cbecimat26
26° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

Produção e caracterização de arcabouços biomiméticos de HA/SiHA via Freeze Casting

Michelle Leticia Macan[1]; Márcia Silva de Araujo[2], Lucas Freitas Berti[3]; Marjorie Benegra[3]
1.DAMEC/PPGEB - UTFPR1; 2. DACOC - UTFPR ; 3. DAMEC/PPGEB - UTFPR

Introdução

A hidroxiapatita (HA) é um biomaterial,usualmente comercializado na forma granular ou em pó, amplamente utilizado em procedimentos médicos e odontológicos para corrigir defeitos ósseos, devido à sua semelhança com a matriz mineral extracelular biológica [1]. Contudo, para acelerar a regeneração óssea por meio da manufatura avançada, um arcabouço biomimético deve apresentar propriedades mecânicas condizentes com o tecido receptor, e ser atrativo para as células que regulam o remodelamento ósseo [2]. Visando superar desafios da medicina reconstrutiva, como falhas mecânicas e rejeição imunológica, o avanço no design desses biomateriais e a compreensão de seu comportamento estrutural tornam-se cruciais para otimizar as tecnologias atuais e preencher lacunas clínicas [3].

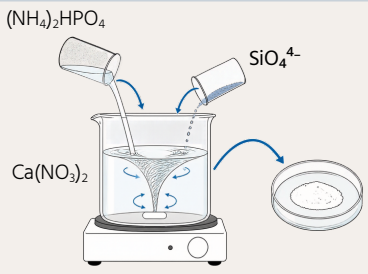
Como alternativa aos arcabouços de HA pura, este estudo avaliou a produção de biocerâmica de HA dopada com silício pelo método de freeze casting [1,3, 4]. O processo consistiu na incorporação de nanossílica amorfa, uma nanopartícula altamente reativa e higroscópica, por precipitação hidrotérmica por via úmida, permitindo a substituição de sítios de fosfato na matriz de HA e a consequente alteração de suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas. Essa dopagem fundamenta-se no papel biológico do silício, elemento presente nos ossos que atua na regulação celular ao estimular a diferenciação de osteoblastos para a formação de osteócitos e de matriz extracelular, enquanto inibe a ação reabsortiva dos osteoclastos [6].

Objetivos

Avaliar o efeito dos parâmetros de processamento por freeze casting sobre as propriedades físicas, morfológicas e mecânicas de corpos de prova de hidroxiapatita (HA) e hidroxiapatita dopada com silício (SiHA), para avaliação de uso como biomateriais e potenciais arcabouços de estímulo de regeneração óssea.

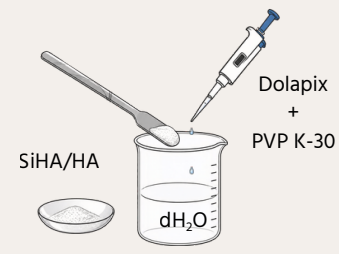
Metodologia

1. Precipitação Hidrotérmica de HA e SiHA sob aquecimento a 60°C e agitação (300 rpm)

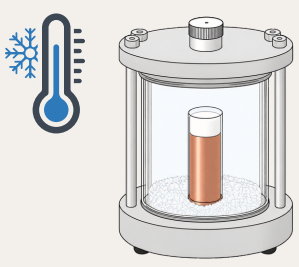


$10Ca(NO_3)_2 \cdot .4H_2O_{(aq)} + 6(NH_4)_2HPO_{4(aq)} + SiO_4^{4-} \rightarrow$ **$Ca_{10}(PO_4)_{6-X}(SiO_4)_X(OH)_{2-X}$** $+20NH_4NO_{3(aq)} + 46H_2O_{(l)}$ (X=taxa de substituição do PO_4 por SiO_4)

2. Preparo da suspensão de HA / SiHA adicionando 0,2w% Dolapix CE64 e 0,3w% PVP K-30

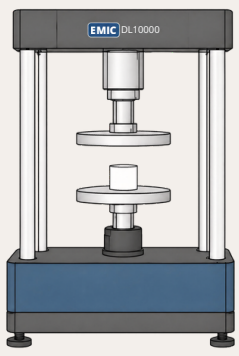


3. Freeze Casting e Freeze Drying da suspensão a -24,5°C durante 8 horas seguido de vácuo a 150 µHg durante 12 horas até T_{amb}. Produzidas 5 amostras por condição: 20% e 30% sólidos de HA e 15% e 20% sólidos de SiHA.



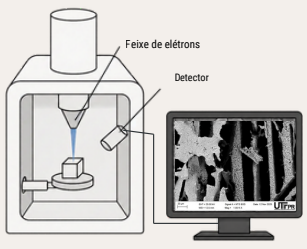
4. Sinterização do corpo verde em forno mufla com aquecimeno em rampa até 1140°C durante 2 horas, retornando à T_{amb} em 200 min, gerando os corpos de prova cilíndricos com d=30mm, h=25mm (Figura 1a).





5. Ensaios de Compressão utilizando Emic DL10000 com velocidade de deslocamento da travessa de 0,5 mm/min e mensuração por célula de carga de 500 N de acordo com a norma ASTM C1424–15 para cerâmicas avançadas.

O ensaio de Microscopia Eletronica por Varredura (MEV) foi realizado com equipamento Zeiss EVO MA 15) com detector EDS (Oxford X-Max de 20 mm²) para análise da composição química elementar das amostras.



Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) equipado com detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Imagem do MEV

Resultados e Discussão

Os corpos verdes de HA 15% colapsaram ao toque antes de passsar pela sinterização, enquanto a dopagem com sílica amorfa garante maior coesão no corpo verde [3]. Na etapa de congelamento por freeze casting, a SiHA apresenta menor taxa de dendritização em comparação à HA pura, reduzindo os braços secundários de gelo, o que minimiza o aprisionamento de partículas e evita defeitos estruturais, evidente no MEV (Figura 2) [4]. Após a sinterização, que ganha maior estabilidade de grãos devido à sílica [3], obtém-se uma cerâmica microporosa com porosidade total de 50% a 80% e poros de 100 µm a 300 µm. Essa microestrutura gera canais interporosos biomiméticos que imitam os Canais de Volkmann e Havers, essenciais para a vascularização e o crescimento ósseo. Embora o método confira à SiHA uma resistência à compressão superior à da HA e compatível com a do osso trabecular humano (0,1 a 30 MPa) [5], o material final obtido por esta manufatura aditiva é exclusivamente mineral; por não possuir a matriz fibroelástica de colágeno e elastina do osso natural, ele apresenta comportamento anisotrópico [3, 6], teve compressão média de 311N ou 0,4 MPa, apresentando maior resistência à compressão dentre as condições testadas (Figura 1b). A composição química elementar das amostras foi determinada pelo ensaio de EDS (Figura 3) [5].

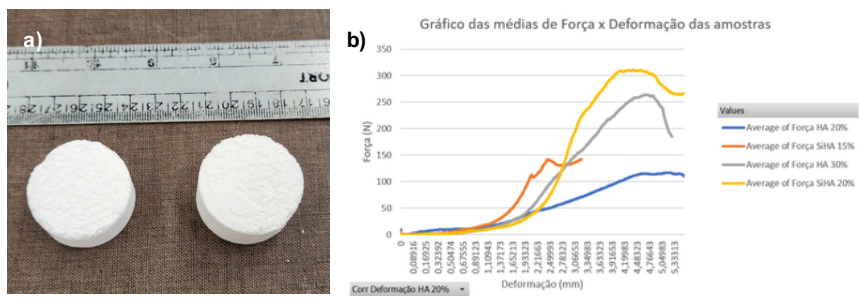


Imagem 1 - Arcabouços e gráfico comparativo entre compressão média das amostras de HA 20% e 30% e SiHA 15% e 20%.

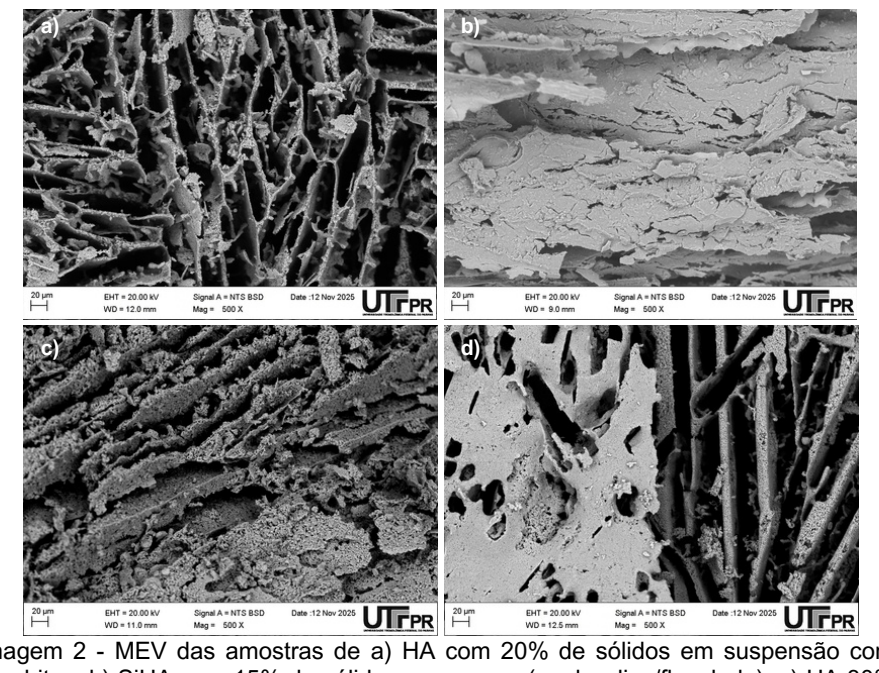


Imagem 2 - MEV das amostras de a) HA com 20% de sólidos em suspensão com dendritas, b) SiHA com 15% de sólidos suspensos (quebradiça/floculada), c) HA 30% sólidos suspensos, dendritas e d) SiHA 20% sólidos em suspensão com canais bem definidos e poucas dendritas.

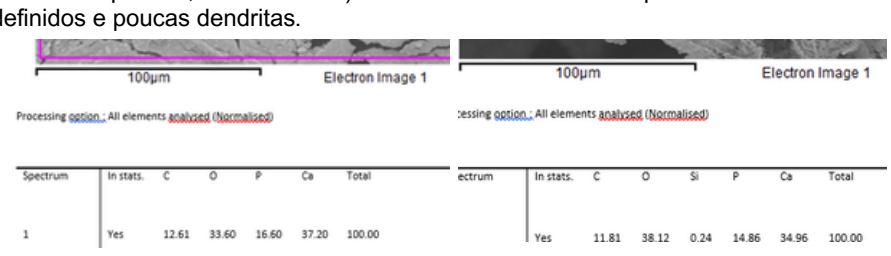


Imagem 3 - Composição respectiva das amostras de HA e SiHA por EDS, evidenciando a presença do Si nas amostras dopadas com 0,2% .

Conclusões

A utilização de SiHA na produção de arcabouços biomiméticos por freeze casting mostrou-se mais eficiente que a de HA pura. A presença de nanossílica amorfa nas suspensões de SiHA gera mais sítios ativos e um maior gradiente de dispersão. Isso aumenta a estabilidade da suspensão e a coesão entre as partículas sólidas durante o crescimento das frentes de gelo. Como resultado, a SiHA forma lamelas bem estruturadas com macroporos mais homogêneos e menor formação de dendritas, ao passo que a HA pura produz lamelas dendríticas e uma maior quantidade de canais entre os macroporos. Essa otimização estrutural confere à SiHA uma maior resistência mecânica sob compressão axial paralela ao crescimento do gelo. Contudo, as amostras de ambas as composições são anisotrópicas, o que inviabiliza a compressão em outras direções.

Referências e Agradecimentos

Agradecemos o Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR-CT, Laboratório de Metalurgia do Pó -UTFPR-CT, NUFER UTFPR-CT, Laboratório de ensaios mecânicos DACOC UTFPR-CT e PPGEB UTFPR-CT pela estrutura e financiamento para realização do presente trabalho.

1.Deville, S. (2008). Freeze-casting of porous ceramics: a review of current technology and future prospects.
2.Fu, Q., et al. (2008). Freeze-casted hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering Applications.
3.Vila, M., García, A., Girotti, A., Alonso, M., Rodríguez-Cabello, J. C., González-Vázquez, A., ... & Vallet-Regí, M. (2016). 3D silicon doped hydroxyapatite scaffolds decorated with Elastin-like Recombinamers for bone regenerative medicine. Acta biomaterialia, 45, 349-356.
4.Wong, J. Y., & Bronzino, J. D. (2007). Biomaterials. CRC press. Chapter 2.
5.Morgan EF, Unnikrisnan GU, Hussein AI. Bone Mechanical Properties in Healthy and Diseased States. Annu Rev Biomed Eng. 2018 Jun 4;20:119-143. doi: 10.1146/annurev-bioeng-062117-121139. PMID: 29865872; PMCID: PMC6053074.
6.Ma, T., Ji, Y., Jiang, T., & Liu, Z. (2026). Research on the anisotropic mechanical behavior of freeze-cast lamellar porous hydroxyapatite ceramics for orthopedic bone defect repair. Alexandria Engineering Journal, 148, 84-95.