

## Estudo das propriedades estruturais e mecânicas do fosfato de cálcio dopado com óxido de silício obtido pelo método do estado sólido

C. C. Silva<sup>1,2</sup>; A. S. B. Sombra<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Federal do Maranhão,

Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia – CCSST, Campus II – Imperatriz - MA

<sup>2</sup>Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Departamento de Física  
Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza-Ceará-Brasil

(Recebido em 12/06/2010; revisado em 14/10/2010; aceito em 08/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Fosfato de cálcio foi preparado e dopado com óxido de silício para se obter um biomaterial com as seguintes propriedades: biocompatibilidade e bioatividade. O silício é importante em processos biológicos por que ele é localizado em áreas de crescimento ativas como o osteóide (osso novo ainda não calcificado) de ossos jovens de ratos. A substituição do cálcio por silício na hidroxiapatita exerce uma forte influência nas suas propriedades físico-química, demonstrando um grande potencial pra seu uso em materiais biocompatíveis. Neste trabalho, a hidroxiapatita obtida por moagem de alta energia a seco foi dopada com 5, 10, 20 e 30 % em massa de óxido de silício mediante sinterização a 1150°C/24h com taxa de aquecimento de 3°C/min e sinterizado a 900°C/5 horas com mesma taxa. As cerâmicas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR), microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Palavras-chave:** Fosfato de cálcio; óxido de silício; biomateriais.

### Abstract:

Calcium phosphates were prepared and doped with silicon to obtain biomaterials having improved properties: biocompatibility and bioactivity. Silicon is important in some biological processes, because is localized in active growth areas, such as the osteoid, of the young bone of mice. The substitution of calcium by silicon in hydroxyapatite exerts a strong influence in its physiochemical properties, demonstrating a great potential for the use of silicon in biocompatible materials. In this work, hydroxyapatite obtained by dry ball milling was doped with 5, 10, 20 and 30 wt% of silicon oxide through calcination at 1150 °C for 24h using a heating rate of 3°C/min. Sintering of disks was performed in a muffle furnace, in air, at 900 °C and keeping at that temperature for 5 hours. The ceramics were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Microhardness Testing and Scanning Electron Microscopy (SEM).

**Keywords:** Calcium phosphate, silicon oxide; biomaterials.

### 1. Introdução

Seria difícil imaginar o progresso da medicina sem a possibilidade da reconstrução das partes dos ossos humanos com implantes [1-3]. Os primeiros materiais usados em implantes frequentemente causavam inflamações e rejeições. Assim, visando minimizar estes problemas passou-se a utilizar materiais inertes, onde os mesmos não influenciavam o metabolismo humano. A hidroxiapatita (HAP) é atualmente usada em cirurgias ortopédicas [4-5] e odontológicas para preenchimento [5] ou coberturas superficiais [6] devido a sua bioatividade. Suas propriedades mecânicas são baixas [6-8] e apenas ligas metálicas, filmes de hidroxiapatita + alumina +

polietileno [9] são utilizados na produção de próteses. Substituições do cálcio ou incorporações de metais ou íons [10-11] têm sido tentadas para melhorar as propriedades da hidroxiapatita, tal como dopagens com íons de silício, magnésio, chumbo, titânio e zircônio separadamente [12-14].

Atualmente, a bioatividade de apatitas cristalizadas tem sido reconhecida como vantajosas para a reconstrução de ossos. Várias empresas iniciaram a produção de hidroxiapatitas cristalinas com microestruturas e morfologias adequadas para a reconstrução óssea, enfatizando mais o tamanho dos poros que propriamente sua cristalografia.

Um método alternativo para se obter nanocristais de apatita é a precipitação induzida por irradiação de microondas

\*Email: [ccsilva@fisica.ufc.br](mailto:ccsilva@fisica.ufc.br), [cleber.silva@pq.cnpq.br](mailto:cleber.silva@pq.cnpq.br) ou [cleber@ufma.br](mailto:cleber@ufma.br)  
(C. C. Silva)

[15-16]. Este trabalho tem como objetivo utilizar o método de moagem de alta energia a seco para obter a hidroxiapatita, por que esse processo tem a grande vantagem de não haver necessidade de aquecimento dos reagentes e o produto obtido tem excelente nanocrystalinidade.

## 2. Materiais e Métodos

### Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes:  $\text{Ca(OH)}_2$  (Vetec, 97%),  $\text{CaHPO}_4$  (Aldrich, 99%) e  $\text{SiO}_2$  (Aldrich, 99,9 %).

### Métodos

Para a moagem de alta energia a seco utilizou-se um moinho planetário [17] para produzir a HAP de partida.

O primeiro estágio para produção de HAP é mostrado na reação do estado sólido a seguir:



O segundo estágio foi à dopagem da HAP com diferentes concentrações de óxido de silício a 5, 10, 20 e 30% em massa, correspondendo às amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30, respectivamente pelo método de calcinação.

A calcinação foi realizada em forno tipo mufla a  $1150^\circ\text{C}/24$  h usando uma taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

As amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30 foram prensadas na forma de pastilhas com 1,2 cm de diâmetro, 2 mm de altura e carga de 196 MPa por 2 min. A sinterização foi realizada a  $900^\circ\text{C}/5$  horas com taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . As amostras foram caracterizadas por: difração de raios-X (DRX) a temperatura ambiente em um difratômetro *Philips X'Pert*, com radiação  $\text{K}_\alpha$  ( $\text{Cu}$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA, com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de 1 s; microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento HITACHI S4100-1 (as amostras foram previamente recobertas com carbono); Os espectros de IR foram obtidos entre  $400\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$  com um espectrômetro MATTSON 7000 FT-IR.

As medidas de microdureza foram realizadas por endentações Vickers em pastilhas de faces não polidas utilizando um equipamento padrão "Vickers Micro Hardness tester" (SHIMADZU HMV2). Cargas de 9,81 N durante 20 s foram aplicadas, sendo realizadas aproximadamente entre 10 e 15 endentações por amostra. Os valores da microdureza Vickers ( $H_v$ ) das amostras sinterizadas foram calculados usando o comprimento médio da diagonal formada na endentação de acordo com a equação (1):

$$H_v = \frac{L}{2d^2} \quad (1)$$

onde  $L$  é a carga de endentação em Newtons e  $2d$  é o comprimento da diagonal de endentação em metros.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o DRX das amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30. A hidroxiapatita dopada com 5% de óxido de silício mostra formação da fase de  $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Interações de silício com fosfatos da reação ocorridas na primeira etapa foram observadas. Entretanto, formação de fosfatos de apatita com silício não foram detectados.  $\text{CaPO}_3(\text{OH})$  e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram identificadas como fases secundárias indicando decomposição de HAP durante processo de calcinação.

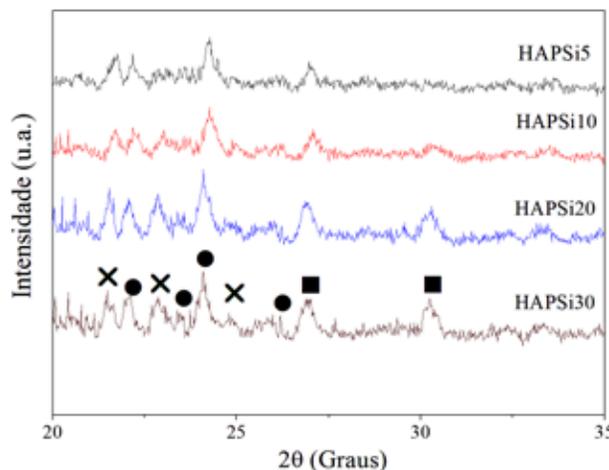


Figura 1: DRX das amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30. [39-0189]  $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (●), [09-0080]  $\text{CaPO}_3(\text{OH})$  (■) e [75-1521]  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (▲)

A Figura 2 (a, b, c e d) mostra a morfologia das amostras, observada com aumento de 3.000 vezes. Pode-se ver que o tempo de sinterização utilizado não foi adequado [18]. As micrografias apresentam diferentes morfologias na qual revelam uma não homogeneidade das partículas sinterizadas em HAPSi5 e HAPSi30 (Figura 2a e 2d) com grãos esféricos e aglomerados formados na superfície das amostras. Por outro lado, as micrografias das amostras HAPSi10 e HAPSi20 (Figura 2b e 2c) mostram uma morfologia dos grãos mais homogênea.

A Figura 3 apresenta os espectros de IR para as amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30. Nesses espectros podem-se observar as seguintes bandas de absorção:  $684 \text{ cm}^{-1}$  representando o nível vibracional da  $\text{H}_2\text{O}$ . O estiramento a  $482 \text{ cm}^{-1}$  e  $794 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos respectivamente às bandas O-Si-O e Si-O-Si. As bandas a  $941$  e  $966 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a Si-OH [19]. Estas vibrações estão provavelmente relacionadas com a formação do  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ . Bandas atribuídas à vibração ( $\nu_4$ ) O-P-O pode ser observadas nos comprimentos de onda em  $605$  e  $553 \text{ cm}^{-1}$ . A vibração ( $\nu_3$ ) P-O é relacionada ao comprimento  $1035 \text{ cm}^{-1}$ . Essas vibrações para fosfatos são provavelmente relacionados à formação de  $\text{CaPO}_3(\text{OH})$  e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  identificadas na difração de raios-X.

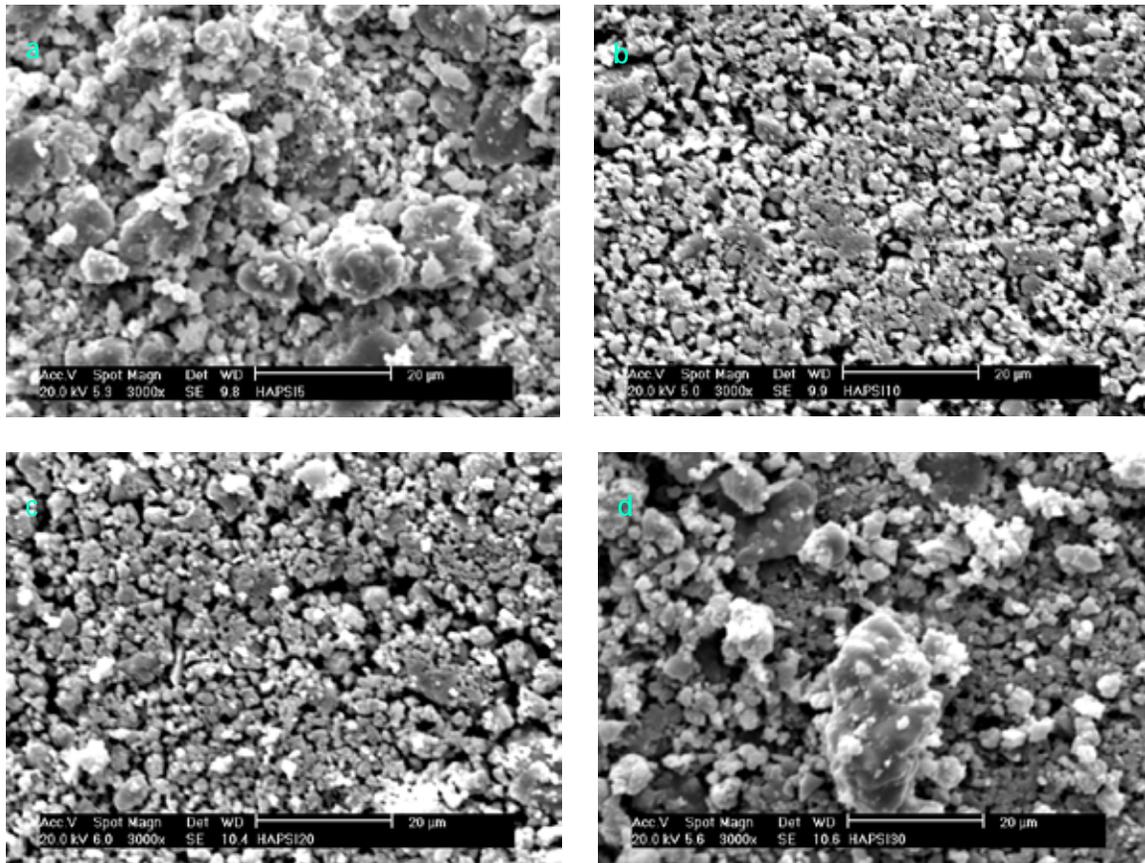


Figura 2: Micrografia das amostras HAPSi5 (a), HAPSi10 (b), HAPSi20 (c) e HAPSi30 (d)

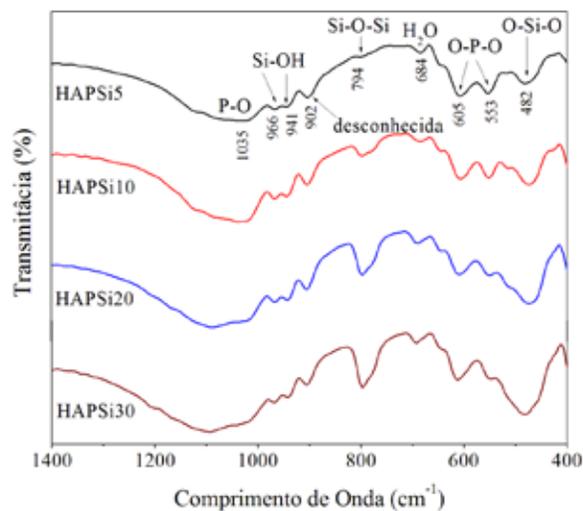


Figura 3: Espectroscopia de IR das amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30

medida que a concentração de óxido de silício aumenta, caracterizando uma interferência do silício na estrutura (Tabela 1). Este comportamento pode estar relacionado com a morfologia dos grãos nas amostras (Figura 2). É bem estabelecido o fato que a dureza das cerâmicas depende do tamanho de grão: pequenos grãos têm valores altos de dureza devido a sua porosidade [20-21]. Pode-se observar que a amostra HAPSi10 exibe alto valor de dureza (341,7 MPa), provavelmente devido a sua homogeneidade na estrutura dos seus grãos. Observa-se que a amostra HAPSi30 apresenta menor valor de dureza (141,2 MPa), dado que sua microestrutura é a menos homogênea de todas as amostras apresentando comportamento de aglomerado.

Tabela 1: Medidas de microdureza Vickers para as amostras HAPSi5, HAPSi10, HAPSi20 e HAPSi30.

Amostras	Microdureza (MPa)
HAPSi5	310,5
HAPSi10	341,7
HAPSi20	224,8
HAPSi30	141,2

A Tabela 1 apresenta as medidas da microdureza das amostras sinterizadas. Observa-se um decréscimo na dureza à

#### 4. Conclusões

O processo de moagem de alta energia a seco foi eficiente na formação da HAP e sua dopagem com diferentes quantidades de óxido de silício (entre 5 e 30% em massa) pelo processo de calcinação mostrou que esse método não é o mais indicado para procedimento de dopagem, pois as fases  $\text{SiP}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaPO}_3(\text{OH})$  e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtidas para HAP dopada apenas mostram uma pequena interação de silício com fosfatos e uma quebra da estrutura da hidroxiapatita, formando  $\text{CaPO}_3(\text{OH})$  e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Os resultados do IR mostram vibrações que comprovam formação de fosfato de silício onde se observa que houve uma interação do silício com os íons de fosfatos observados nos raios-X. Os resultados para micro dureza podem estar relacionados com a micro estrutura das amostras, sendo observado que altas durezas são obtidas para amostras que apresentam uma morfologia de grãos mais homogênea. Por outro lado, amostras que apresentaram formação de grandes aglomerados exibiram baixos valores de dureza, devido a esses aglomerados se comportarem como um grão maior e poroso.

É possível que ambos os tipos de micro estruturas (i.e. com e sem largos aglomerados) podem ser melhorados utilizando-se temperaturas mais altas e curtos tempos de permanência da cerâmica no forno. Esses aspectos serão levados em considerações nas investigações seguintes.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao laboratório LOCEM (Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – Brasil) pelo uso da infra-estrutura, preparação e análise das amostras.

#### Referências

- [1] Hench, L. L. Introduction. In: Hench, L. L and Wilson, J. *An Introduction to Bioceramics*. Salem, 1993. p. 1-24.
- [2] Vogel, W. and Höland, W. The Development of Bioglass Ceramics for Medical Applications. *Angew. Chem. Int.*, vol. 26, 1987, pp. 527-544.
- [3] Pajamäki, K. J. J., Lindholm, T. S., Andersson, Ö. H., Karlsson, K.H., Vedel, E., Yli-Urpo, A. and Happonen, R. P. Bioactive glass and glass-ceramic-coated hip endoprosthesis: experimental study in rabbit. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 6, 1995, pp. 14-18.
- [4] Marques, J. M. V. R. Biomateriais em Implantações Protésicas, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, Portugal, 1997, pp. 21.
- [5] Sugimoto, T., Dirige, G.E and Maramatsu, A. Formation Mechanism of Monodisperse CdS Particles from Concentrated Solutions of Cd-EDTA Complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 182, 1996, pp. 444-456.
- [6] Weeber, A.W. and Bakker, H. Amorphization by ball milling. *Physica B*, vol. 153, 1988, pp. 93.
- [7] Fanovich, M. A, Castro, M.S., Porto López, J. M. Analysis of the Microstructural Evolution in Hydroxyapatite Ceramics by Electrical Characterization. *Ceramics International*, vol. 25, 1999, pp. 517-522.
- [8] Stea, S., Visentin, M., Savarino, L., Donati, S. E., Pizzoferrato, A., Moroni, A. and Caja, V. Quantitative analysis of the bone-hydroxyapatite coating interface. *Journal of Materials Science: Materials and Medicine*, vol. 6, 1995, pp. 455 -459.
- [9] Zeng, H. and Lancefield, W. R. XPS, EDX and FTIR Analysis of Pulsed Laser Deposited Calcium Phosphate Bioceramic Coatings: The Effects of Various Process Parameters. *Biomaterials*, vol. 21, 2000, pp. 23-30.
- [10] Jang, M., Terra, J., Rossi, A. M., Morales, M.A., Saitovitch, E.M.B., Ellis, D. E.  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{3+}$  Substitution in Hydroxyapatite: Theory and Experiment. *Physical Review B*, vol. 66, 2002, pp. 224107.
- [11] El Ouenzerfi, R., Kbir-Arighuib, N., Trabelsi-Ayedi, M. and Piriou, B. Spectroscopy Study of  $\text{Eu}^{+3}$  in Strontium Hydroxyapatite  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . *Journal of Luminescence*, vol. 85, 1999, pp. 71-77.
- [12] Kim S. R., Lee, J. H., Kimb, Y. T., Riua, D. H., Junga, S.J., Leea, Y.J., Chunga, S.C. and Kim, Y.H. Synthesis of Si, Mg Substituted Hydroxyapatites and their Sintering Behaviors. *Biomaterials*, vol. 24, 2003, pp. 1389-98.
- [13] Xiu, Z., Leu, M., Gu, F., Wang, S., Xu, D. and Yuan, D. Synthesis and Characterization of Lead Phosphate Hydroxyapatite Nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 7, 2004, pp. 604-606.
- [14] Silva, C. C., Valente, M. A., Graça M. P. F. and Sombra ASB. Preparation and Optical Characterization of Hydroxyapatite and Ceramic Systems with Titanium and Zirconium Formed by Dry High-Energy Mechanical Alloying. *Solid State Science*, vol. 6, 2004, pp. 1365-74.
- [15] Silva, C. C., Graça, M. P. F., Valente, M. A., Góes, J. C., Sombra, A. S. B. Microwave Preparation, Structure and Electrical Properties of Calcium-Sodium-Phosphate Biosystem. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, 2006, pp. 3512-3517.
- [16] Sarig, S., Kahana, F. Rapid Formation of Nanocrystalline Apatite. *Journal of crystal Growth*, vol. 237-239, 2002, pp. 55-59.
- [17] Silva, C. C., Góes, J. C., Sombra, A. S. B. *Nanocrystalline Hydroxyapatite Obtained by Dry Mechanical Alloying: Structural, In Vivo and Electrical Properties*, Saarbrücken, Germany, Ed. 1<sup>st</sup>, LAP Lambert Academic Publishing, 2010.
- [18] Nithyananthan, T., Kandasamy, C., Gnanan, F.D. The Effect of Powder Processing on Densification,

- Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite. *Ceramics International*, vol. 28, 2002, pp. 355-362.
- [19] Savii, C., Popovici, M., Enache, C., Subrt, J., Niznansky, D., Bakardzieva, S., Caizer, C., Hrianca, I. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites Obtained by Sol-Gel Synthesis. *Solid State Ionics*, vol. 151, 2002, pp. 219-227.
- [20] Hoepfner, T. P., Case, E. D. The Influence of the Microstructure on the Hardness of Sintered Hydroxyapatite. *Ceramics International*, vol. 29, 2003, pp. 699-706.
- [21] Krell, A., Blank, P. Grain Size Dependence of Hardness in Dense Submicrometer Alumina. *Journal American Ceramic Society*, vol. 78, nº 4, 1995, pp. 1118-1120.