

WHISKERS E FIBRAS DE HIDROXIAPATITA.

G. B. C. Cardoso¹, M. Motisuke¹, C.A.C. Zavaglia¹, A. C. F. Arruda².
C.P.6122- e-mail: guicardoso@fem.unicamp.br

¹ Departamento de engenharia de materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

² Departamento de engenharia do Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.

RESUMO

A hidroxiapatita, uma cerâmica bioativa, atua na engenharia tecidual como sendo um atrativo para células ósseas e algumas vezes como reforço à estrutura. O papel mecânico dessa biocerâmica pode ser distinto, dependendo de algumas características, analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura e pela difração de raio x, assim sendo diferenciadas em whisker e fibra. Cada um possui características próprias, discutidas no trabalho. Entretanto, cabe resaltar que, atuando como reforço é de extrema importância a utilização de uma matriz ideal.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, whiskers de hidroxiapatita, fibras de hidroxiapatita.

INTRODUÇÃO

A engenharia tecidual é um campo multidisciplinar que envolve as ciências e os conhecimentos das engenharias. Com o objetivo de desenvolver substitutos biológicos que restaurem, mantenham ou melhorem a função de diferentes tecidos⁽¹⁾. Para permitir o desenvolvimento desses substitutos são de extrema importância três fatores: fonte celular, fatores de indução e scaffolds.

Os scaffolds podem ser realizados com diferentes materiais, tais como metais, polímeros, cerâmicas e compósitos. Porém cada um desses possuem suas limitações e suas vantagens. As cerâmicas apresentam uma excelente

biocompatibilidade, inércia química, resistência à corrosão e alta resistência a compressão, além da facilidade para esterilização, por outro lado, apresentam uma baixa resistência ao impacto, uma alta dificuldade de fabricação de formas complexas e alta densidade.

Como a hidroxiapatita, uma cerâmica bioativa, assim ao utilizar apenas essa irá ser acentuado as desvantagens, por outro lado ao utilizar como reforço, permite que seja acentuado suas vantagens e minimize suas desvantagens. Scaffolds de polímero reforçado com hidroxiapatita, apresentam um papel importante na engenharia tecidual. Devido sua excelente propriedade osteocondutiva, por apresentar uma similaridade com tecidos calcificados, além de ter uma alta taxa de reabsorção, quando utilizada com uma relação Ca/P entre 1,5 a 1,667 ⁽²⁾.

Como por exemplo temos fibras e whiskers. Os whiskers são monocristais, pequenos e virtualmente livre de defeitos, apresentando assim, uma resistência a fratura que se aproxima de seus valores teóricos.

Whiskers e fibras de hidroxiapatita podem ser sintetizados por diferentes métodos como síntese hidrotermal, precipitação homogênea, síntese sólida com alto crescimento e temperatura e sistema gel. Entretanto preparados pelo método de síntese sólida e sistema gel apresentam uma cristalinidade e uma estabilidade termal relativamente inferior, já os cristais formados pela condição hidrotermal, apresentam um formato de agulha e a precipitação homogênea, mostra ter uma taxa lenta de reação, sendo ser relativamente fácil e eficiente, permitindo a obtenção uniforme de cristais de hidroxiapatita ⁽³⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese da fibra de hidroxiapatita, foi utilizado a hidroxiapatita precipitada. A precipitação ocorre pela mistura de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e H_3PO_4 em uma concentração de 0,5 mol/L e uma razão volumétrica $V_{\text{CaO}}/V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ de 1,67. Inicialmente a solução foi aquecida e estabilizada em 90 °C em constante agitação, posteriormente foi adicionado lentamente a solução de ácido fosfórico. Permitindo que ocorre uma precipitação, esse precipitado foi filtrado, secado em estufa e calcinado a 800 °C por 2 horas ⁽⁴⁾.

O método utilizado para a realização de fibra de hidroxiapatita foi o Molten salt synthesis (MSS), ou seja, foi utilizado essa hidroxiapatita precipitada com NaCl e KCl, em uma peso de respectivamente 3g, 5g e 5g. Esses reagentes foram

misturados e moídos em um almofariz de ágata com um pistilo, em um meio de acetona. Essa mistura foi levada a 900°C por um período de 6 horas e esfriado em temperatura ambiente. Ao ser filtrado foi lavado com água destilada, para permitir a remoção do excesso de sal na amostra ⁽⁵⁾.

Por outro lado, para o método de hidrólise do α -TCP para a produção do whisker, foram utilizados reagentes sinterizados pelo método de precipitação em solução aquosa, permitindo assim, a confecção de monetita (CaHPO_4) e carbonato de cálcio (CaCO_3) com alta pureza e, principalmente, livres de Mg ⁽⁶⁾. Sendo o α -TCP produzido através da mistura e homogeneização em almofariz de ágata, do carbonato de cálcio e monetita em uma proporção molar de 1:2. A mistura reacional foi então sinterizada a 1300°C durante 20 horas com uma taxa de aquecimento de 4°C/min.

A hidrólise do α -TCP ocorreu durante 6 horas a uma temperatura de 90 °C, sob agitação constante e, através da adição de hidróxido de amônio (NaOH), o pH foi mantido sempre em 11 (7). Posteriormente foi filtrado e juntamente lavado com água destilada, secado na estufa por 24 horas a 50 °C.

Caracterização: A pureza da fase cristalina foi determinada qualitativamente com o DMAX 2200 X-Ray Diffractometer (Rigaku, Japan) ($\text{CuK}\alpha$, Ni filtro, 20kV, 20 mA, 20-40° (2 θ), 0,05° (2 θ) /s). A relação Ca/P, por sua vez, foi calculada a partir da quantificação dos elementos Ca, P e O através de fluorescência de raios X (Rigaku RIX 3100). Finalmente, a morfologia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL JXA-840 A).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a produção das fibras pelo método Molten Salt, foi utilizada a hidroxiapatita sinterizada pelo método de precipitação, essa apresentou uma relação Ca/P 1,67 e uma pureza cristalina que foi confirmado pela difração de raio x, visto na figura 1.

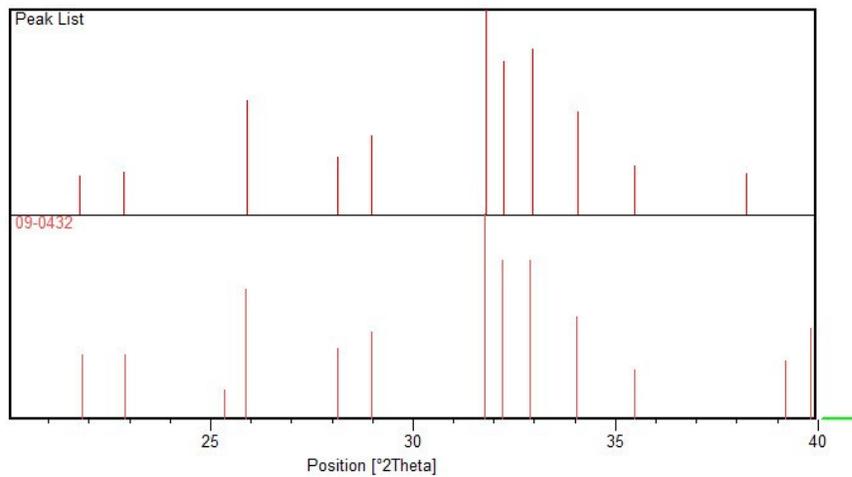


Figura 1: DFX da hidroxiapatita precipitada, semelhança com o padrão JCPDS 09-0432.

A fibra de hidroxiapatita também apresentou uma pureza na fase cristalina, como mostra na figura 2, onde é possível visualizar os picos bem definidos e a semelhança com os principais picos de acordo com o padrão JCPDS 09-0432.

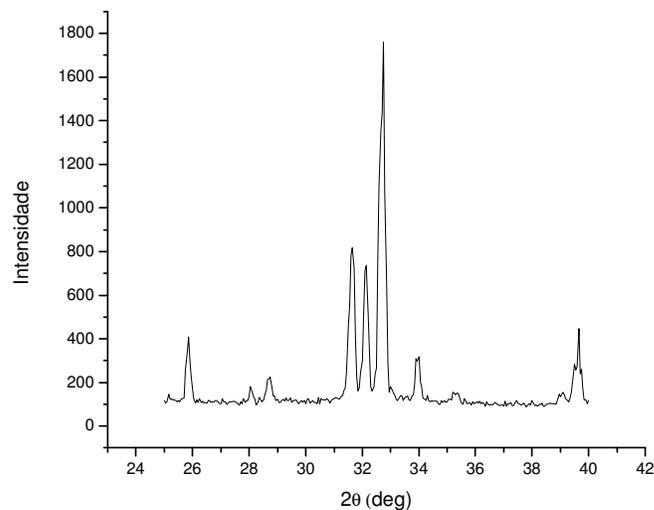


Figure 2: DFX principais picos da fibra de hidroxiapatita.

As fibras apresentam um comprimento de aproximadamente 40 μm com uma largura de 16 μm , já os whiskers o tamanho é relativamente menor, pois apresentam um comprimento de 1 μm e uma largura de 0,2 μm , porém não pode afirmar devido

a dificuldade de sua dispersão para esta análise, como observado na figura 3. Além de que as fibras apresentam um formato hexagonal, por outro lado os whiskers apresentam um aspecto de agulhas finas.

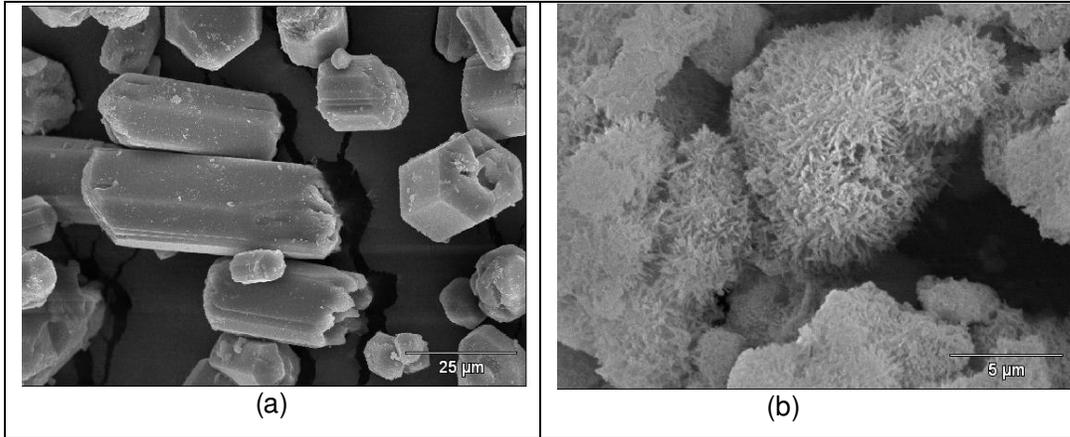
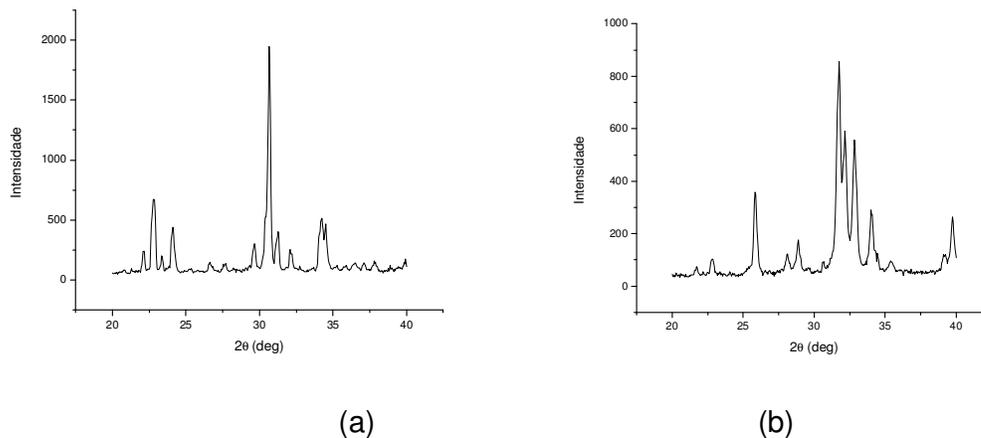


Figure 3: MEV (a) fibras de hidroxiapatita aumento de 500x; (b) whiskers de hidroxiapatita aumento de 5 000x.

O α -Tcp utilizado para na hidrólise, apresentou picos bem definidos, assim como a ausência de β -Tcp, ou outra fase, sendo observado na figura 4a. Ao realizar a hidrólise resultou em whiskers com pureza na fase cristalina, apresentando apenas a hidroxiapatita, figura 5b. Seus picos apresentaram definidos e ao comparar com o padrão JCPDS 09-0432, nota uma semelhança dos principais.



(a) (b)
Figura 4: DFX do α -Tcp (a) e do whisker (b).

A hidrólise do α -tcp resultou em hidroxiapatita com a relação Ca/P de 1,67, como confirmado pela flurêscencia na tabela I. Apresentando assim uma relação onde a hidroxiapatita não apresenta deficiente em cálcio, podendo futuramente alterar para melhorar sua taxa de reabsorção.

Elemento	nHA (em -%)
Ca	34,29
P	15,84
O	42,67
Ca/P	1,67

Tabela I: Resultados FRX em porcentagem e a relação Ca/P.

CONCLUSÃO

A importância da geometria do componente do reforço mostra alterar o módulo de elasticidade do compósito, tendo um papel importante o estudo dessa morfologia. Whiskers são reforços com alta força, devido sua semelhança a agulhas, já as fibras permitem criar barreiras contras trincas, supostamente aumentam a resistência mecânica. Ambos os métodos utilizados mostram ser simples e eficientes, permitindo aprofundar os conhecimentos nessas estruturas importantes, melhorando cada vez mais suas características e propriedades.

REFERÊNCIA

1. Kaigler D, Mooney D. Tissue engineering's impact on dentistry. *J Dent Educ.*, v. 65, n. 5, p. 456-62, 2001.
2. Cunha S.M., Lazar D.R.R., Ussui V., Fancio E., Lima N.B., Bressiani A.H.A. Influência da relação Ca/P na formação de fosfatos de cálcio sintetizados por precipitação homogênea. In: **17 CBECIMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
3. Zhang H., Yan Y., Wang Y., Li S. *Materials Research*, v. 6, n. 1, p. 111-115, 2002.

4. Rigo E. C. S, ***Efeito das condições de precipitação sobre as características físico-químicas da hidroxiapatita***, 1995, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Sao Carlos, UFSCAR, Brasil.
5. Bozkurt S. B., ***The Densification and Sintering Behavior of Molten Salt Synthesized HA Whisker/HA Composites***, 1995, Dissertação (Mestrado), Izmir Institute of Technology.
6. Motisuke M., et.al., ***Engineering Materials Vols. 361-363***, p.199-202, 2008.
7. Ramos S.L.F., et.al., ***Engineering Materials Vols***, 396-398, p. 501-503, 2009.

WHISKERS AND FIBERS OF HYDROXYAPATITE.

ABSTRACT

Hydroxyapatite is a bioactive ceramic, which acts in tissue engineering by attracting bone cells. Occasionally it can be used as a biocompatible reinforcement. The mechanical role of this biomaterial can be defined depending of some characteristics analyzed by scanning electron microscope and X ray power diffraction. It can be classified in whiskers and fibers; each one has their own properties, which were discussed in this work. For its use as reinforcement it is necessary matrix with specific characteristics.

Key word: Hydroxyapatite, whiskers of hydroxyapatite, fibers of hydroxyapatite.