

## Síntese de “whiskers” de $\text{CaSiO}_3$ em fluxo salino para elaboração de biomateriais

### *(Synthesis of $\text{CaSiO}_3$ “whiskers” in alkaline salt flux for biomaterials reinforcement)*

M. Motisuke<sup>1</sup>, C. A. Bertran<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia, UNIFESP, R. Talim 330, Vila Nair, S. José dos Campos, SP 12231-280

<sup>2</sup>Instituto de Química, UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, C.P. 6154, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083-970

#### Resumo

Há tempos empregam-se “whiskers” cerâmicos como reforço de materiais nas mais diversas aplicações, porém os materiais com os quais estes são comumente fabricados (carbeto e nitreto de silício) não permitem a sua utilização no campo dos biomateriais devido sua elevada toxicidade. Assim, torna-se interessante sintetizar “whiskers” biocompatíveis capazes de reforçar biomateriais cerâmicos e poliméricos sem prejudicar a saúde dos pacientes. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver e determinar os parâmetros limitantes de uma nova rota de síntese por fusão de sais de “whiskers” de  $\text{CaSiO}_3$ , uma biocerâmica biocompatível, bioativa e reabsorvível. Este método é simples, barato e permite a produção em larga escala. Utilizou-se um fluxo de NaCl/KCl a 900 °C para sintetizar “whiskers” de wollastonita, que foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O método proposto mostrou-se eficiente, entretanto os tempos de patamar empregados não foram suficientes para garantir 100% de rendimento da reação de formação de  $\text{CaSiO}_3$ , ocorrendo a formação de cristobalita.

**Palavras-chave:** wollastonita, whiskers, síntese por fusão de sais.

#### Abstract

*Materials reinforcement by ceramic whiskers has been employed for a long time in a variety of industrial applications. Nevertheless, the materials by which these whiskers are commonly made of (carbide and silicon nitride) do not allow their use in biomaterials field due to their high toxicity. Then, it is of interest to synthesize ceramic whiskers which could reinforce biocompatible ceramic and polymeric biomaterials without harming the patients' health. In this manner, the aim of this work is to propose and analyze the limiting process variables of a new synthetic route to produce whiskers of  $\text{CaSiO}_3$  (wollastonite): a biocompatible, bioactive and reabsorbable biomaterial. It was employed the molten salt synthesis at 900 °C to grow wollastonite crystals which were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The proposed method was efficient in growing whiskers; however, the dwell time was not sufficient to guarantee a 100% reaction yield, leading to the formation of cristobalite.*

**Keywords:** wollastonite, molten salt synthesis, whiskers.

## INTRODUÇÃO

O aprimoramento das propriedades mecânicas de materiais, feito a partir da adição de fibras, “whiskers” e partículas cerâmicas, é adotado há tempos no desenvolvimento de materiais convencionais inclusive para o reforço de resinas odontológicas [1, 2]. Contudo, os materiais normalmente empregados (carbeto e nitreto de silício), frequentemente trazem riscos à saúde quando empregados em biomateriais [3]. Assim, a necessidade de biocompatibilidade das fibras e reforços cerâmicos associada à complexidade de síntese e ao elevado custo de obtenção, tem resultado em um número reduzido de estudos nos quais é explorada a aplicação destes materiais para o reforço de biomateriais, em especial dos cimentos de fosfato de cálcio. Por outro lado, tem-se explorado muito a utilização de fibras poliméricas e de carbono na tentativa

de melhorar as propriedades mecânicas dos cimentos de fosfato de cálcio. Fibras de carbono, polipropileno e náilon 66 foram adicionadas a uma matriz de  $\alpha$ -fosfato tricálcico [4, 5]. As duas fibras poliméricas não incrementaram significativamente nem a resistência à compressão nem a tenacidade à fratura. Já as fibras de carbono produziram uma sutil melhora nestas propriedades sendo mais intensificado o efeito sobre a tenacidade à fratura. No entanto, todos os cimentos mostraram-se citotóxicos após ensaio de cultura celular. Em um dos poucos trabalhos no qual “whiskers” de biocerâmicas foram utilizados como reforço de cimentos de fosfatos de cálcio, foi estudada a influência da adição de várias quantidades de “whiskers” de hidroxiapatita em um cimento de fosfato tetracálcico ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) e hidrogeno fosfato de cálcio ( $\text{CaHPO}_4$ ) observando um incremento de até 57% na tenacidade à fratura após a adição de 30% em volume de “whiskers” à matriz do cimento [6]. Para

quantidades superiores de reforço o material foi se tornando cada vez mais frágil. Ainda neste mesmo trabalho foi estudada a influência que a morfologia (forma) do reforço tem sobre as propriedades mecânicas do cimento. Para isso, fez-se um estudo comparativo no qual foram adicionadas à matriz do cimento partículas de hidroxiapatita em uma quantidade suficiente para que a área superficial adicionada fosse correspondente a área superficial dos “whiskers”, quando estes foram adicionados a 30% do volume total do cimento. Verificou-se que, no caso da adição de partículas, o incremento na tenacidade à fratura foi de apenas 15%. Ou seja, o aumento desta propriedade está associado basicamente à morfologia (cilindros com alta razão de aspecto) e à fração volumétrica adicionada da segunda fase [6].

Outro fator que influencia muito na resistência mecânica de um compósito é a interação que existe na interface do sistema reforço/matriz, pois caso esta seja inexistente ou baixa, o desprendimento do reforço da matriz ocorrerá mais facilmente, tornando o material mais suscetível a falhas. Assim, “whiskers” ou fibras de biocerâmicas que apresentam esta interação maximizada podem contribuir ainda mais para uma melhora em seu desempenho mecânico.

Portanto, a utilização de “whiskers” ou fibras de biocerâmicas (fosfatos de cálcio, wollastonita, entre outros) no reforço de cimentos de fosfatos de cálcio torna-se um campo de pesquisa muito interessante uma vez que estes materiais apresentam excelente biocompatibilidade e/ou bioatividade, comparável a do cimento de fosfato de cálcio e, ao mesmo tempo, podem melhorar suas propriedades mecânicas. Dentre as biocerâmicas utilizadas para o reparo de defeitos ósseos os silicatos, em especial a wollastonita, são materiais de grande interesse uma vez que estudos publicados na literatura [7-9] demonstraram a bioatividade de vitrocerâmicas compostas por CaO e SiO<sub>2</sub> e com baixas ou nenhuma quantidade de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pela evidência da formação de uma capa de apatita tanto em fluido corpóreo simulado (FCS) como “in vivo”. Estes resultados foram de encontro à crença da época de que para uma biocerâmica induzir a precipitação de uma capa de apatita era necessário que sua composição tivesse CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [10].

O mecanismo envolvido na formação da capa de apatita na superfície de amostras de wollastonita imersas em FCS foi descrito [11]; em pH 7,25 o mecanismo de reação começa com a troca iônica de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> do FCS com íons cálcio instáveis, levando à formação de uma camada de hidrogel de sílica amorfo e um repentino aumento do pH de 9,0 para 10,5 na interface wollastonita/FCS. Esta condição permite uma dissolução parcial da sílica amorfa e a subsequente precipitação de apatita. De acordo com este trabalho, o mecanismo é o mesmo tanto para materiais cristalinos como amorfos baseados em sílica (SiO<sub>2</sub>).

A fabricação de “whiskers” e fibras cerâmicas não é um processo simples. As metodologias comumente empregadas método hidrotérmico [12], decomposição de agentes quelantes [13] e microemulsão [14] são inviáveis em larga escala por sua complexidade e elevado custo. Além disso, estes processos normalmente levam à produção

de compostos de baixa cristalinidade, baixa relação de aspecto e, principalmente, baixa pureza de fase cristalina resultando para “whiskers” de biocerâmicas, em compostos com biocompatibilidade e bioatividade prejudicadas [15]. A síntese por fusão de sais (MSS) [16, 17] é há muito utilizada na preparação de ferritas, titanatos, niobatos, mulita, entre outros “whiskers” empregados na fabricação de suportes para catalisadores. Por isso, este método apresenta um diferencial quanto à complexidade de síntese e controle das propriedades. A fusão de sais é uma metodologia simples para a fabricação de “whiskers” cerâmicos. Este método emprega uma mistura de sais alcalinos e nanopartículas da cerâmica (ou óxidos e sais que darão origem a esta cerâmica) que é aquecida até a formação de um fluxo (fusão dos sais) que dará a mobilidade e a solubilidade necessárias para a formação e/ ou crescimento do “whisker” [18]. A morfologia e a relação de aspecto do “whisker” sintetizado por fusão de sais dependem da temperatura e composição do fluxo e do tamanho de partícula dos materiais precursores [3, 16, 17] e em comparação com métodos cerâmicos convencionais (reação no estado sólido) é vantajoso, pois utiliza temperaturas mais baixas e permite o controle do tamanho da partícula formada [16, 19].

A escolha do fluxo salino é de extrema importância para que se possa controlar de maneira satisfatória o crescimento e a morfologia do grão formado. Existem dois critérios que devem sempre ser considerados [19]: o ponto de fusão do sal deve ser baixo e apropriado para a síntese da fase cristalina desejada; e o sal deve ter elevada solubilidade em água para que seja lavado facilmente após a síntese, evitando contaminações.

“Whiskers” de wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) foram preparados [16] a partir de partículas desta mesma cerâmica em um fluxo de NaCl, KCl em temperaturas variando de 850 a 1000 °C. O comprimento dos “whiskers” foi diretamente afetado pela mobilidade dos componentes no fluxo salino que está intimamente ligado à taxa de difusão dos componentes e/ ou à viscosidade do fluxo durante o aquecimento do sistema. Assim, para o fluxo composto de uma mistura de 1:1 de NaCl+KCl há uma maior diferença entre a temperatura de fusão do fluxo e a temperatura de síntese, resultando em “whiskers” com maior relação de aspecto. Os pontos de fusão do NaCl, KCl e NaCl+KCl (1:1) são, respectivamente, 801, 774 e 645 °C.

Geralmente, os materiais de partida se dissolvem completamente no fluxo durante o tratamento térmico e os cristais sintetizados são obtidos durante o resfriamento. A solubilidade da wollastonita no fluxo de sais deve ser bem baixa para que se considere que o material de partida não se dissolva completamente no fluxo. Este fato sugere que os whiskers devem crescer basicamente segundo o mecanismo de *Ostwald ripening*, no qual o crescimento se dá não durante o resfriamento, mas sim na fusão. A taxa de dissolução dos materiais depende das propriedades dos materiais de partida como tamanho de partícula e atividade química [17].

A influência dos fatores de processo (composição de fluxo, temperatura e tempo de reação) no crescimento de

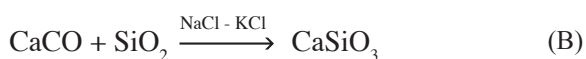
“whiskers” de hidroxiapatita foi estudada [19]. Neste estudo verificou-se que o processo ocorria da seguinte maneira: (i) a fase líquida formada pelo fluxo dissolve todos os materiais de partida; (ii) com o aumento da temperatura, partículas de HA são formadas através de um processo de nucleação e crescimento; e (iii) conforme o fluxo resfria, passando por seu ponto de fusão até a temperatura ambiente, uma rápida cristalização da cerâmica ocorre ao longo do eixo de crescimento preferencial.

A solubilidade da cerâmica no fluxo de sais fundidos, dependente da temperatura, é um fator determinante no processo de síntese por fusão de sais [19]. Assim, um estudo detalhado sobre solubilidade de cada cerâmica nos sais que compõe o fluxo passa a ser uma etapa fundamental para o sucesso do processo.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver e determinar os parâmetros limitantes de uma nova rota de síntese por fusão de sais de “whiskers” de  $\text{CaSiO}_3$ , uma biocerâmica biocompatível, bioativa e reabsorvível. Este método é simples, barato e permite a produção em larga escala e, portanto, é um método em potencial para a produção de “whiskers” biocompatíveis, bioativos e/ou reabsorvíveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese de “whiskers” de wollastonita,  $\text{CaSiO}_3$ , foi feita utilizando o método de fusão de sais reativo partindo-se de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , obtido em laboratório [20] e dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ . Primeiramente o  $\text{CaCO}_3$  foi calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$  para transformá-lo em óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , equação (A). O fluxo salino foi preparado por meio da mistura mecânica a seco de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  em proporção mássica 1:1. Em seguida, o  $\text{CaO}$  e o  $\text{SiO}_2$  foram misturados a seco em almofariz de ágata em proporção equimolar, de acordo com a reação de formação da wollastonita descrita na equação B.



Finalmente, por meio de mistura mecânica a seco, os precursores da wollastonita,  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ , foram dispersados no fluxo salino em uma razão mássica fluxo salino/precursores de 6:1. As etapas da síntese dos “whiskers” estão resumidas no fluxograma da Fig. 1.

Foram testados diferentes tempos de patamar a fim de se determinar o tempo necessário para a total formação

do  $\text{CaSiO}_3$  sem, no entanto, afetar a razão de aspecto dos “whiskers”. A Tabela I mostra as condições de síntese de cada amostra.

Após a síntese as amostras foram lavadas com água deionizada a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e sob agitação magnética até total eliminação dos sais, ou seja, até quando a condutividade do sobrenadante atingisse valores próximos ao da água utilizada para a lavagem. As fases cristalinas formadas após a síntese foram determinadas por meio de difração de raios X (Shimadzu XRD7000,  $10\text{-}40^\circ$ , 30 mA, 40 kV). A morfologia e a razão de aspecto dos “whiskers” foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Jeol JSM6360-LV e Jeol 5900LV) das amostras recobertas com ouro (Bal-Tec MCS 010).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método proposto mostrou-se eficiente na síntese de “whiskers” de wollastonita a partir da mistura de seus óxidos precursores ( $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ ) em um fluxo salino de  $\text{NaCl-KCl}$ . Entretanto, de acordo com o difratograma de raios X das amostras obtidas após 30, 120 e 360 min. (Fig. 2) a reação de formação da wollastonita não foi completa e dióxido de silício cristalino (cristobalita, JCPDS 04-0379) se formou.

De fato, nas micrografias eletrônicas da Figs. 3 e 4 observa-se que a amostra apresenta-se heterogênea, com agulhas de wollastonita e aglomerados de partículas que são, provavelmente, de cristobalita. Já na amostra obtida após 360 min (Fig. 5), os “whiskers” de wollastonita são predominantes e apresentam morfologia mais homogênea quando comparada à morfologia dos “whiskers” obtidos após 30 e 120 min. Entretanto, ainda é possível observar a presença de partículas de cristobalita entre as agulhas de wollastonita.

A quantidade de cristobalita diminui conforme se aumenta o tempo de patamar a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  como pode ser observado na Tabela II que mostra as relações entre as intensidades e as áreas das linhas de difração de 100% de intensidade relativa da cristobalita, (101) e da wollastonita, (-320). De fato, nas micrografias eletrônicas de varredura (Figs. 3 a 5) é possível verificar que a presença de partículas de cristobalita diminui conforme o tempo de patamar aumenta.

O fato da reação não ter alcançado rendimento de 100% mesmo após 360 min pode ser explicado pela baixa reatividade e/ou solubilidade dos precursores utilizados, em especial o dióxido de silício. Assim, é interessante estudar outras fontes de sílica que sejam mais reativas e/ou solúveis no fluxo salino empregado. É importante ressaltar que nos difratogramas de raios X não se observa  $\text{CaO}$  sem reagir porque este é eliminado junto com o sal durante o

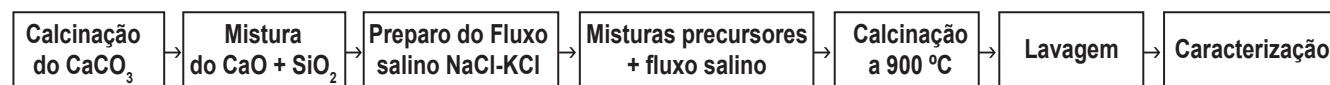


Figura 1: Fluxograma do processo de obtenção dos “whiskers” de wollastonita.

[Figure 1: Schematic flow of wollastonite whiskers synthesis.]

processo de lavagem. Para que a formação de “whiskers” de wollastonita ocorra é necessário que os precursores estejam totalmente solubilizados no fluxo salino e que a reação descrita na equação (B) aconteça. A cristalização dos “whiskers” e da cristobalita teve lugar provavelmente após o tempo de patamar, ou seja, durante o resfriamento da amostra. Dessa forma, é possível concluir que o tempo de patamar em conjunto com a solubilidade dos precursores no fluxo salino são os parâmetros limitantes para o sucesso do método proposto.

Tabela I - Condições de síntese e nomenclatura das amostras.  
[Table I - Synthesis conditions and sample labeling.]

Amostra	T (°C)	Patamar (min)
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> - 30 min		30
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> -120 min	900	120
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> -360 min		360

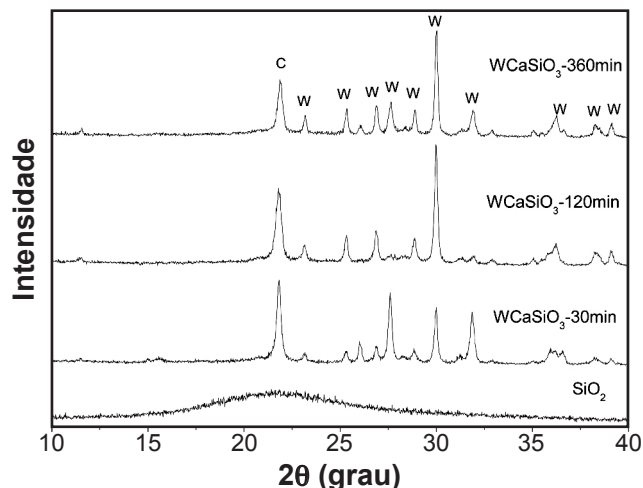


Figura 2: Difratoformas de raios X dos “whiskers” obtidos e da sílica utilizada como precursor do CaSiO<sub>3</sub>. Legenda: C = cristobalita (JCPDS 04-0379) e W = wollastonita (JCPDS 43-1460).  
[Figure 2: X-ray diffraction patterns of whiskers obtained during this work and SiO<sub>2</sub> used as CaSiO<sub>3</sub> precursor. Label: C = Cristobalite (JCPDS 04-0379) and W = wollastonite (JCPDS 43-1460).]

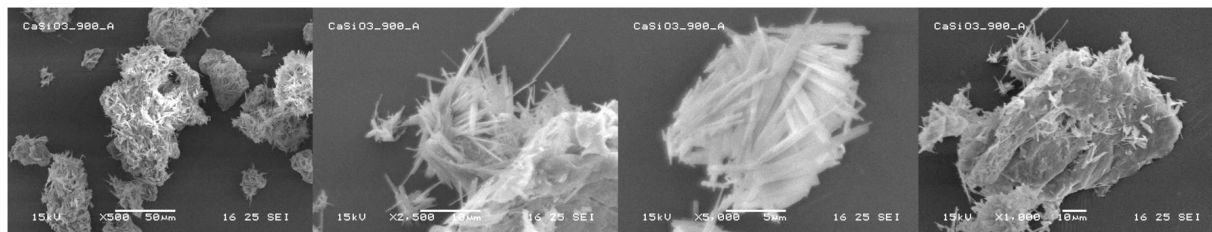


Figura 3: Micrografias de whiskers de CaSiO<sub>3</sub> obtidos após reação em fluxo salino de NaCl-KCl a 900 °C/30 min. Amostra heterogênea, mas observa-se a formação de agulhas com razão de aspecto da ordem de 10.  
[Figure 3: Whiskers micrographs after 30 min of reaction. Sample is heterogeneous; however it was possible to obtain wollastonite whiskers with aspect ratio ranging 10.]

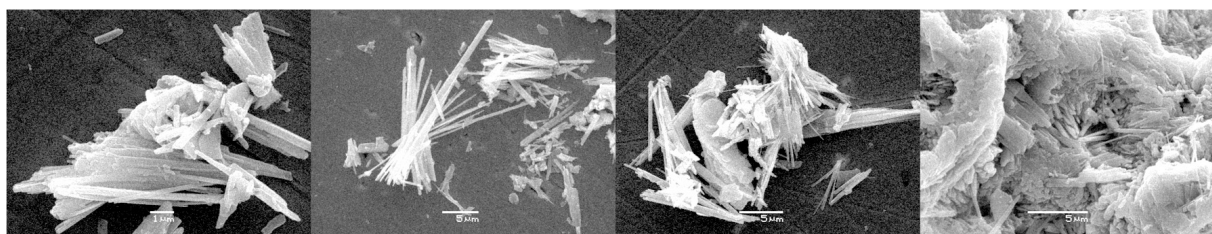


Figura 4: Micrografias de whiskers de CaSiO<sub>3</sub> obtidos após reação em fluxo salino de NaCl-KCl a 900 °C/120 min. Amostra ainda bastante heterogênea, mas observa-se a formação de agulhas mais bem definidas e com razão de aspecto maior que 10.  
[Figure 4: Whiskers micrographs after 120 min of reaction. Sample is still heterogeneous; however whiskers are more defined with aspect bigger than ranging 10.]

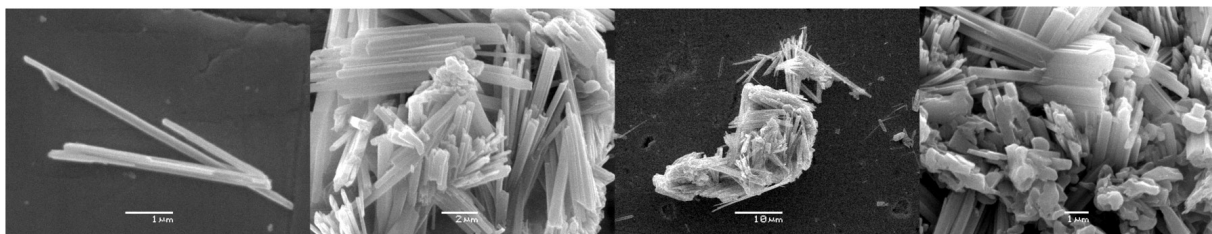


Figura 5: Micrografias de whiskers de CaSiO<sub>3</sub> obtidos após reação de CaO e SiO<sub>2</sub> em fluxo salino de NaCl-KCl a 900 °C/360 min. Amostra com predomínio de agulhas com razão de aspecto maior que 10, mas ainda observa-se a presença de partículas.  
[Figure 5: Whiskers micrographs after 360 min of reaction. Wollastonite whiskers with aspect bigger than 10 are predominant; however, there are still some cristobalite particles.]

Tabela II - Razões entre intensidades e áreas das linhas de difração (-3 2 0) e (1 0 1) da wollastonita e cristobalita, respectivamente.

[Table II - Diffraction lines intensities and areas of wollastonite and cristobalite.]

Amostra	$I_{\text{CaSiO}_3} / I_{\text{SiO}_2}$	$A_{\text{CaSiO}_3} / A_{\text{SiO}_2}$
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> - 30 min	0,66	0,48
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> - 120 min	1,56	0,94
W <sub>CaSiO<sub>3</sub></sub> - 360 min	1,86	1,31

## CONCLUSÕES

A metodologia proposta para a fabricação de “whiskers” de wollastonita é válida, entretanto, é necessário padronizá-la para que seja possível a obtenção de “whiskers” com razão de aspecto, homogeneidade de morfologia e composição satisfatórias para permitir a sua aplicação como reforço de matrizes de cimento de fosfato de cálcio. Além disso, é interessante buscar outra fonte de sílica que seja mais reativa e/ou mais solúvel no fluxo salino utilizado. A velocidade de cristalização da cristobalita parece ter sido maior que a taxa de reação para a formação do CaSiO<sub>3</sub>. Neste trabalho, é possível que se fossem empregados tempos de patamar maiores obter-se-iam rendimentos maiores e não se formaria cristobalita ao final do processo. Este estudo foi uma avaliação preliminar para realizar um levantamento dos parâmetros que mais influenciam no sucesso do método proposto. Os parâmetros tempo de patamar e solubilidade da sílica e da calcita utilizadas serão futuramente padronizados utilizando-se o planejamento de experimentos.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo pelo apoio financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas micrografias eletrônicas de varredura da Fig. 4.

## REFERÊNCIAS

- [1] H. H. K. Xu, T. A. Martin, J. M. Antonucci, E. C. Eichmiller, J. Dental Res. **78** (1999) 706.
  - [2] H. H. K. Xu, D. T. Smith, C. G. Simon, Biomater. **25** (2004) 4615.
  - [3] S. Jalota, S. B. Bhaduri, A. C. Tas, J. Biomedica Mater. Res. Part A **78**, 3 (2006) 481.
  - [4] L. A. dos Santos, L. C. de Oliveira, E. C. S. Rigo, R. G. Carrodeguas, A. O. Boschi, A. C. F. Arruda, Artificial Organs **24** (2000) 212.
  - [5] L. A. dos Santos, R. G. Carrodeguas, A. O. Boschi, A. C. F. Arruda, J. Biomedical Mater. Res. Part A **65** (2003) 244.
  - [6] F. A. Müller, U. Gbureck, T. Kasuga, Y. Mizutani, J. E. Barralet, U. Lohbauer, J. Am. Ceram. Soc. **90** (2007) 3694.
  - [7] K. Ohura, T. Nakamura, T. Yamamuro, T. Kokubo, T. Ebisawa, Y. Kotoura, M. Oka, J. Mater. Sci.: Mater. Medicine **3** (1992) 95.
  - [8] T. Nonami, J. Soc. Mater. Eng. Res. Jap. **8** (1995) 12.
  - [9] P. N. de Aza, F. Guiten, S. de Aza, Scripta Mater. **31** (1994) 1001.
  - [10] F. Pernot, J. Zarzycki, P. Rabischong, P. Baldet, J. Mater. Sci. **14** (1979) 1694.
  - [11] P. N. de Aza, F. Guitian, A. Merlos, E. Lora-Tamayo, S. de Aza, J. Mater. Sci.: Mater. Medicine **7** (1996) 399.
  - [12] M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, J. Am. Ceram. Soc. **92** (2009) S21.
  - [13] K. Kandori, N. Horigami, A. Yasukawa, T. Ishikawa, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 1157.
  - [14] K. Lin, J. Chang, J. Lu, Mater. Lett. **60** (2006) 3007.
  - [15] M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, K. Ioku, J. Mater. Sci. **29** (1994) 3399.
  - [16] S. Hayashi, M. Sugai, Z. Nakagawa, T. Takei, K. Kawasaki, T. Katsuyama, A. Yasumori, K. Okada, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (2000) 1099.
  - [17] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Kang, J. Mater. Sci. **33** (1998) 2977.
  - [18] P. Afanasiev, C. Geantet, Coord. Chem. Rev. **178-180** (1998) 1725.
  - [19] A. C. Tas, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 2 (2001) 295.
  - [20] M. Motisuke, R. G. Carrodeguas, C. A. C. Zavaglia, Key Eng. Mater. **361-363** (2008) 199.
- (Rec. 11/04/2011, Rev. 25/06/2011, Ac. 04/11/2011)