105 C com uma velocidade transversal de 0,5 mm/min. Os corpos de prova utilizados foram cilindros de 6mm de diâmetro por 12mm de altura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Síntese e Caracterização do α -Fosfato Tricálcico

Os resultados obtidos por difração qualitativa de raios X dos pós de α -fosfato tricálcico, obtidos via reação de estado sólido e reação por combustão, são apresentados na Figuras 6 e 7, respectivamente.

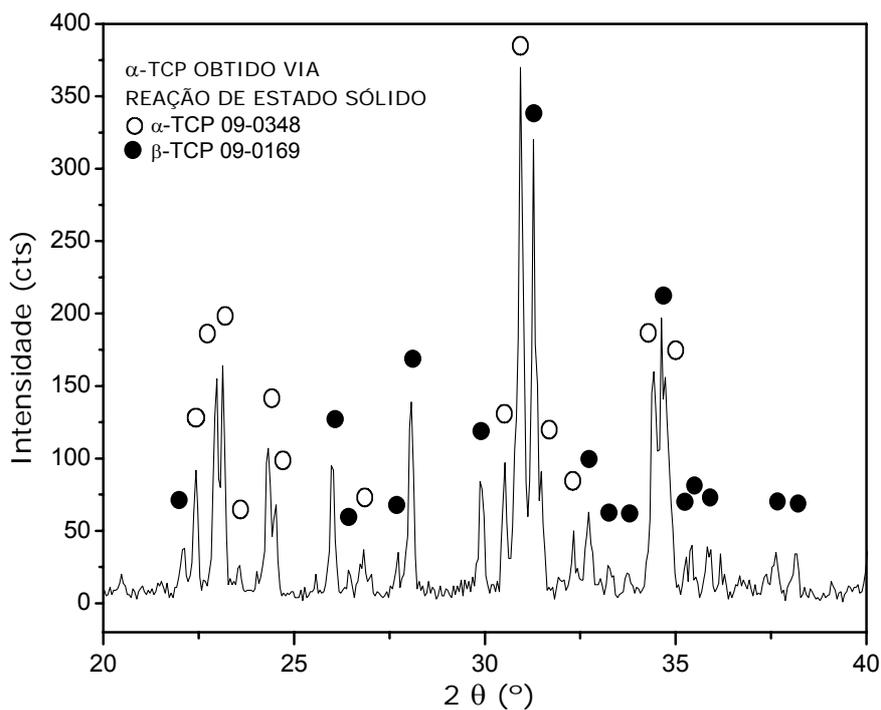


Figura 6. Difratoograma de XRD do α -TCP, obtido via reação de estado sólido entre γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e CaCO_3 a 1300°C por 4 horas, seguida de resfriamento brusco.

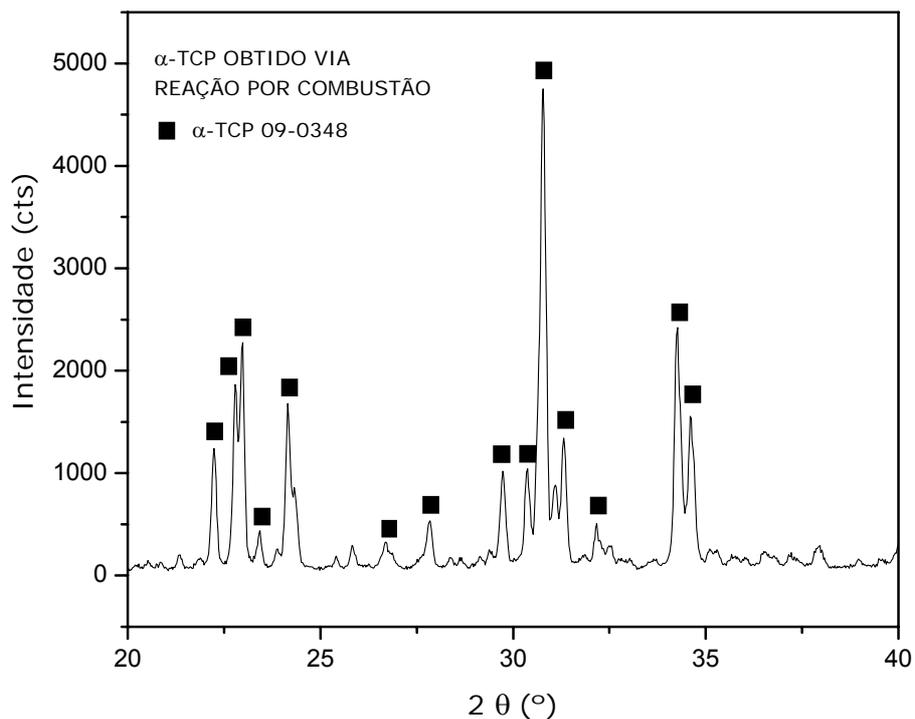


Figura 7. Difratogramas de XRD do α -TCP, obtido via reação por combustão entre $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a 1200°C por 4 horas, seguida de resfriamento brusco.

O α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido foi composto por α -TCP cristalino como fase majoritária (JCPDS 09-0348), acrescida de β -TCP (JCPDS 09-0169) como fase não desejada, o que indica que a reação de obtenção do α -TCP ocorre de maneira incompleta.

A presença de β -TCP como fase indesejada na obtenção do α -TCP, obtido por diversos métodos de reação em estado sólido, tem sido reportada na literatura (SANTOS, 2002). Usualmente, os α -TCP obtidos por este método contêm ao redor de 15% de β -TCP (GINEBRA et al., 1997).

A reação por combustão permite a obtenção de α -TCP (JCPDS 09-0348) cristalino e altamente puro, como se pode observar na Figura 7. Não foram detectados picos de fases indesejadas, tais como HA ou β -TCP.

A Tabela 6 mostra a influência do processo de moagem na distribuição do tamanho médio de partículas e na área superficial específica do α -fosfato tricálcico obtido por ambos os métodos.

Tabela 6. Influência do tempo de moagem na distribuição do tamanho médio de partícula e na área superficial específica do α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.

Estagio da Moagem	Tamanho Médio de Partícula (μm)	Área Superficial Específica (m^2/g)
Antes da Moagem		
Reação de Estado Sólido	$d_m = 90,02$	-
Reação de Combustão	$d_m = 13,6$	7,2
Depois da Moagem		
Reação de Estado Sólido Tempo = 135 min	$d_m = 10,7$	5,5
Reação por Combustão Tempo = 180 min	$d_m = 7,81$	6,0

Tanto a moagem a seco do α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido, quanto a moagem a úmido do α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão, permitiram a dispersão dos aglomerados, diminuindo o tamanho médio de partículas.

Para a moagem a seco foram necessários 135 minutos de moagem, enquanto que para a moagem a úmido, utilizando álcool etílico como solvente, foram necessários 180 minutos para a obtenção de um tamanho médio de partícula aproximado de 10 μm .

5.2. Obtenção e Caracterização dos Cimentos de Fosfato Cálcio

A Figura 8 apresenta micrografias obtidas por MEV da superfície de externa dos cimentos de fosfato de cálcio 24h após a pega.

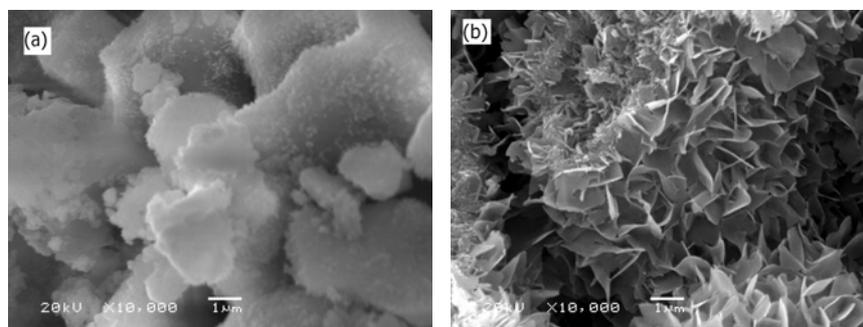


Figura 8. Micrografias obtidas por MEV da superfície de externa dos cimentos após 24h de cura, elaborados com α -TCP obtido (a) via reação de estado sólido e (b) reação por combustão.

Na superfície externa do cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão é observada a precipitação de agulhas em rosáceas de hidroxiapatita. Enquanto que na superfície do cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido esta precipitação ainda não acontece após 24h de pega, é possível identificar a presença de vazios formados pela solubilização de grânulos do α -fosfato tricálcico.

A Tabela 7 apresenta valores de densidade e porosidade aparentes dos cimentos, após 24h de pega.

Tabela 7. Valores de densidade e porosidade aparentes após 24h de pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.

Método de Obtenção do α -TCP	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
Reação de Estado Sólido	38,32 \pm 1,56	1,59 \pm 0,04
Reação por Combustão	28,24 \pm 1,32	1,61 \pm 0,04

Os cimentos de fosfato de cálcio não apresentam variações significativas nos valores de densidade aparente, enquanto que o cimento elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão apresentou a menor

porosidade aparente, consequência da precipitação de cristais de hidroxiapatita, que fecha os poros diminuindo a porosidade do cimento.

As relações líquido/pó utilizadas e os valores da resistência à compressão 24h após a pega dos cimentos são apresentados na Tabela 8. Como líquido foi utilizada uma solução de água destilada e deionizada a 2,5% de Na_2HPO_4 .

Tabela 8. Valores da relação líquido/pó e da resistência à compressão 24h após a pega dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.

Método de Obtenção do α -TCP	Relação Líquido/Pó (mL/g)	Resistência Mecânica à Compressão (MPa)
Reação de Estado Sólido	0,40	15,02 \pm 4,48
Reação por Combustão	0,40	30,36 \pm 9,06

O cimento elaborado com α -fostato tricálcico obtido por reação de combustão apresentou a maior resistência mecânica à compressão, após 24h de pega. Isto é consequência da sua menor porosidade aparente. Os poros no cimento atuam como concentradores de tensão, e a sua diminuição aumenta a resistência mecânica.

A influência do tempo de imersão em SBF na resistência a compressão dos cimentos é apresentada na Figura 9.

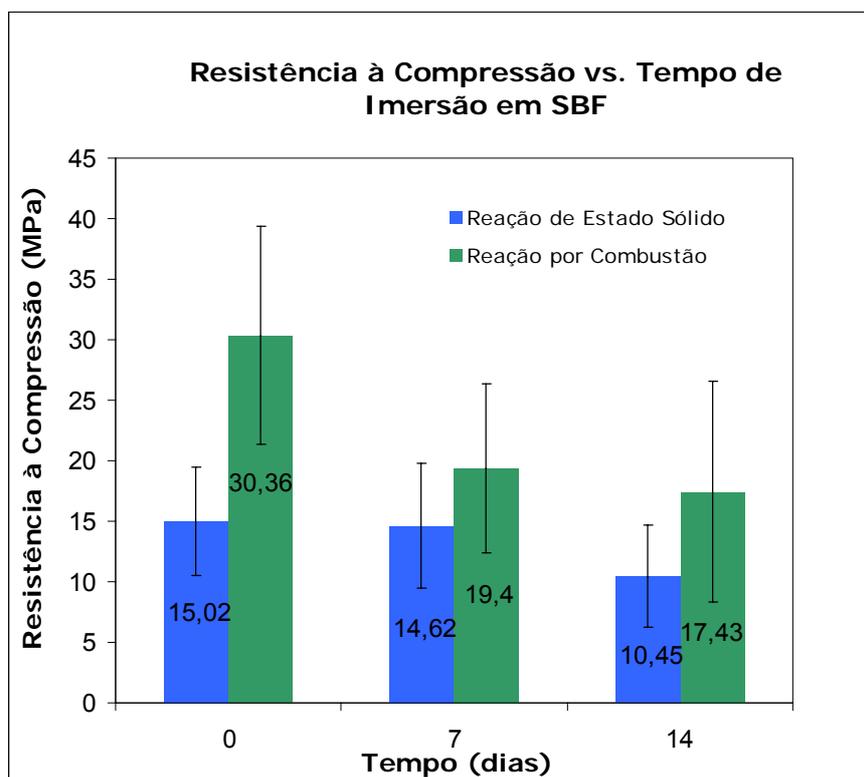


Figura 9. Influência do tempo de imersão em SBF dos cimentos de α -TCP, após 24h de pega e com tempos de imersão em SBF de 7 dias e 14 dias.

É possível constatar uma queda apreciável da resistência mecânica à compressão em ambos os cimentos para 7 dias de imersão em SBF, o que acontece pela dissolução inicial do α -TCP, necessária para a reação de precipitação dos cristais de hidroxiapatita (CARDENAS et al., 2008).

A Figura 10 mostra a variação do pH durante a imersão dos cimentos em SBF.

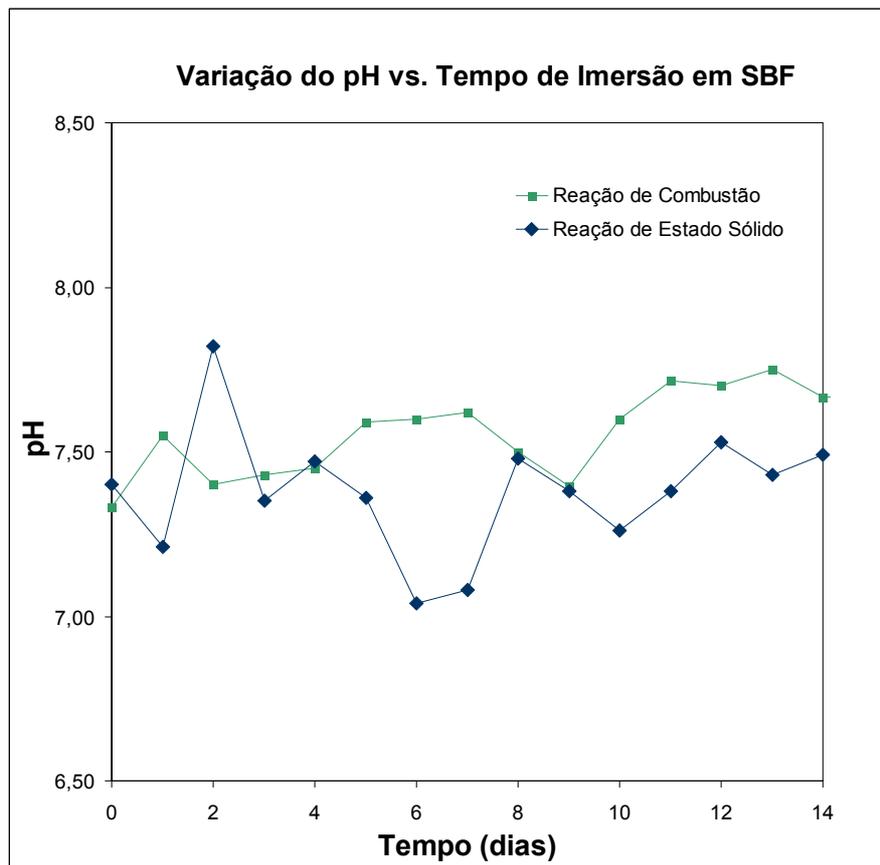


Figura 10. Influência do tempo de imersão em SBF no valor de pH dos cimentos de α -TCP, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão.

Ambos os cimentos de fosfato de cálcio apresentam valores de pH no intervalo de neutralidade (6,5-8,5), o que evita efeitos citotóxicos que poderiam comprometer as características de biocompatibilidade (DRIESENS et al., 1997).

Os difratogramas mostrando a evolução da reação de hidratação dos cimentos imersos em SBF são apresentados na Figura 11, para o cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação por de estado sólido, e na Figura 12 para o cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão.

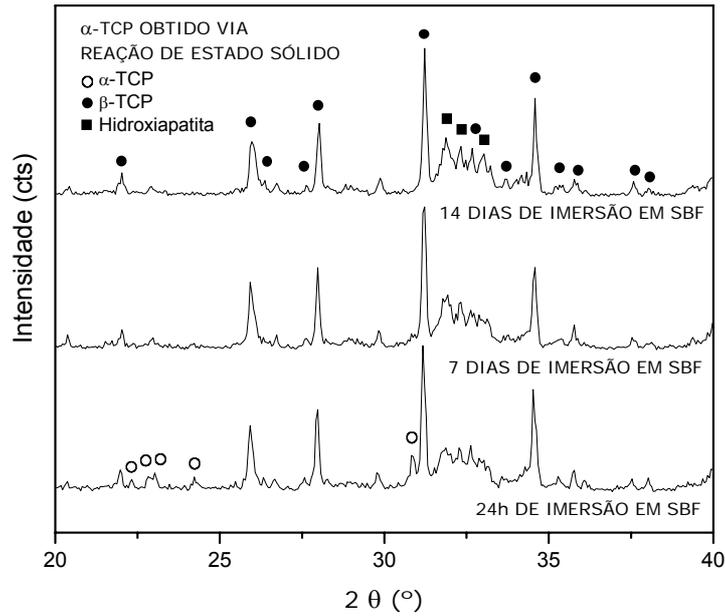


Figura 11. Difratogramas de XRD do cimento de α -TCP, obtido via reação de estado sólido, com tempos de imersão em SBF de 24h, 7 dias e 14 dias.

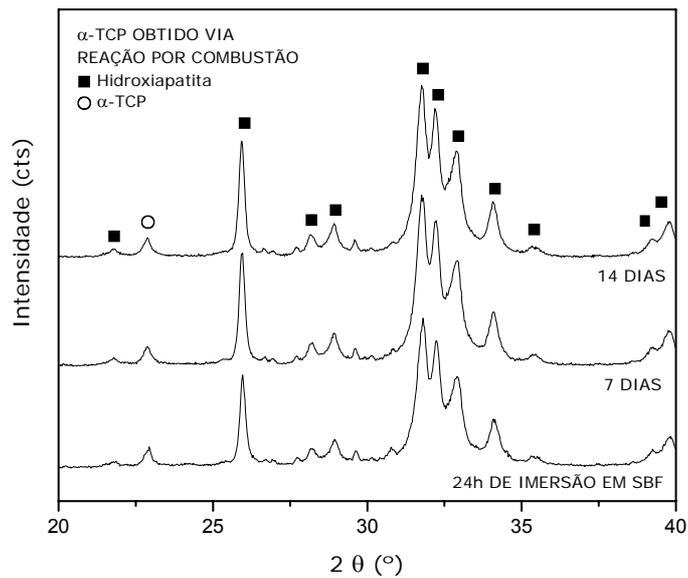


Figura 12. Difratogramas de XRD do cimento de α -TCP, obtido via reação por combustão, com tempos de imersão em SBF de 24h, 7 dias e 14 dias.

Na Figura 11, 24h após a imersão em SBF do cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido, é possível observar o desaparecimento e a diminuição de intensidade dos picos do α -TCP, com relação aos picos do pó de α -TCP (Fig. 6), que ocorre como consequência a reação de formação de hidroxiapatita, cujos picos aparecem neste estágio e

vão aumentando de intensidade conforme o tempo de imersão. A intensidade dos picos do β -TCP permanece inalterada, por ser esta uma fase que não sofre reação de hidratação.

Na Figura 12, no cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão, é possível observar, já para 24h de imersão em SBF, a formação de hidroxiapatita em fase amorfa, o que pode ser identificado pela largura dos picos. Esta alta velocidade de precipitação de hidroxiapatita encontrada no α -TCP obtido via reação por combustão é consequência de sua elevada pureza.

A Figura 13 mostra micrografias das superfícies de fratura e externa do cimento de fosfato de cálcio elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido, com tempos de imersão em SBF de 24h horas, 7 dias e 14 dias.

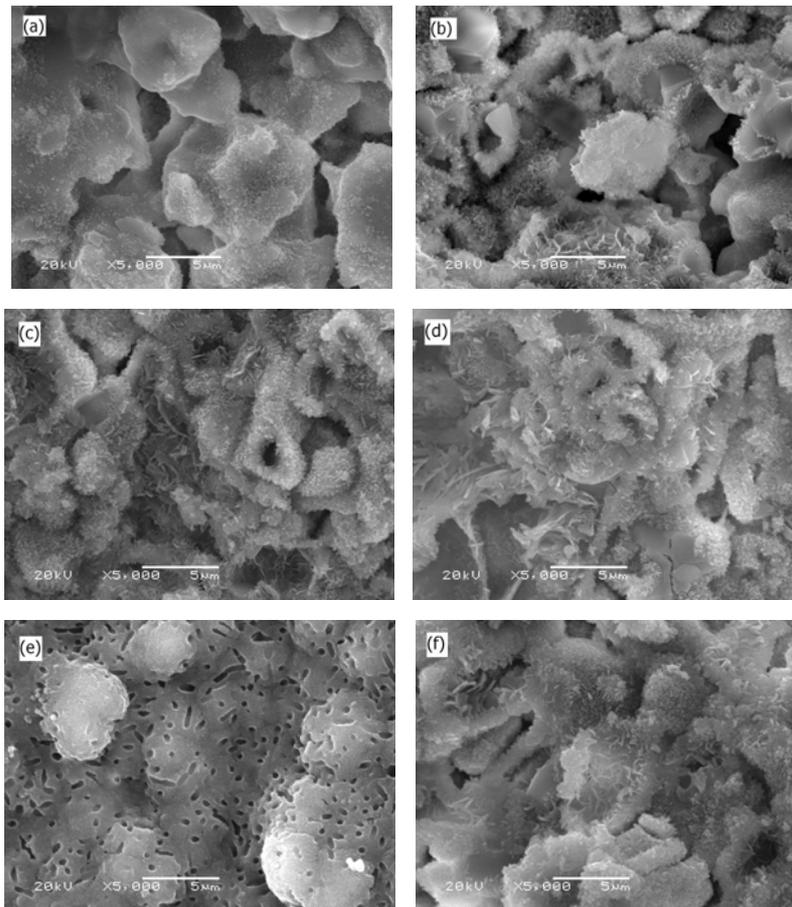


Figura 13. Micrografias obtidas por MEV do cimento de fosfato de cálcio elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido, com tempos de imersão em SBF de 24h, (a) superfície externa, (b) superfície de fratura; com 7 dias (c) superfície externa, (d) superfície de fratura, e com 14 dias (e) superfície externa, (f) superfície de fratura.

A Figura 14 mostra micrografias da superfície de externa do cimento de fosfato de cálcio elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão, após 24h, 7 dias e 14 dias de imersão em SBF.

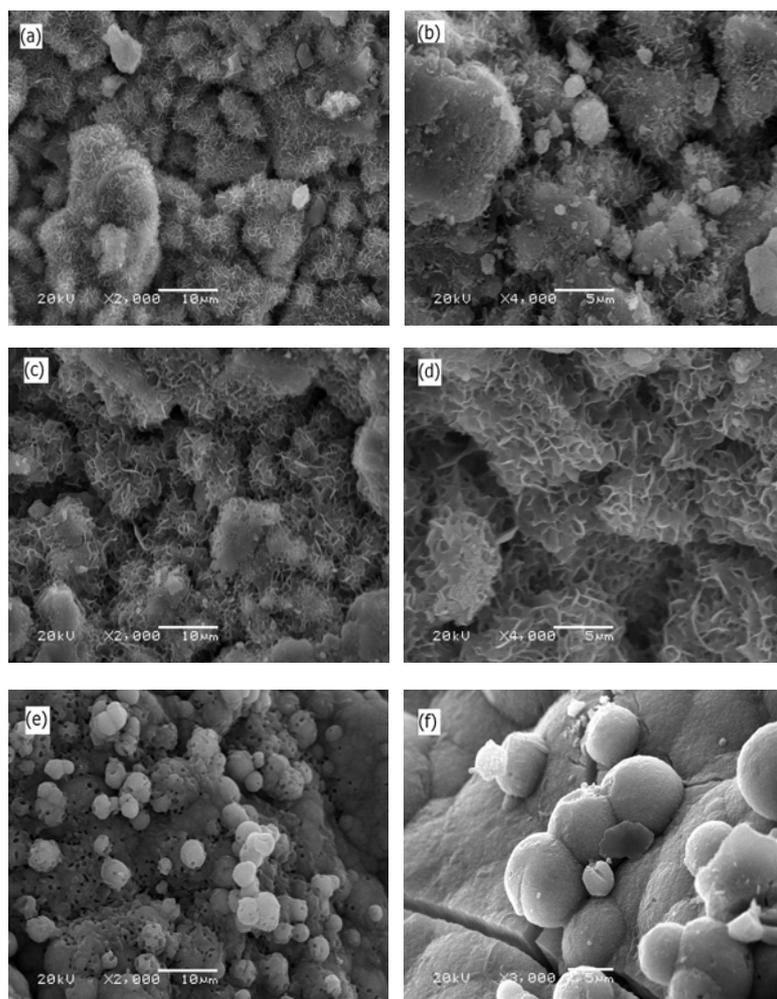


Figura 14. Micrografias obtidas por MEV da superfície externa do cimento de fosfato de cálcio elaborado com α -TCP obtido via reação por combustão, com tempo de imersão em SBF de (a), (b) 24h, (c), (d) 7 dias, (e), (f) 14 dias.

O cimento elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido não apresenta precipitados de hidroxiapatita na sua superfície externa para 24h de imersão em SBF (Fig. 13(a)), mas pode-se observar a formação destes precipitados na superfície interna de fratura (Fig. 13(b)), esta camada de hidroxiapatita vai densificando-se com o tempo de imersão em SBF. Na superfície externa acontece a formação de precipitados de hidroxiapatita para 7 dias de imersão (Fig. 13(c)) e para 14 dias tem-se a formação de uma camada homogênea. (Fig. 13(e)).

Enquanto que o cimento elaborado com α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão já apresenta uma camada apreciável de hidroxiapatita nas primeiras 24h de imersão em SBF, a qual densifica-se com o tempo de

imersão, até formar uma camada homogênea e espessa para 14 dias de imersão (Fig. 14(e), (f)).

5.3 Síntese e Caracterização do Silicato Tricálcico

A Figura 15 apresenta o difratograma de XRD do pó de silicato tricálcico obtido pelo processo Sol-Gel.

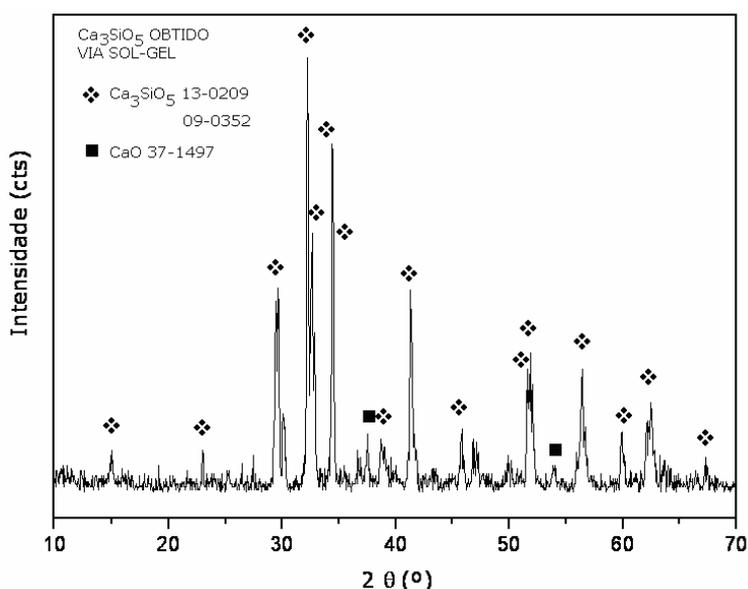
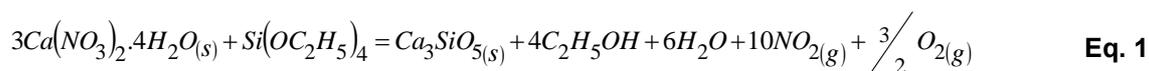


Figura 15. Difratograma de XRD do pó de silicato tricálcico obtido pelo processo Sol-Gel, utilizando como precursores $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) e HNO_3 como catalizador. Após secagem, o produto da reação foi calcinado a 1400°C por 48h.

Os resultados demonstram que Ca_3SiO_5 foi obtido como fase majoritara (JCPDS 13-0209, 09-0352), porém os picos de maior intensidade do CaO foram encontrados (JCPDS 37-1497), provavelmente pela evaporação do TEOS durante a síntese, ainda que a reação seja realizada em condições estequiométricas (Eq. 1). Este resultado está em contradição com estudos anteriores reportados, nos quais silicato tricálcico pode ser obtido sem CaO livre, a temperaturas inferiores de 1400°C com tempos de calcinação de 2h (ZHAO & CHANG, 2004).



5.4 Modificação do Cimento de α -Fosfato de Cálcio com Silicato Tricálcico.

A pesar do cimento de fosfato de cálcio a base de α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido ter apresentado menor resistência mecânica à compressão após 24h de pega, com relação ao cimento a base de α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão, este valor é aceitável para o uso clínico. A síntese via reação por estado sólido foi escolhida em função da sua maior produtividade, menor custo de matéria-prima e de processamento, para a obtenção do cimento de α -fosfato tricálcico a ser modificado com a adição de silicato tricálcico.

Os valores de densidade e porosidade aparentes do cimento modificado com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de densidade e porosidade aparentes dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com silicato tricálcico.

Formulação	Densidade Aparente (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)
α -TCP/5%C ₃ S	1,52 ± 0,04	39,37 ± 1,98
α -TCP/10%C ₃ S	1,53 ± 0,06	40,50 ± 4,50

Não existem diferenças significativas entre os valores de densidade e porosidade aparentes dos cimentos modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico.

A Tabela 10 apresenta as relações líquido/pó utilizadas para a elaboração dos cimentos modificados com silicato tricálcico, e os respectivos valores de resistência mecânica à compressão após 24h de cura. Para os cimentos modificados, estudos preliminares usando uma solução de água destilada e deionizada a 2,5% de Na₂HPO₄ como líquido de mistura, resultaram em valores de pH acima da faixa de neutralidade recomendada por Driessens (DRIESSENS et al., 1997). Sendo assim, como líquido de mistura foi utilizada uma solução tampão (2 mol/L de fosfato de sódio monobásico [NaH₂PO₄], 2

mol/L de fosfato de sódio dibásico [Na_2HPO_4] com $\text{pH } 7,0 \pm 1,0$, com o intuito de manter o pH no intervalo de neutralidade.

Tabela 10. Relações líquido/pó utilizadas nas formulações dos cimentos de α -fosfato tricálcico modificados com 5% (m/m) e 10% (m/m) de silicato tricálcico, e valores da resistência mecânica à compressão após 24h de cura.

Formulação	Relação Líquido/Pó (mL/g)	Resistência Mecânica à Compressão (MPa)
α -TCP/5% C_3S	0,42	$2,88 \pm 2,46$
α -TCP/10% C_3S	0,44	$3,74 \pm 2,46$

É possível constatar o aumento da relação líquido/pó necessária para a elaboração dos cimentos com o aumento da quantidade de silicato tricálcico adicionada. Após 24h de pega, ambos os cimentos modificados ainda apresentam baixa resistência mecânica.

A Figuras 16 e 17 apresentam os difratogramas de XRD dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico, após 24h de cura.

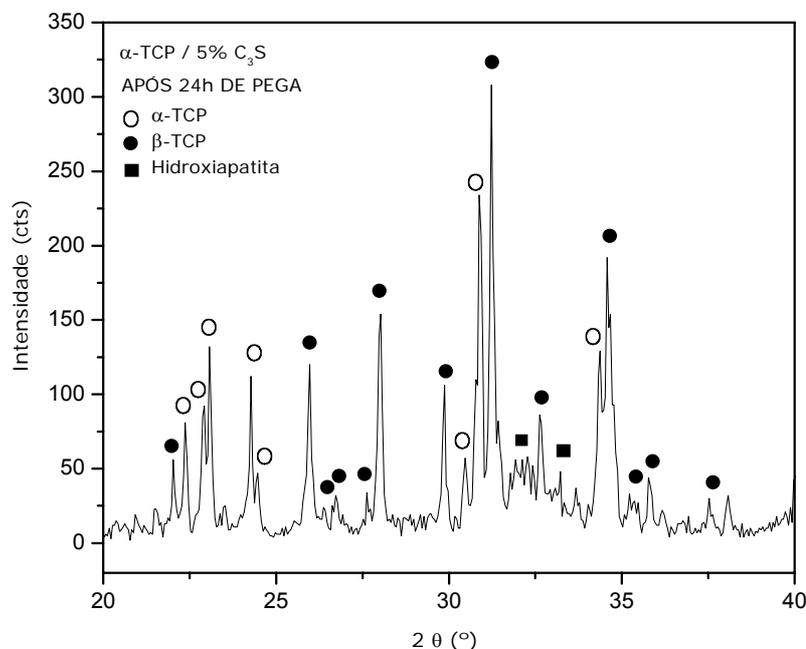


Figura 16. Difratograma obtidos por XRD do cimento de α -TCP modificado com 5% (m/m) de silicato tricálcico, após 24h de cura.

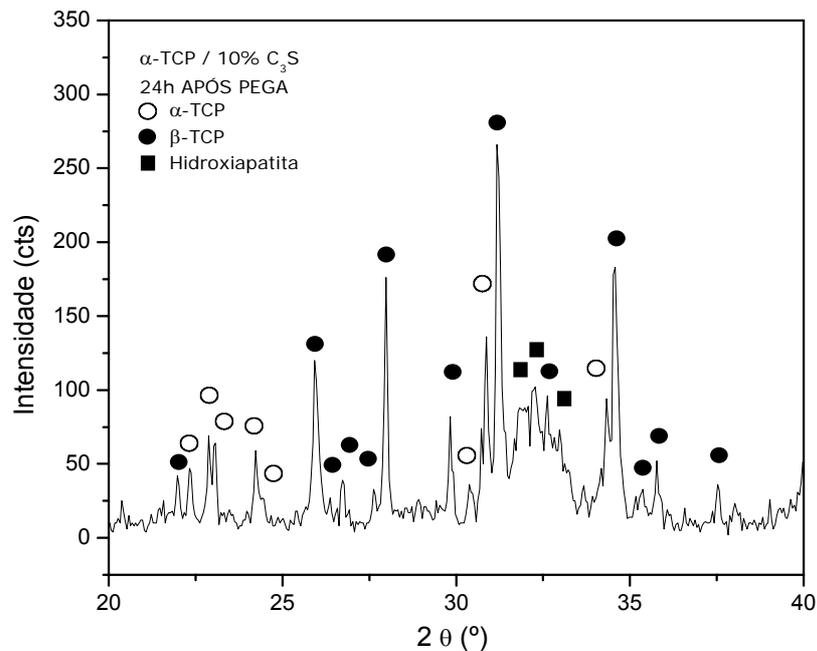


Figura 17. Difrátogramas de XRD do cimento de fosfato de cálcio modificados com 10% (m/m) de silicato tricálcico, após 24h de cura.

A reação de hidratação do silicato tricálcico leva a formação de um gel amorfo ou de pouca cristalinidade de silicato de cálcio hidratado (TAYLOR, 1990), o que impossibilita a sua detecção através da técnica de XRD. Também tem como produto de hidratação o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], que na sua desidratação forma o óxido de cálcio [CaO], cujos picos também não foram detectados nos difratogramas dos cimentos modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico, o que leva a pensar que as quantidades adicionadas de silicato tricálcico produzem CaO em quantidades inferiores às detectáveis pela técnica de XDR.

As Figuras 18 e 19, apresentam micrografias da superfície dos cimentos modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico, após 24h de cura, e com 7 e 14 dias de imersão em SBF.

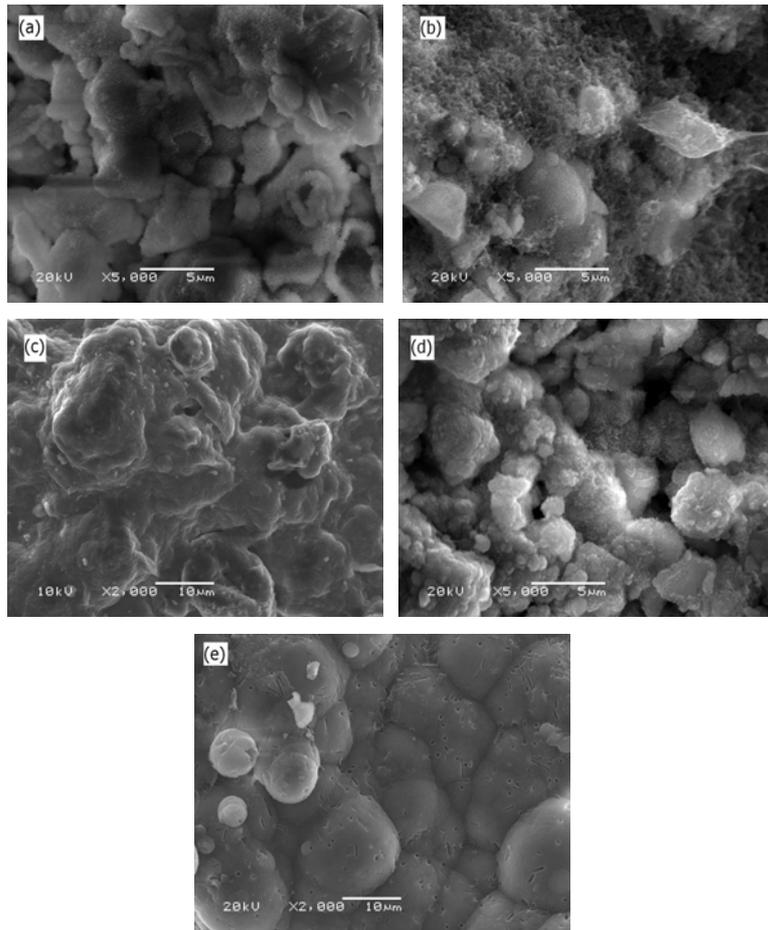


Figura 18. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cimento de fosfato de cálcio modificado com 5% de silicato de cálcio, (a) superfície de fratura e (b) superfície externa, após 24h da cura, (c) superfície externa após 24h em SBF, (d) superfície externa após 7 dias em SBF, (e) superfície externa após 14 dias em SBF.

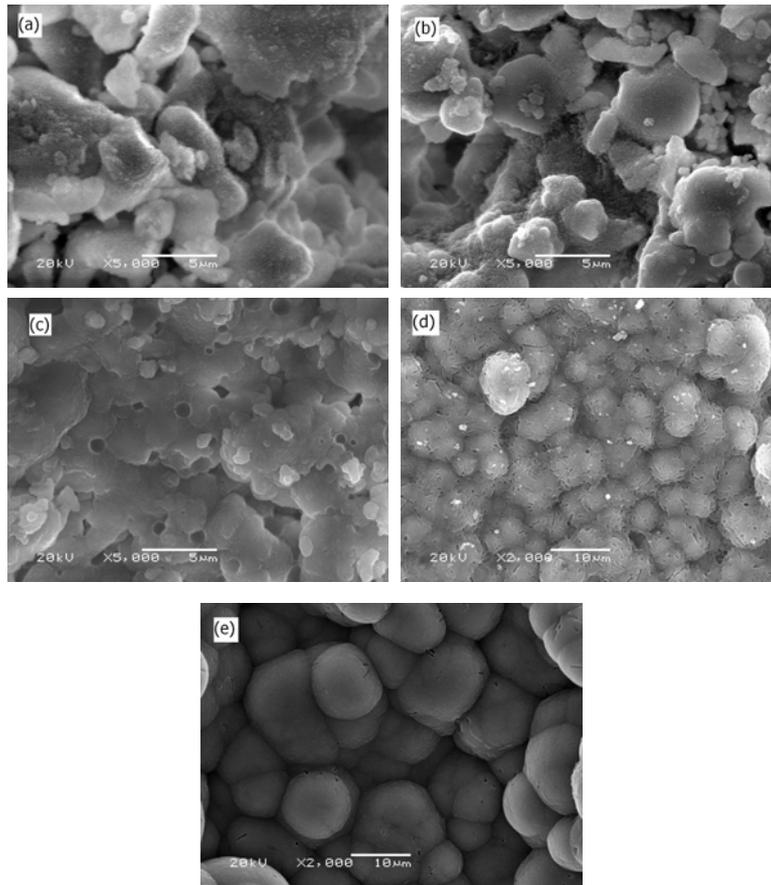


Figura 19. Micrografias obtidas por MEV da superfície do cimento de fosfato de cálcio modificado com 10% de silicato de cálcio, (a) superfície de fratura e (b) superfície externa, após 24h da cura, (c) superfície externa após 24h em SBF, (d) superfície externa após 7 dias em SBF, (e) superfície externa após 14 dias em SBF.

Os cimentos de fosfato de cálcio convencionais curam pelo entrelaçamento de cristais de hidroxiapatita, formados pelas reações de dissolução e precipitação do α -TCP, enquanto que os cimentos modificados com silicato tricálcico não apresentam esta morfologia, formam um gel de silicato de cálcio hidratado como pode ser visto nas superfícies externa e de fratura dos cimentos modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico, (Fig. 18(a), (b) e Fig. 19(a), (b)).

A presença do silicato tricálcico atua mediante dois mecanismos durante o processo de cura dos cimentos de fosfato de cálcio. Por um lado, reduz a dissolução do α -TCP, pela formação do gel na sua superfície, o que prejudica a formação de hidroxiapatita como resultado da reação de hidratação do α -TCP. O silicato tricálcico também promove a nucleação de hidroxiapatita, os íons

silicatos atuam como de sítios de nucleação para a precipitação de hidroxiapatita (CARDENAS et al., 2008).

A Figura 18(e) mostra a formação de uma camada uniforme de hidroxiapatita para 14 dias de imersão na superfície externa do cimento modificado com 5%(m/m) de silicato tricálcico, enquanto que esta camada homogênea já é formada para 7 dias de imersão na superfície externa do cimento modificado com 10%(m/m) de silicato tricálcico (Fig. 19(d)).

A influência do tempo de imersão em SBF na resistência à compressão dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico é apresentada na Figura 20.

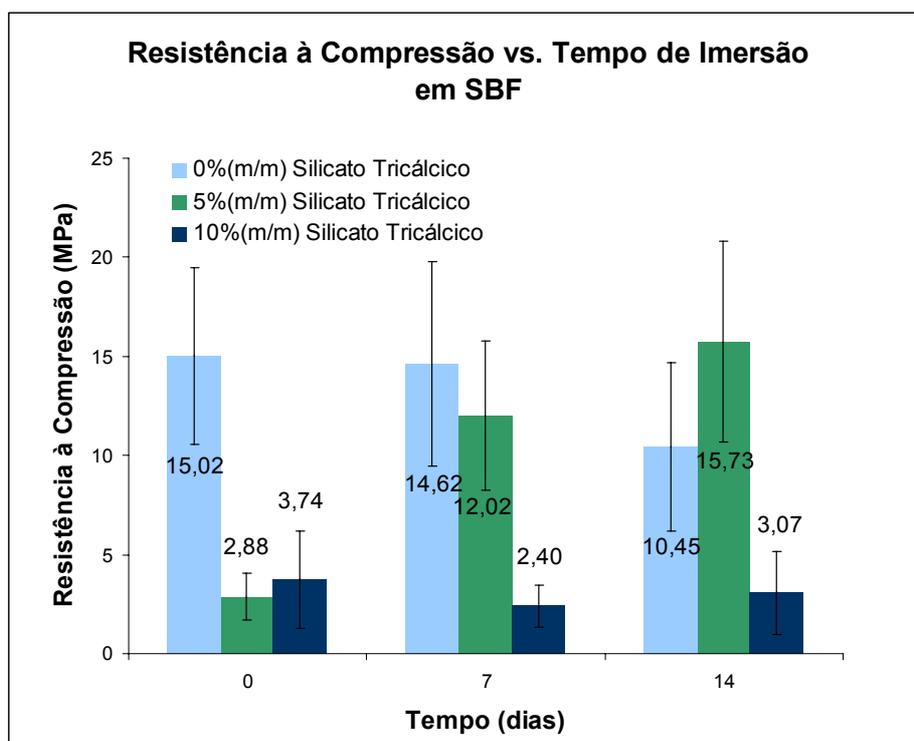


Figura 20: Influência do tempo de imersão em SBF na resistência à compressão dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com 5 e 10% de silicato de cálcio, com relação ao cimento de fosfato de cálcio com 0% de silicato de cálcio.

A redução da dissolução do α -fosfato tricálcico afeta a reação de formação de cristais de hidroxiapatita, que acontece pela dissolução e precipitação do α -TCP. Isto leva ao aumento do tempo necessário para a precipitação de hidroxiapatita acontecer, resultando em menores resistências mecânicas para os estágios iniciais de cura.

A adição de 5%(m/m) de silicato de cálcio leva ao aumento da resistência mecânica à compressão do cimento, conforme o tempo de imersão. Para um tempo de imersão em SBF de 14 dias, este valor é superior à resistência mecânica do cimento de fosfato de cálcio obtido sem a adição do silicato.

Enquanto que a adição de 10%(m/m) de silicato de cálcio produz a alcalinização do médio. A Figura 21 mostra os valores de pH do SBF durante a imersão dos cimentos modificados com 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico.

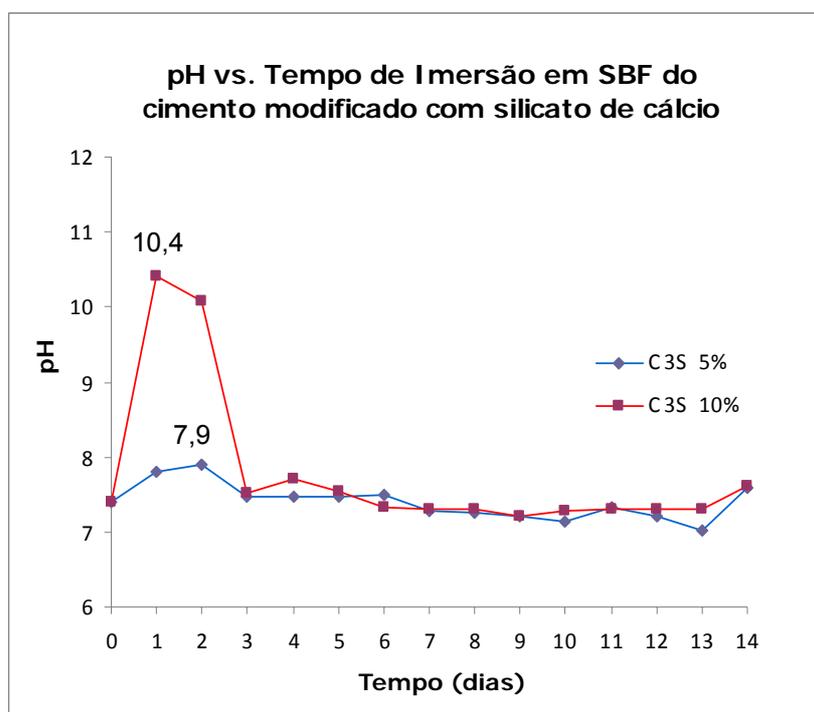


Figura 21. Influencia do tempo de imersão em SBF no pH dos cimentos de α -TCP modificados com 5% e 10% silicato tricálcico.

Nas primeiras 48h de imersão dos cimentos em SBF acontece o aumento do pH, chegando a valores máximos de 10,4 e 7,9 para a quantidade adicionada de 5%(m/m) e 10%(m/m) de silicato tricálcico, respectivamente. Este aumento é causado pela reação de hidratação do silicato tricálcico que forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

No cimento modificado com 10%(m/m) de silicato, a alcalinização do meio suprime a dissolução do α -TCP, impedindo a reação de precipitação de cristais de hidroxiapatita. Isto leva a obtenção de baixos valores de resistência

mecânica à compressão. O pH de 10,4 atingido é superior ao valor de 8,5, reportado por Driessens como máximo para evitar efeitos citotóxicos, valores de pH acima de 8,5 podem comprometer as características de biocompatibilidade do material (DRIESSENS et al., 1997).

Como o efeito da adição do silicato é complexo, a adição de uma quantidade apropriada de silicato tricálcico é vital para o aumento da resistência mecânica e para a obtenção de um tempo de pega adequado.

6. CONCLUSÕES

As rotas de reação de estado sólido e reação por combustão permitiram a obtenção do α -fosfato tricálcico como fase majoritária e de forma cristalina, no caso da reação de estado sólido, acrescida de β -fosfato tricálcico como fase não desejada.

Foram elaborados os cimentos de α -fosfato tricálcico, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão, observando-se que:

- a cinética e o mecanismo de precipitação da hidroxiapatita são diferenciados em ambos os cimentos avaliados, tanto no estágio de cura quanto durante a imersão em SBF;

- existe uma queda da resistência mecânica à compressão dos cimentos com 14 dias imersão em SBF, com relação aos cimentos com 24h de cura, sendo que o cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação por combustão apresentou resistências superiores em ambos os casos.

Foi feita a modificação do cimento de α -fosfato tricálcico obtido via reação de estado sólido com silicato tricálcico, sendo que a adição de uma quantidade apropriada de silicato tricálcico aumentou a resistência mecânica à compressão do cimento modificado, com relação ao cimento convencional, para 14 dias de imersão em SBF.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Avaliar os efeitos da adição de silicato tricálcico no cimento de α -fosfato tricálcico a base de α -TCP obtido via reação por combustão;
2. Estudar os parâmetros da síntese de reação de estado sólido para a sinterização do α -fosfato tricálcico como única fase, visando a obtenção de cimentos de fosfato de cálcio com melhores propriedades mecânicas;
3. Avaliar dos métodos de conformação nas propriedades mecânicas de cimentos de fosfato de cálcio;
4. Determinar os tempos de cura dos cimentos de α -fosfato tricálcico e dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com silicato tricálcico.
5. Avaliar a citotoxicidade dos cimentos de α -fosfato tricálcico e dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com silicato tricálcico.
6. Empregar técnicas analíticas para; determinar a fração cristalina do α -fosfato tricálcico, obtido via reação de estado sólido e reação por combustão, identificar a formação de fases de forma diferenciada na superfície e no interior dos cimentos, obter difratogramas em função do tempo, visando um melhor entendimento das reações que acontecem durante a hidratação das diferentes fases nos primeiros estágios da cura dos cimentos de fosfato de cálcio modificados com silicato tricálcico;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albrektsson, T.; Albrektsson, B.; Osseointegration of bone implants. *Acta Orthopedic Scand* 1987, 58, 567-577.

Alford, N. McN. A Theoretical argument for the existence of high strength cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 1981, 11, 605-610.

Aoki, H.; *Transactions JWRI* 1988, 17, 107.

Aoki, H.; "Science and Medical Applications of Hydroxyapatite"; Takayama Press System Center Co., Inc., Tokyo, 1991.

Bayraktar, D.; Tas, A.C.; Chemical preparation of carbonated calcium hydroxyapatite powders at 37°C in urea-containing synthetic body fluids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, 19, 2573-2579.

Bermudez et al.; Development of some calcium phosphate cements from combinations of alfa-TCP, MCPM e CaO. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1994, 5, 160-163.

Bohner M.; Lemaitre J.; Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?. *Biomaterials* 2009, 30, 2175–2179.

Brown, W.E.; Chow, L.C.U.S. Patent 4, 518, 430, 1985.

Buddy D.; Ratner, A.S.; Hoffman, F.J.; Schoen, J.E.; LEMONS; *Biomateriais Science, An introduction to Materials in Medicine*; editora Academic Press; cap. 2, 1996.

Camiré, C.L.; Gbureckb, U.; Hirsigerc, W.; Bohner, M.; Correlating crystallinity and reactivity in an α -tricalcium phosphate. *Biomaterials* 2005, 26, 2787–2794

Campos, M. Tese de Doutorado, Síntese de hidroxiapatita e sua aplicação como biomaterial. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1991.

Cardenas, L.J.; Takeuchi, A.; Matsuya S.; Ishikawa, K.; Effects of tricalcium silicate addition on basic properties of α -tricalcium phosphate cement; *Journal of the Ceramic Society of Japan* 2008, 116, 83-87.

Chena, Z.; Yanc, Y.; Liub, J.; et al.; Microwave induced solution combustion synthesis of nano-sized phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, in press, 2008.

Chow, L.C. Development of self-setting calcium phosphate cements. *J. Ceram. Soc. Jap. (The Centennial Memorial Issue)* 1991, 99, 954-964.

Diamond, S.; *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, p 2, Cement and Concrete Association, Slough, UK, 1976.

Dorozhkin, S.V.; Calcium Orthophosphates. *J Mater Sci* 2007, 42, 1061–1095.

Dorozhkin, S.V.; Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. *Materials* 2009, 2, 399-498.

Dreesman, H.; *Beitr. Klin. Chir.* 1894, 9, 804.

Driessens F.C.M.; K.C.; Planell J. A.; Gildenhaar R.; Berger G.; Reif D.; Fitzner R.; Radlanski R.J.; Gross U.; Evaluation of calcium phosphates and experimental calcium phosphate bone cements using osteogenic cultures. *Journal of Biomedical Material Research* 2000, 52, 498–508.

Driessens, F.C.M.; Boltong, M.G.; Bermúdez, O.; Planell, J.A.; Formulation and setting times of some calcium orthophosphate cements: a pilot study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1993, 4, 503-508.

Driessens, F.C.M.; Fernández, E.; Ginebra, M.P.; Boltong, M.G.; Planell, J.A.; Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements. *Anal. Quim. Int. Ed.* 1997, 93, S38 - S43.

Driessens, F.; Verbeeck, R.; *Biomaterials*. Boca Raton: CRC Press; 1990.

Ebrahimpour, E.; Johnson, M.; Nancollas G.H.; The characterization of HA precipitation. *J. Coll. Int. Sci.* 1993, 159, 158-163.

Elliot, J.C.; Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *Stud. Inorg. Chem.* 1994, 18, 389.

Fallopian, G.; *Opera omnia Francofurti*; Wecheli A, de; 1600;1.

Fernández, E.; Gil, F.J.; Ginebra, M.P.; Driessens, F.C.M.; Planell, J.A.; Best, S.M.; Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part I: solution chemistry. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1999, 10, 169-176.

Fukase, Y.; Eanes, E.D.; Takagp, S.; Chow L.C.; Brown W.E.; Setting Reactions and Compressive Strengths of Calcium Phosphate Cements. *J DENT RES* 1990, 69, 1852.

Ginebra, M.P.; Fernández, E.; Driessens, F.C.M.; Boltong, M.G.; Muntasell, J.; Font, J.; Planell J.A.; The effects of temperature on the behaviour of an apatitic calcium phosphate cement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1995-A, 6, 857-860.

Hench, L.; Wilson, J.; Biological applications of bioactive glasses. *Life Chem Rep.* 1996, 13, 187-241.

Hench, L.L.; *Bioceramics: from concept to clinic*. Journal of the American Ceramic Society 1991, 74, 1487-1510.

Hench, L.L.; Wilson J.; *Introduction to Bioceramics*. World Scientific Publishing Co., led. 1993.

Hulbert, S. F.; Cooke, F. W.; *Biomed. Mater. Symp.* 1970, 4, 1.

Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto. Aditivos para concreto. Mexico: Ed. Abeja, S.A., DF, 1983.

IPT. Divisão de Edificações: Tecnologia de Aditivos. São Paulo: IPT, 1983.

Ishikawa, H.; Oohira, K.; Nakajima, T.; Akiyama, T.; Combustion synthesis of SrTiO₃ using different raw materials. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 454, 384-388.

Jain, S.R.; Adiga, K. C.; Verneker, V.R.P.; A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and flame* 1981, 40, 71-79.

Jansen, J.A.; De Rujiter, J.E.; Schaeken, H.G.; Van Der Waerden, J.P.C.M.; Planell, J.A.; Driessens, F.C.M.; Evaluation of tricalcium phosphate/hydroxyapatite cement for tooth replacement: an experimental animal study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1995, 6, 653-657.

Jennings, H.M.; Dalgleish, B.J. e Pratt, P.L.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1981;64;567.

Kawachi, E.Y.; Bertran, C.A.; R. dos Reis, R.; L. Alves, O.; *Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar Divulgação* 2000.

Kim H.M.; M.T.; Kokubo T.; Nakamura T.; Revised Simulated Body Fluid. *Key Engineering Material* 2001,192-195, 47-50.

Kokubo T.; Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials* 1991, 12, 155-63.

Kokubo T.; Bioactivity of bioglasses and glass ceramics, in *Bone-bonding biomaterials*. 1992, Leidendorp: Reed Healthcare Communications. p. 31-46.

Kokubo T.; Takadama H.; How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials* 2006, 27, 2907-2915.

Kondo, R.; Ueda, S.; in *5th ISCC* 1969, 2, 203.

Lea F.M.; *The Chemistry of Cement and concrete*. third ed. 1970, London: Edward Arnold Ltd.

Lee B.H.; K.M.C.; Kim K.N.; Kim K.M.; Choi S.H.; Kim C.K.; Legeros R.Z.; Lee Y. K.; Preliminary Investigation of bone cement using Calcium phosphate glass. *Key Engineering Material* 2005, 284-286, 109-112.

Legeros, R.Z.; Calcium phosphates in oral biology and medicine. *Monographs in Oral* 1991, 15.

Lemaitre, J.; Mirtch, A.; Mortier, A.; Calcium phosphate cement for medical use: state of the art and perspectives of development. *Sil. Ind. Ceram. Sci. Technol* 1987, 52, 141-146.

Lima, M. D.; Toniolo, J. C.; Bergmann, C. P.; et al.; Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis. *Journal of the European Ceramic Society* 2009, 26, 1213-1220.

Liu, J.; Ye, X.; Wang, H.; Zhu, M.; Wang, B.; Yan, H.; The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. *Ceramics International* 2003, 29, 629-633.

Mindess, S.; Relationships between strength and microstructure for cement-based materials: An overview. In: *Very high strength concrete-based-materials*, 1985. *Anais Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 42, 53-68, J. F. Young, Ed. 1985.

Monma, H.; Goto, M.; Kohmura, T.; Effect of additives on hydration and hardness of tricalcium phosphate. *Gypsum and Lime*, 1984, 188, 11-16.

Morejon-Alonso L.; Bareiro O.; Dos Santos L.A.; Garcia Carrodegua R.; In vitro bioactivity of a tricalcium silicate cement.

Ohring, M.; *Engineering Materials Science*, Academic Press, T. edição, 1995.

Pereira da Silva, A. G.; Alves Júnior, C.; Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica* 1998, 44, 289.

Posner, A.S.; Betts, F.; Blumenthal, N.C.; Formation and structure of synthetic and bone hydroxyapatite. *Progr. Cryst. Growth Char.* 1980, 3, 49-64.

Ravaglioli, A.; Krajewski, A.; *Bioceramics: Materials, properties, applications*. Chapman & Hall, 1992.

Reffitt, D.; Ogston, N.; Jugdaohsingh, R.; Cheung, H.; Evans, B.; Thompson, R.; et al.; Orthosilicic acid stimulates collagen type I synthesis and osteoblastic differentiation in human osteoblast-like cells in vitro. *Bone* 2003, 32, 127–35.

Roth, R. R.; Negas, ; Cook, L. P.; *Phase Diagrams for Ceramists*; 1981, 5, 96.

Sakka, S.; Kozuka, H.; *J. Non-Cryst. Solids* 1988, 100-142.

Santos, L.A. Tese de Doutorado, Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

Sasikumar, S.; Vijayaraghavan, R.; Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels-A comparative study. *Ceramics International* 2008, 34, 1373-1379.

Schwarz, K.; A bound form of Si in glycosaminoglycans and polyuronides. *Proc Nat Acad Sci USA* 1973, 70, 1608–12.

Scrivener, K.L. Ph.D. Thesis, University of London, 1984.

Soroka, I.; "Concrete in hot environments", E&FN Spon, National Building Research Institute, Faculty of Civil Engineering, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, 1993.

Sousa V.C.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Combustion Processes in The Synthesis of ZnO – Bi₂O₃. *Ceramics International* 200, 26, 561-564.

Sousa, V.C.; Castro, M.S.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Electrical properties of the ZnO varistors synthesized by combustion process.. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics* 2002, 12, 299-305.

Sousa, V.C.; Segadães, A.M.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Combustion Synthesized ZnO powders for Varistor Ceramics. *International Journal of Inorganic Materials* 1999, 1, 235-241.

Suzuki, H., Suzuki, H., Sakurai, M. and Watanabe, M., The effect of stimulator on hardening of calcium phosphates. *Phos. Res. Bull.*, 2001, 12, 31–38.

Suzuki, H.; Suzuki, H.; Sakurai, M.; Watanabe, M.; The effect of stimulator on hardening of calcium phosphates. *Phos. Res. Bull.*, 2001, 12, 31–38.

Tanizawa, Y.; Suzuki, T.; Effects of silicate ions on the formation and transformation of calcium phosphates in neutral aqueous solutions. *J Chem Soc Faraday Trans* 1995, 91, 3499–503.

Tas, C.; Korkusuz, M.; Timucin A.N.; An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tri-calcium phosphate (TCP) bioceramics. *Mater. Sci.: Mater. in Medic.* 1997, 8, 91-96.

Taylor, H.; CEMENT CHEMISTRY. ACADEMIC PRESS. London. 1990.

Taylor, H.F.W.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, 69, 464.

Taylor, H.F.W.; *Mater. Sci. Monog.*, Reactivity of Solids Part A; 1985, 28A.

Taylor, H.V.W. et al.; *Matér. Constr. (Paris)* 1984, 17, 457.

Teixeira, P.I.; Informativo n°. 41 - A importância da ortopedia; nota sobre academia americana de cirurgia ortopédica de 1999, disponível no endereço: www.sindihospa.com.br/inform_41htm, data de acesso: 21 /03/2003.

Toniolo, J.C.; Lima, M.D.; Takimi, A.S.; Bergmann, C. P.; Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. *Materials Research Bulletin* 2005, 40, 561-571.

Toniolo, J.C.; Oliveira, L.L.; Bermann C.P.; et al. Synthesis of nanocrystalline nickel oxide powders via glycine–nitrate combustion. *Southern Brazilian Journal of Chemistry* 2005, 13, 53-6.

Toniolo, J.C.; Takimi, A.S.; Bergmann, C. P.; Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 4785-4791.

Vallet-Regi M.; Arcos, D.; Silicon substituted hydroxyapatites: a method to upgrade calcium phosphate based implants. *J Mater Chem* 2005, 15, 1509–16.
Volkmer, T.M., Bastos, L., Caldas, V.; Santos, L. A.; Obtenção de fosfato tricálcico via síntese de combustão em solução variando a quantidade de combustível. In: 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, FLORIANÓPOLIS. *Anais 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica* 2008, p.1 - 12.

Volkmer, T.M., Caldas, V.; Santos, L.A.; Síntese de fosfatos de cálcio nanométricos pelo processo de combustão variando-se as proporções entre glicina e nitrato. In: 18° Congresso Brasileiro de Ciência de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinha – PE, *Anais 18° Congresso Brasileiro de Ciência de Engenharia e Ciência dos Materiais* 2008; p 1-12.

Volkmer, T.M.; Bastos L.L.; Sousa, V.C.; Santos, L. A.; Obtainment of α -tricalcium phosphate by solution combustion synthesis method using urea as combustible. *Key Engineering Materials* 2009, 396-398, 591-594.

Watanabe M.; Tanaka, M.; Sakurai, M.; Maeda M.; Development of calcium phosphate cement. *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, 549–552.

Welch, J.H.; Gutt, W.J. *Chem. Soc.* 1961, 874, 4442.

Williams, D. F.; On the nature of biomaterials. *Biomaterials* 2009, 30, 5897–5909.

Williams, D.F.; On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* 2008, 29, 2941–2953.

Williams, D.F.; *The Williams dictionary of biomaterials*; Liverpool; Liverpool University Press. 1999.

Williams, D.F.; In *Definitions in biomaterials*; Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1987, 66-71.

Wilson, J.; *Anales de Química* 1997, 93, 15.

Zhao W.; C.J.; Sol–gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powders. *Materials Letters* 2004, 58, 2350- 2353.

Zhao W.; C.J.; Wang J.; Zhai W.; Wang Z.; In vitro bioactivity of novel tricalcium silicate ceramics. *J Mater Sci: Mater Med* 2007, 18, 917-923.

Zhao W.; W.J.; Zhai W.; Wang Z.; Chang J.; The self-setting properties and in vitro bioactivity of tricalcium silicate. *Biomaterials* 2005, 26, 6113-6121.