CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO POROSO HA – Al_20_3 UTILIZANDO AMIDO DE MILHO COMO AGENTE POROGÊNICO

L. A. J. da Silva [1]; A. G. S. Galdino [1,2]; G.B.C. Cardoso[1]; C. A. C. Zavaglia [1];
[1] Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), Brasil
[2] Faculdade de Tecnologia Arthur de Azevedo, Mogi-Mirim (SP), Brasil.
Avenida 29 de Abril, Nº 104 – Itatiba – SP - CEP:13256-000
E-mail: l101255@fem.unicamp.br

As cerâmicas porosas à base de hidroxiapatita possuem grande potencial de aplicação na área de implantes ósseos, devido sua similaridade química com a fase mineral dos tecidos ósseos, porém possuem propriedades biomecânicas fracas, o que causam limitações em suas aplicações. Este trabalho tem como objetivo avaliar as características estruturais de cerâmicas porosas obtidas através da adição de Hidroxiapatita (HA, sinterizada no laboratório), Amido de Milho (AM, comercial) e Al_2O_3 (ALCOA), em diferentes temperaturas. Foram preparadas amostras de HA densa (100% HA), porosa (70% HA – 30% de AM) e com adição de 2,5%, 5% e 7,5% Al_2O_3 na composição porosa. Sinterizaram-se as amostras em 1250ºC, 1300ºC e 1350ºC e caracterizadas por: FRX, DRX e MEV e densidade pelo método de Arquimedes. Conclui-se a possibilidade da obtenção de amostras porosas HA / Al_2O_3 utilizando amido como agente porogênico. A temperatura e o teor de Al_2O_3 mais adequado foram respectivamente: 1250ºC e 7,5%.

Palavras – chave: Hidroxiapatita, Amido de Milho, Alumina, Porosas.

1- INTRODUÇÃO

A demanda por produtos e tecnologias providos tanto pelo Sistema Único de Saúde (SUS) como pelo Sistema de Saúde Suplementer, tens aumentado devido os traumas decorrentes de acidentes de trânsito e violência [(1)]. Surgindo assim, muitos pesquisadores que estão procurando por novos materiais ou biomateriais para melhorar a qualidade de vida dessas vitimas, uma vez que a tecnologia nessa área tem avançado bastante.

As cerâmicas utilizadas como biomateriais são consideradas biocompatíveis e frágeis [(2)], e devem atender ao requisito de biofuncionalidade[(3)].

A primeira biocerâmica que teve um uso intenso foi alumina, a qual é considerada bioinerte. Além da alumina, outras cerâmicas como a zircônia, o dióxido de titânio, os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, apresentam uso muito difundido atualmente [2].

Um desses materiais que esta sendo mais trabalhado é a hidroxiapatita, por ser uma biocerâmica à base de fosfato de cálcio, por possuir uma excelente biocompatibilidade em substituição óssea, devido à sua similaridade com o tecido ósseo, o que a torna um excelente biomaterial para implantes de longa permanência [4]. Além disso, as propriedades mecânicas comparadas com as biológicas de um *scaffold* não foram alcançadas plenamente [1].

Como material poroso, ela possui grande potencial de aplicação em reconstituição, reparos e preenchimento de cavidades ósseas decorrentes de processos inflamatórios, acidentes ou osteoporose [5-8], permitindo uma maior área de contato entre o implante e o tecido hospedeiro, o que aumenta a resistência da interface e evita mobilidade do implante, diminuindo assim as chances de perda do implante [7; 8].

O tamanho do poro deve ser grande o bastante para acomodar as células, ficando por volta de 100 – 200 μm de diâmetro e poros menores entre 75 – 100 μm resultam no crescimento de tecido osteóide não mineralizado[9; 10].

Segundo pesquisadores [11;12], que demonstraram através de experimentos o efeito do tamanho do poro na regeneração de tecidos. Os poros de 5 μm permitem a neovascularização, entre 5-15 μm para crescimento de fibroblastos, 40-100 e 100-350 μm para crescimento da matriz osteóide e regeneração óssea, respectivamente.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as características estruturais de cerâmicas porosas obtidas através da adição de Hidroxiapatita (HA, sinterizada no laboratório), Amido de Milho (AM, comercial) e Al_2O_3 (ALCOA), sinterizadas em diferentes temperaturas. Foram preparadas amostras de HA densa (100% HA), porosa (70% HA – 30% de AM) e com adição de 2,5%, 5% e 7,5% Al_2O_3 na composição porosa para que através das caracterizações fosse possível a escolha da temperatura de sinterização e composição mais adequada para se obter corpos cerâmicos com propriedades estruturais adequadas para o uso como implante médico.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Obtenção da Hidroxiapatita (HA, $Ca10(PO_4)_6(OH)_2$) pelo método de Precipitação.

A hidroxiapatita utilizada neste trabalho foi obtida através do método de precipitação, conforme indicado no fluxograma da Figura 1.

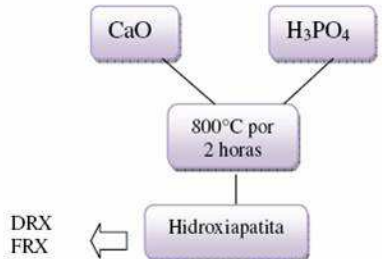

Figura 1 – Fluxograma do processo de obtenção da Hidroxiapatita.

Essa precipitação ocorre pela mistura de CaO (Vetec, Brasil) e H_3PO_4 (Lafan, Brasil) em uma concentração de 0,5 mol/L. Inicialmente, a solução foi aquecida e estabilizada a 90ºC em constante agitação. Após a estabilização, foi adicionado ácido fosfórico lentamente à solução, permitindo que ocorresse uma precipitação. Esse precipitado foi filtrado, secado em estufa e calcinado a 800ºC por 2 horas [13].

2.2 – Preparação das Amostras.

Foram preparadas amostras de HA densa (100% HA), porosa (70% HA + 30% de AM) e com adição de 2,5%, 5% e 7,5% Al_2O_3 na composição porosa, onde as composições foram preparadas através de um moinho de bolas num tempo de moagem de aproximadamente 4 h.

Após homogeneização, a composição passou por uma peneira de malha 80 sendo posteriormente prensados uniaxialmente (± 3 t) na forma de pastilhas de 6 mm de espessura e 12 mm de diâmetro, sendo 10 amostras para cada analise e medida seu dimensional com um paquímetro de precisão ± 0,005mm e pesadas numa balança digital com precisão de ± 0,001g.

Após a prensagem, as amostras foram sinterizadas utilizando uma rampa de aquecimento de 10ºC/min até a temperatura de 500ºC para a evaporização do amido de milho, permanecendo nessa temperatura por 2 h, sendo

posteriormente levadas às temperaturas de sinterização, de: 1250ºC, 1300ºC e 1350ºC, mantidas por mais 2 h.

Como meio de caracterização morfológica, foram realizadas DRX e FRX da síntese de HA para observar se a mesma foi obtida e se havia impurezas. Para analisar a densidade e porosidade das amostras, foram feitas ensaios de absorção de água via método de Archimedes e realizado MEV das amostras após sinterização.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Difração de raios X (DRX) e Fluorescência de raios X (FRX) da HA.

Através da difração de raios X (DRX), foi possível observar a pureza cristalina da HA comparando-a com a biblioteca JCPDS (09-0432), conforme Figura 2.

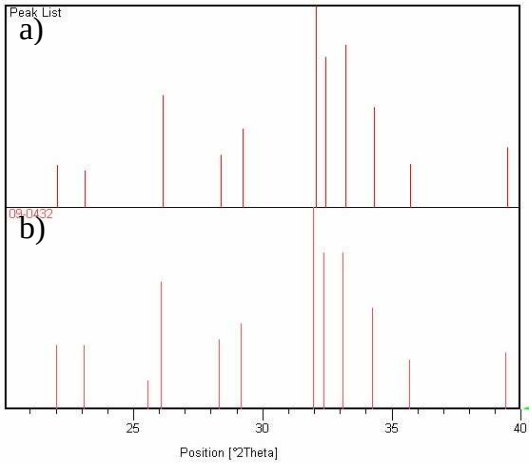

Figura 2 – Comparação dos picos principais da Hidroxiapatita [a) Peak List] com os picos padrões da Hidroxiapatita obtidos na biblioteca JCPDS [b) 09-0432].

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) mostrou resultados adequados, sendo a relação Ca/P de 1,67, o cálculo para esta relação obteve como base os valores obtidos pela análise FRX, visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação Ca/P resultados oriundos de análises FRX.

Elementos	**HA (%)**
Ca	38,00
P	17,50
O	44,00
Ca/P	1,67

3.2. - Densidade e Porosidade

A relação entre a densidade relativa à verde (DRV) e a densidade relativa aparente (DRA) das amostras, pode ser observada na Tabela 2 e na Figura 4.

Observa-se que em todas as temperaturas apresentaram valores de densidade relativa à verde próximo de 63% e que esta densidade contribuiu na densificação e porosidade das amostras após sinterização, principalmente para as amostras da 3º Comp. 7,5% nas temperaturas estudadas, por obterem um valor menor de densidade aparente.

Em DRV ao acrescentar o AM à densidade diminui e ao acrescentar Al_2O_3 ela tende a aumentar e voltar ao seu valor inicial de acordo com a amostra HA (densa), isso ocorre devido a Al_2O_3 ser um material Bioinerte e acaba diminuindo a porosidade obtida na mistura de HA e AM antes da sinterização.

Já após sinterização nota-se em densidade aparente (DA) e DRA, que a densidade diminuiu após queima do amido de milho, com isso pode-se concluir que é viável a utilização do amido como agente porogênico e a amostra que apresentou melhor resultado de densidade foi a amostra da 3º Comp. 7,5% em 1250º C, conseqüência disso pode também dizer que ela ficou mais porosa que as outras.

Tabela 2 – Comparação entre a densidade relativa à verde e densidade relativa aparente.

Amostras	Dv(g/cm3)	DRV(%)	DA	DRA(%)
1250ºC				
HA (Densa)	1,47 ± 0,01	61,97 ± 0,37	2,28 ± 0,07	91,29 ± 3,07
HA (Porosa)	1,40 ± 0,01	58,68 ± 0,35	2,10 ± 0,06	88,37 ± 2,70
1ºComp. 2,5%	1,48 ± 0,06	62,39 ± 2,69	1,28 ± 0,06	53,86 ± 2,71
2ºComp. 5%	1,45 ± 0,01	60,94 ± 0,27	1,07 ± 0,14	44,93 ± 5,87
3ºComp. 7,5%	1,48 ± 0,01	62,23 ± 0,30	0,91 ± 0,04	38,07 ± 1,74
1300ºC				
HA (Densa)	1,47 ± 0,01	61,75 ± 0,29	2,04 ± 0,26	85,64 ± 11,15
HA (Porosa)	1,39 ± 0,01	58,57 ± 0,36	1,37 ± 0,07	57,56 ± 3,09
1ºComp. 2,5%	1,45 ± 0,04	60,87 ± 1,81	1,26 ± 0,13	53,13 ± 5,29
2ºComp. 5%	1,46 ± 0,01	61,19 ± 0,32	1,01 ± 0,07	42,65 ± 2,84
3ºComp. 7,5%	1,48 ± 0,01	62,33 ± 0,31	0,96 ± 0,02	40,24 ± 0,68
1350ºC				
HA.(Densa)	1,48 ± 0,01	62,20 ± 0,50	1,89 ± 0,08	79,46 ± 3,33
HA (Porosa)	1,40 ± 0,01	58,71 ± 0,23	1,47 ± 0,13	61,67 ± 5,48
1ºComp. 2,5%	1,49 ± 0,07	62,81 ± 2,80	1,65 ± 0,08	69,19 ± 3,50
2ºComp. 5%	1,45 ± 0,01	60,86 ± 0,32	1,27± 0,10	53,59 ± 4,05
3ºComp. 7,5%	1,47 ± 0,01	61,98 ± 0,23	0,98 ± 0,03	41,18 ± 1,39

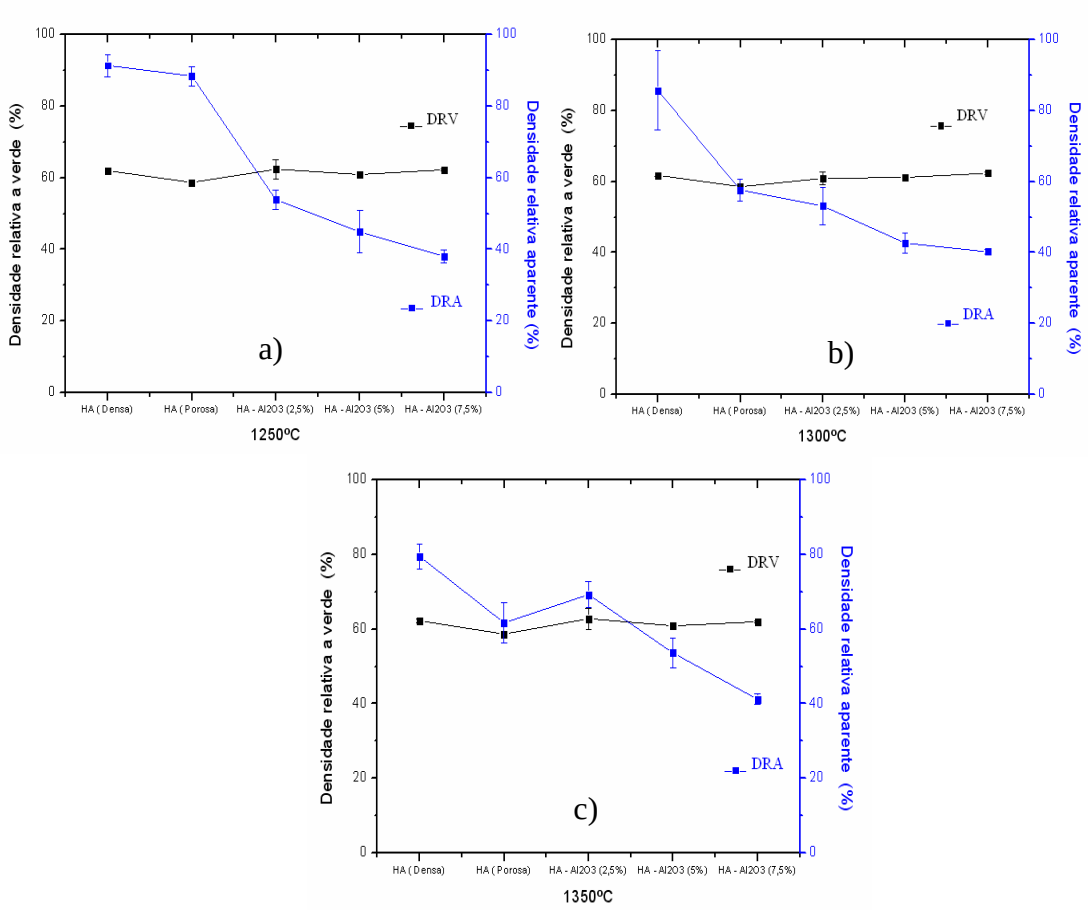

Figura 4 – Densidade relativa à verde e aparente das amostras analisadas nas temperaturas: a) 1250ºC, b) 1300ºC e c) 1350ºC.

Na Tabela 3 e na Figura 5 apresentam os resultados referentes à porosidade aparente e densidade aparente determinadas após sinterização.

Observa-se que conforme aumenta a temperatura de sinterização e a porcentagem de Al_2O_3, a porosidade sofre um aumento e consequentemente diminui a densidade aparente das amostras, é possível observar que as amostras nomeadas como 3º Comp.7,5%, foram as que obtiveram maior porosidade aparente e menor densidade aparente, devido sua porcentagem de Al_2O_3 ser maior que as outras e por ser uma material bioinerte, porém a temperatura que apresentou melhor resultado de sinterização entre elas foi a de 1250ºC por obter maior porosidade e densidade aparente.

Tabela 3 – Porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e densidade relativa aparente (DRA) da amostras.

Amostras	PA (%)	AA (%)	DA (%)	DRA(%)
1250ºC				
HA (Densa)	0,58 ± 0,36	0,26 ± 0,17	2,28 ± 0,07	91,29 ± 3,07
HA (Porosa)	0,49 ± 0,51	0,23 ± 0,25	2,10 ± 0,06	88,37 ± 2,70
1ºComp. 2,5%	32,09 ± 2,56	25,03 ± 1,47	1,28 ± 0,06	53,86 ± 2,71
2ºComp. 5%	33,57 ± 4,41	32,19 ± 6,73	1,07 ± 0,14	44,93 ± 5,87
3ºComp. 7,5%	35,28 ± 2,12	39,04 ± 3,35	0,91 ± 0,04	38,07 ± 1,74
1300ºC				
HA (Densa)	2,82 ± 1,71	1,38 ± 0,88	2,04 ± 0,26	85,64 ± 11,15
HA (Porosa)	11,65 ± 0,72	8,51 ± 0,25	1,37 ± 0,07	57,56 ± 3,09
1ºComp. 2,5%	20,41 ± 1,67	16,21 ± 1,33	1,26 ± 0,13	53,13 ± 5,29
2ºComp. 5%	29,32 ± 3,95	29,23 ± 5,55	1,01 ± 0,07	42,65 ± 2,84
3ºComp. 7,5%	31,87 ± 0,87	33,29 ± 1,29	0,96 ± 0,02	40,24 ± 0,68
1350ºC				
HA (Densa)	1,07 ± 0,45	0,57 ± 0,24	1,89 ± 0,08	79,46 ± 3,33
HA (Porosa)	14,18 ± 0,89	9,68 ± 0,38	1,47 ± 0,13	61,67 ± 5,48
1ºComp. 2,5%	21,66 ± 3,96	13,23 ± 2,67	1,65 ± 0,08	69,19 ± 3,50
2ºComp. 5%	28,94 ± 4,65	22,77 ± 3,84	1,27 ± 0,10	53,59 ± 4,05
3ºComp. 7,5%	30,67 ± 1,16	31,36 ± 2,12	0,98 ± 0,03	41,18 ± 1,39

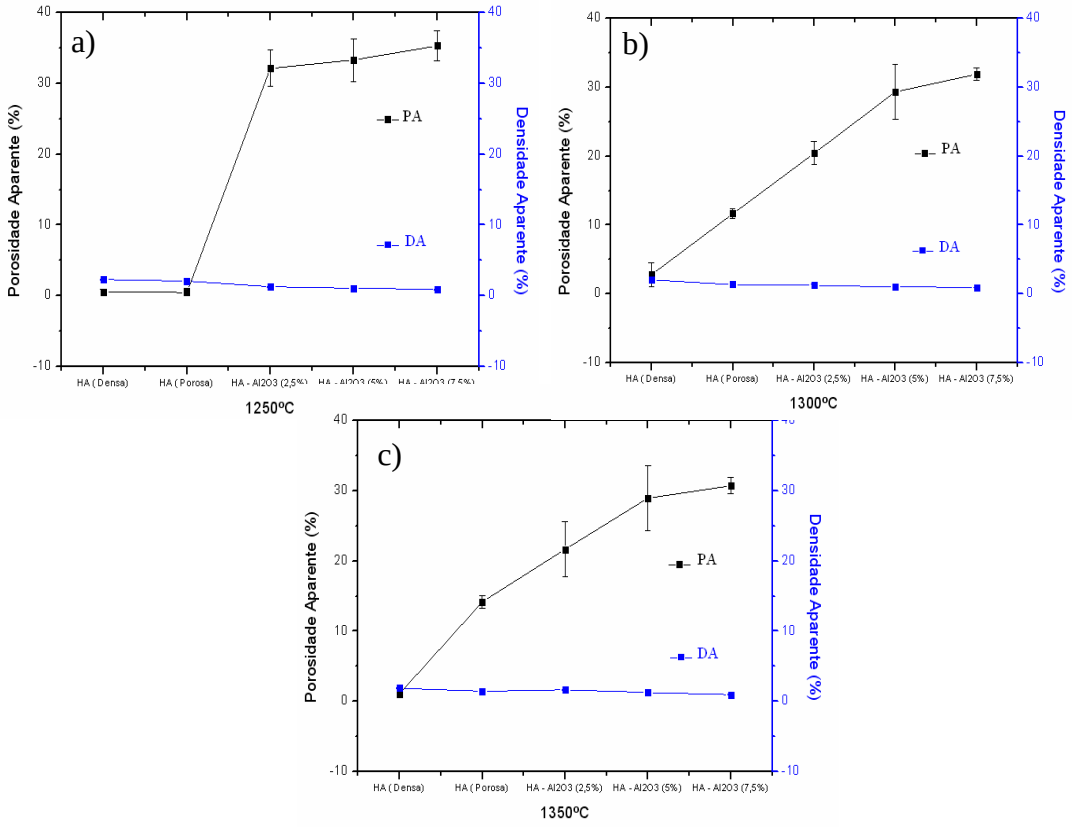

Figura 5 – Porosidade e densidade aparente das amostras analisadas nas temperaturas: a) 1250ºC, b) 1300ºC e c) 1350ºC.

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As microestruturas da amostras estudadas podem ser visualizadas nas Figuras 6, 7 e 8, sendo nos seguintes aumentos, (a) 500x e (b) 1000x. Foi observado que as amostras das HA (densa) e 3º comp. 7,5% foram as únicas que apresentaram uma morfologia com poros arredondados e interconectados e bem distribuída, as outras amostras obtiveram valores significativos, porém os valores de porosidade apresentaram inferior ou nulo.

De acordo com as imagens é possivel dizer que a utilização do Amido de Milho como agente porogênico, apresenta-se útil devido os poros obtidos.

Foi observado que na amostra da 3ºcomp. 7,5% sinterizada à 1250ºC obteve uma porosidade similar com as demais nas outras temperaturas, mas só foi possível concluir que essa foi a mais porosa e útil para o projeto devido os valores das tabelas indicados anteriormente e representados nos gráficos.

A razão para a utilização de cerâmicas porosas é fornecer local para o tecido ósseo crescer e fixar o implante biologicamente conforme os pesquisadores dessa área [9 - 12].

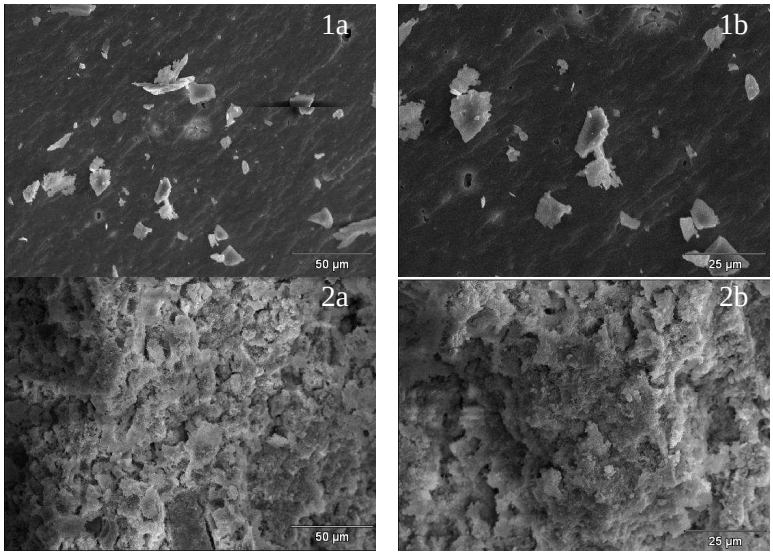

Figura 6 – MEV das amostras sinterizadas à 1250ºC; (1) HA Densa, (2) 3º Comp. 7,5%.

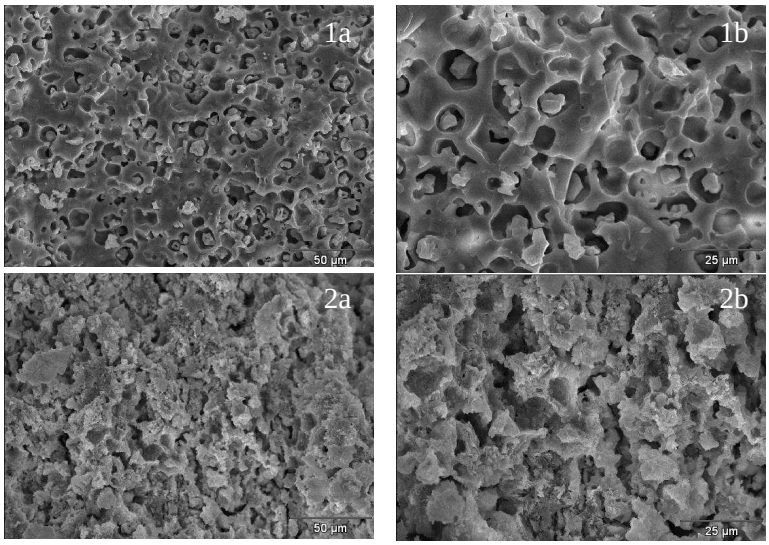

Figura 7 – MEV das amostras sinterizadas à 1300ºC; (1) HA Densa, (2) 3º Comp. 7,5%.

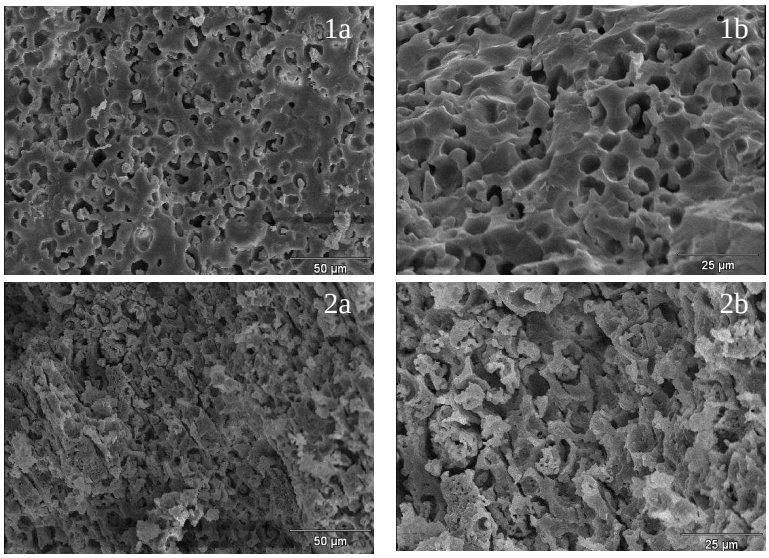

Figura 8 – MEV das amostras sinterizadas à 1350ºC; (1) HA Densa, (2) 3º Comp. 7,5%.

4 - CONCLUSÃO

Através das caracterizações por DRX e FRX da HA, foi possível comprovar a pureza cristalina.

É possível a obtenção de blocos porosos de HA através da utilização do Amido de Milho comercial como agente porogênico.

A temperatura e o teor de Al_2O_3 mais adequado foram respectivamente: 1250ºC e 7,5%, por ter sido a única a apresentar uma morfologia com poros arredondados e interconectados e bem distribuída e uma boa porcentagem de porosidade obtida após sinterização.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através destes resultados foram possíveis a identificação de uma temperatura ideal e mostrar que é possível a obtenção de um bloco poroso de HA utilizando amido de milho como agente porogênico acrescentado de Al_2O_3.

Na continuidade deste trabalho serão feitas as caracterizações mecânicas das amostras, para que seja possível a confirmação da utilização dessa composição como implante médico e assim confirmar a melhora da propriedade mecânica da HA através da utilização de Al_2O_3.

6 - AGRADECIMENTOS.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à rede INCT Biofabris pelo apoio financeiro.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - SOARES, G.D.A.;ZAVAGLIA, C.A.C.; *et al.* Materiais avançados para saúde médico-odontológica. ***Materiais Avançados 2010-2022.*** Brasília – DF , CGEE, Cap 7 – p. 297- 321, 2010.

2 - VOLKMER, T. M.; Obtenção e Caracterização de Hidroxiapatita Porosa pelo método *Gelcasting* de Espumas para uso como Implantes, **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre – Brasil, 2006

3 - VALLET-REGÍ, M.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L.M.; SALINAS, A. J. Synthesis and Characterisation of Calcium Deficient Apatite. **Solid State Ionics** v. 101 – 103, p. 1279 – 1285, 1997.

4 - LE GEROZ, R. Z.; LE GEROZ, J., P. **Dense Hydroxyapatite in Handbook of Bioactive Ceramics**. CRC Press, v. II, 1990.

5 - LIU, D. M. Porous Hydroxyapatite Bioceramcs. In: Trans Tech Publications. (Ed.) **Porous Ceramic Materials**. Switzerland: Trans Tech Publications, p. 209, 1996.

6 - FABRI, M.; CELOTTI, G. C.; RAVAGLIOLI, A. Hydroxiapatite-Based Prous Aggregates: Physico-Chemical Nature, Structure, Texture and Architecture. **Biomaterials**, v. 16, p. 225, 1995.

7 - RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics**: Materials properties applications. New York: Chapman & Hall, 1992.

8 - HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v.81, n. 7, p. 1705, 1998.

9 - HULBERT, S. F.; TALBERT, C.D.; KLAWITTER, J. J. Investigation of the potencial of ceramics for surgical applications. In: BELMENT JUNIOR, A. L. (Ed) **Biomaterials**: Bioengineering applied to materials for hard and soft tissue replacement. 1 ed. Washington: Battelle Seattle Research Center and the University of Washington Press, p. 3-77, 1971.

10 - KARAGEORGIOU, V.; KAPLAN, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. **Biomaterials**, vol. 26, pp. 5474 – 5491, 2005.

11 - KLAWITTER, J. J.; HULBERT, S.F., " Application of porous ceramics for the attachment of load – bearing internal orthopedic applications", **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, v. 2, n. 161, 1971.

12 - WHANG, K., *et al*., " Engineering bone regeneration with bioabsorbable scaffolds wifh novel microarchitecture", **Tissue Engineering**, v. 5, n. 35, 1999.

13 - RIGO, E. C. DA S**.** Efeito das condições de precipitação sobre as características físico - químicas da hidroxiapatita, **Dissertação (Mestrado)** – Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1995.

POROUS HA-AL_2O_3 COMPOSITE CARACTERIZATION USING CORN STARCH AS A POROGEN AGENT.

ABSTRACT

The porous ceramics based on hydroxyapatite have great potential for application in bone grafts due to its chemical similarity with the mineral phase of bone tissue, but have poor biomechanical properties, which cause limitations in its applications. This work aims to analyze the structural characteristics of porous ceramics obtained by addition of hydroxyapatite (HA, sintered in the laboratory), Corn Starch (CS, commercial) and Al_2O_3 (ALCOA), at different temperatures. Samples were made of dense HA (100% HA), porous (70% HA - 30% CS) and with addition of 2.5%, 5% and 7.5% Al_2O_3 porous composition. The samples were sintered at 1250℃, 1300ºC and 135 0℃ and characterized by: XRF, XRD, SEM and density by the Archimedes method. Concludes It is the possibility of obtaining samples porous HA / Al_2O_3 using starch as porogenic agent. The temperature and concentration of Al_2O_3 most appropriate were: 1250℃ and 7.5%.

Key-words: (Hydroxyapatite, Corn Starch, Alumina, Porous)