

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA MATRIZ CERÂMICA NANOESTRUTURADA DE HIDROXIAPATITA PARA RECONSTITUIÇÃO ÓSSEA

Corrêa, P.(1); Camargo, N. H. A.(1); Silva, D. F. (1)

⁽¹⁾Universidade do estado de Santa Catarina – UDESC

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –
PGCEM

Resumo. As cerâmicas nanoestruturadas têm se mostrado promissoras como biomateriais de reconstituição óssea. Dentre os fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita de razão Ca/P = 1,67 molar destaca-se, devido sua similaridade cristalográfica com a fase mineral do osso e biocompatibilidade. Este trabalho baseou-se na síntese e caracterização de uma hidroxiapatita nanoestruturada para aplicação na reconstituição de tecidos ósseos. O método de síntese para obtenção do pó biocerâmico ocorreu pelo processo de dissolução/precipitação, envolvendo fase sólida/líquida de CaO e ácido fosfórico necessários para formação da composição Ca/P = 1,67 molar. O material recuperado da síntese foi calcinado a 900°C/2h, fornecendo o pó de hidroxiapatita nanométrica. Este foi submetido ao processo de fragmentação mecânica em moinho atritor, fornecendo uma hidroxiapatita com a superfície morfológica modificada. Os resultados apresentados se referem aos estudos de caracterização morfológica (MEV), mineralógica (DRX), química (FTIR) e da distribuição do tamanho de partículas, utilizando o método de análise de partículas por laser. Tais resultados evidenciaram a formação da fase hidroxiapatita e morfologia satisfatória para emprego na reconstituição de tecido ósseo.

Palavras-chave: Síntese, Nanoestrutura, Caracterização, Hidroxiapatita.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia abriu novas perspectivas para a qualidade de vida da humanidade em razão dos novos métodos e técnicas de elaboração e caracterização que tem conduzido ao desenvolvimento de novos biomateriais com novas características microestruturais, nanoestruturais, área superficial de grãos e de microporos, favoráveis a adesão celular e a melhoria da qualidade interfacial biomaterial tecido adjacente. Esta evolução tem permitido aumentar a longevidade dos seres humanos. A nanotecnologia e

a engenharia de materiais têm levado ao desenvolvimento de novos biomateriais com características diferenciadas dos biomateriais convencionais. Estes tem se destacado nas pesquisas por se apresentarem promissores na execução do bom funcionamento do organismo. As biocerâmicas nanoestruturadas a base de fosfato de cálcio (Ca/P) são uma nova classe de biomateriais que vem oferecendo características diferenciadas dos biomateriais convencionais como bioatividade, área superficial de grãos e de microporos, apresentam semelhança cristalográfica com a da apatita óssea do esqueleto humano e biocompatibilidade [1]. Esta nova classe de biomateriais pode se dividir em diferentes politipos, dependendo do método utilizado para síntese do biomaterial. As composições mais pesquisadas são a hidroxiapatita estequiométrica e o fosfato de cálcio- β , isto se deve pelas características físicas e químicas e de solubilidade destas composições [2]. Ambas as composições já vem sendo amplamente empregada como elemento matricial na reconstituição do tecido ósseo tanto na medicina como na odontologia devido sua boa bioatividade e pela capacidade que estes biomateriais apresentam de uma troca cátion iônica em meios biológicos, através da dissolução e adsorção de íons Ca^{++} e P pelo meio biológico [3, 4].

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de uma hidroxiapatita nanoestruturada para aplicação na reconstituição óssea. O processo de síntese do pó nanoestruturado de hidroxiapatita desenvolveu-se segundo o metodologia empregada por [4] fazendo uso do método via úmida através da reação de dissolução-precipitação sólido/liquido de CaO e solução de ácido fosfórico necessária para formação da composição hidroxiapatita na razão Ca/P= 1,67molar. O material recuperado da síntese passou pelo processo de calcinação a temperatura de 900°C/2h, para obtenção da fase hidroxiapatita estequiométrica. Esta foi submetida ao processo de fragmentação mecânica em moinho atritor, com objetivo de desaglomeração e modificação da superfície das partículas. Os estudos de caracterização foram realizados com ajuda difratometria de raios X, para identificação das fases. A microscopia eletrônica foi utilizada para observação da morfologia dos pós biocerâmicos. A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificação das bandas vibracionais dos grupamentos OH^- e PO_4^{3-} . O método de difração laser foi utilizado para análise da distribuição do tamanho de partículas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os precursores utilizados para síntese de composição hidroxiapatita, foram o óxido de cálcio (CaO), obtido da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO₃), e a solução de ácido fosfórico. A síntese se deu pela reação de dissolução-precipitação envolvendo fase sólida/líquida de CaO e a solução de ácido fosfórico suficientes para se obter a razão Ca/P = 1,67 molar. O material recuperado da síntese passou pelo processo de secagem em evaporador rotativo, posteriormente foi submetido a calcinação em um forno tipo mufla a temperatura de 900°C por 2h. O material recuperado do forno mufla se apresentou na forma de finas partículas aglomeradas.

A síntese foi realizada com a adição do CaO em um determinado volume de água destilada. Esta suspensão coloidal permaneceu sob agitação mecânica por 2h. Após, se adicionou a solução de ácido fosfórico a uma taxa de 2,5mL/min. A suspensão coloidal permaneceu sob agitação mecânica por um período de 24h. Durante o processo de síntese realizaram-se medidas do valor do pH da suspensão coloidal. Após as 24h a suspensão coloidal, formada por fosfato de cálcio hidratado, foi seca usando um evaporador rotativo. O material recuperado da secagem se apresentou formado por finas partículas aglomeradas de fosfato de cálcio hidratado. Este foi submetido ao processo de moagem utilizando almofariz/pistilo e peneiramento em malha 100µm ABNT e, posteriormente, submetido à calcinação a temperatura de 900°C por 2h, fornecendo o pó de hidroxiapatita nanoestruturada.

O pó de hidroxiapatita foi submetido ao processo de fragmentação mecânica em moinho atritor de alta energia. A fragmentação ocorreu dentro de uma jarra de zircônia com uma concentração sólido/líquido de 50/50% em volume. Para se obter melhor eficiência durante o processo de moagem, utilizaram-se esferas de zircônia de diâmetro de 2,00mm e álcool etílico. O material recuperado da moagem em moinho atritor passou pelo processo de secagem em evaporador rotativo, conforme já descrito anteriormente.

Os estudos de caracterização foram realizados utilizando diferentes técnicas; a microscopia eletrônica de varredura, para observação da morfologia, a difratometria de raios X para identificação das fases, a espectrometria de infravermelho para avaliação das bandas vibracionais dos grupamentos OH⁻ e PO₄³⁻ e o método de difração laser para análise da distribuição do tamanho de partículas.

A figura 1 apresenta o fluxograma representativo do método utilizado para síntese e caracterização dos pós nanoestruturados de hidroxiapatita.

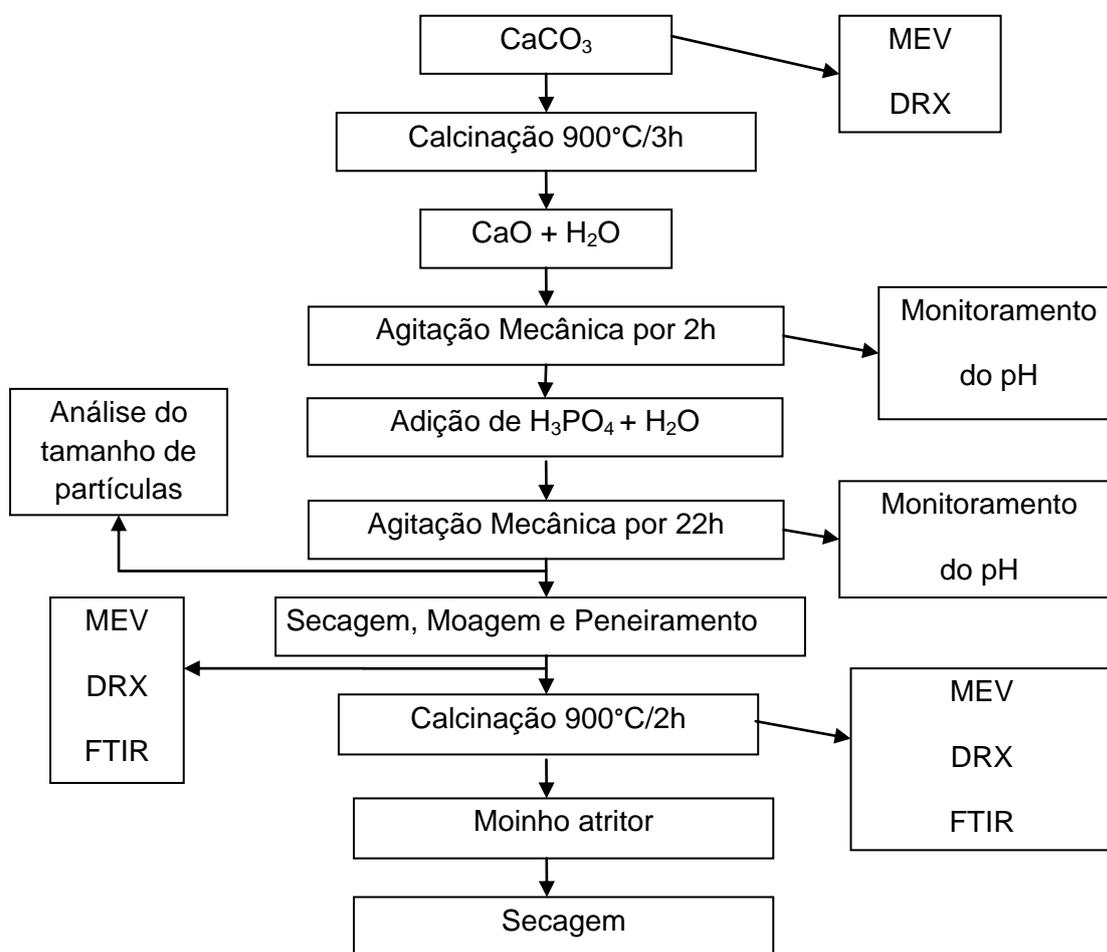


Figura 1. Fluxograma representativo do processo de síntese da hidroxiapatita.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização do precursor carbonato de cálcio, conforme mostra a figura 2, mostra uma morfologia formada por finas partículas na forma de agulhas, característica típica dos carbonatos de cálcio quando na fase calcita e semi-hidratado, caso já observado por [5]. A figura 3 apresenta o difratograma de raios-X obtido sobre o pó de CaCO_3 utilizado para formação do precursor CaO neste trabalho. Constatou-se no espectrograma a presença dos picos principais da fase calcita com o pico principal de difração [104] (JCPDS corresponde à ficha 05-0586).

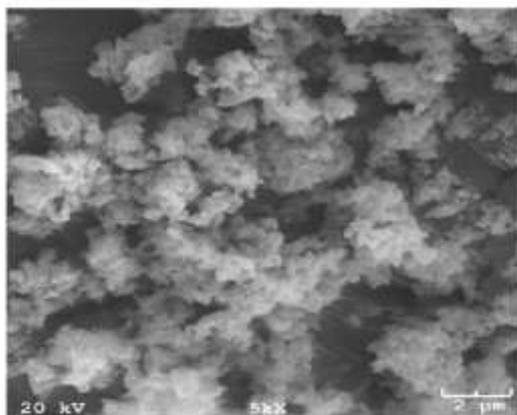


Figura 02. Morfologia do carbonato de cálcio.

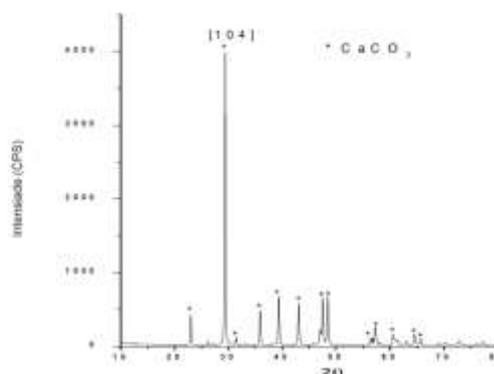


Figura 03. Difratograma de raios-X do carbonato de cálcio.

O monitoramento do pH revelou uma elevação do valor do pH da solução com a adição do CaO, fenômeno típico ocorrido pela dissociação isotérmica do CaO em água destilada, levando o valor do pH para aproximadamente 12, caso já observado por [4]. Ao final do gotejamento da solução ácida ao colóide, se constatou a queda do valor do pH \cong 12 para um pH próximo de 6. Observando a estabilização do valor do pH em aproximadamente 7,8 após 8h de agitação mecânica da suspensão coloidal.

O resultado do estudo de caracterização morfológica para o pó de fosfato de cálcio hidratado obtido da secagem em evaporador rotativo apresenta uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas, conforme pode ser observado na figura 4. O estudo de análise da distribuição do tamanho de partícula pelo método de difração laser colocou em evidência a distribuição dos diâmetros das partículas. Observando os histogramas representados na figura 5, constata-se que o diâmetro das partículas variou de 15nm até aproximadamente 50nm, observando a maior concentração em torno de 30nm.

Os estudos obtidos sobre o pó de hidroxiapatita revelou em suas micrografias um pó formado por finas partículas aglomeradas (figuras 6a). A figura 6b mostra a morfologia das nanopartículas de hidroxiapatita aglomeradas, com uma nanoestrutura microporosa.

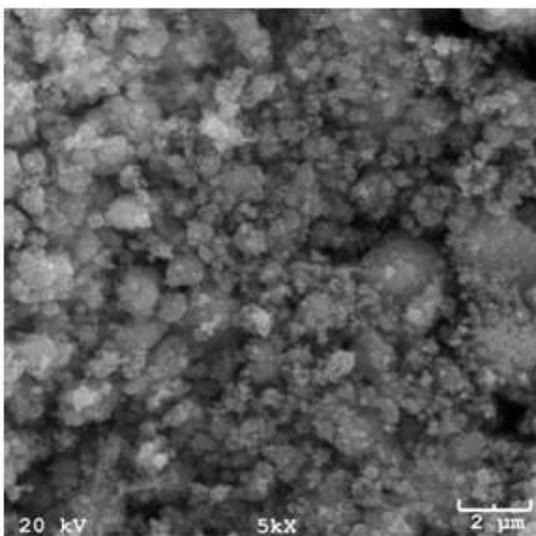


Figura 04. Morfologia do pó de fosfato de cálcio hidratado.

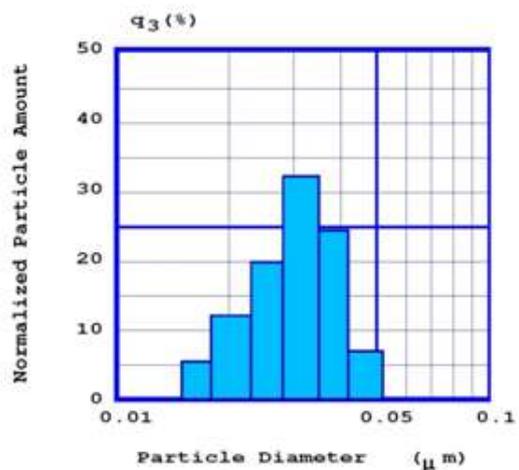


Figura 05. Histograma da distribuição do tamanho de partícula.

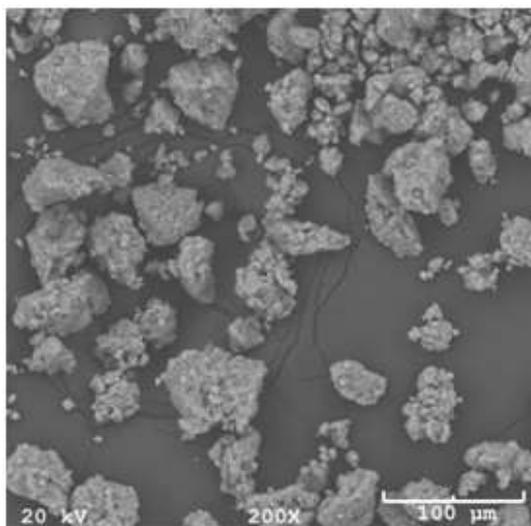


Figura 6a. Morfologia do pó de hidroxiapatita mostrando os aglomerados.

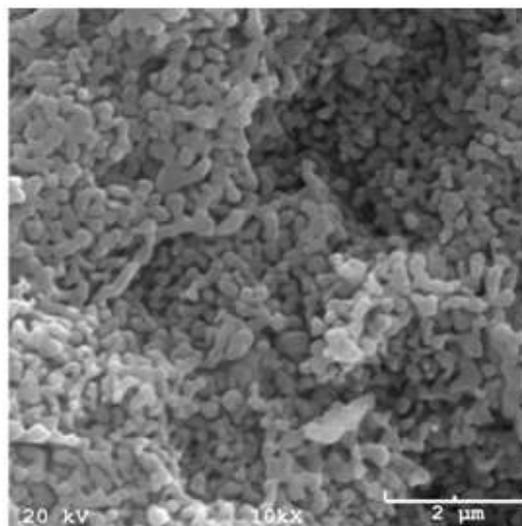


Figura 6b. Morfologia da superfície da hidroxiapatita mostrando a microporosidade.

O pó de hidroxiapatita recuperado do moinho atritor revelou, em sua micrografia, uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas, constatando uma modificação superficial das partículas, conforme pode ser observado na figura 7. O processo de fragmentação por moinho atritor promoveu ao biomaterial grãos equiaxiais e menores, em relação aos da hidroxiapatita apenas calcinada. Isso levou a uma maior área superficial, conservando a microporosidade do biomaterial. Condições

favoráveis à reconstituição óssea devido proporcionar um maior contato entre a superfície do biomaterial com o tecido adjacente.

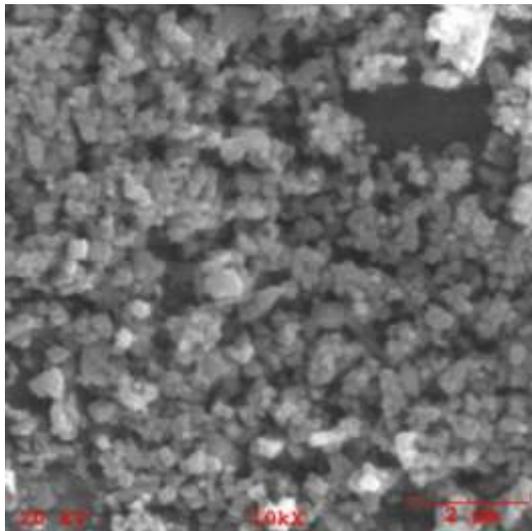


Figura 7. Morfologia do pó de hidroxiapatita recuperado do moinho atritor.

Os estudos realizados por difratometria de raios X serviram de apoio para identificação das fases presentes nos pós biocerâmicos. A figura 8 mostra o difratograma de raios-X obtido sobre o pó de fosfato de cálcio recuperado do evaporador rotativo. Constatam-se no espectrograma os picos típicos da fase fosfato de cálcio hidratado na composição $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, caso já observado por outros autores que sintetizaram fosfatos de cálcio via úmida [4, 6, 7, 8, 9].

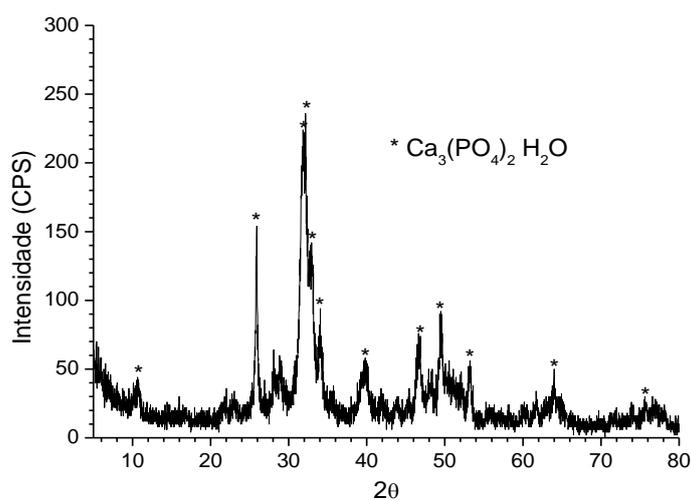


Figura 8. Difratograma de raios X obtido sobre o pó nanoestruturado recuperado da secagem em evaporador rotativo

A figura 9 mostra o difratograma obtido sobre o pó de fosfato de cálcio recuperado da calcinação a temperatura de 900°C por 2 horas. Constatou-se no espectrograma a presença da fase hidroxiapatita (HA) na composição $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ com sistema hexagonal e plano principal [211], e uma pequena concentração de fosfato de cálcio-β (TCP-β) com estrutura cristalina romboédrica apresentando plano principal de difração [021], caso já observado por [10] que utilizou o método de síntese via úmida.

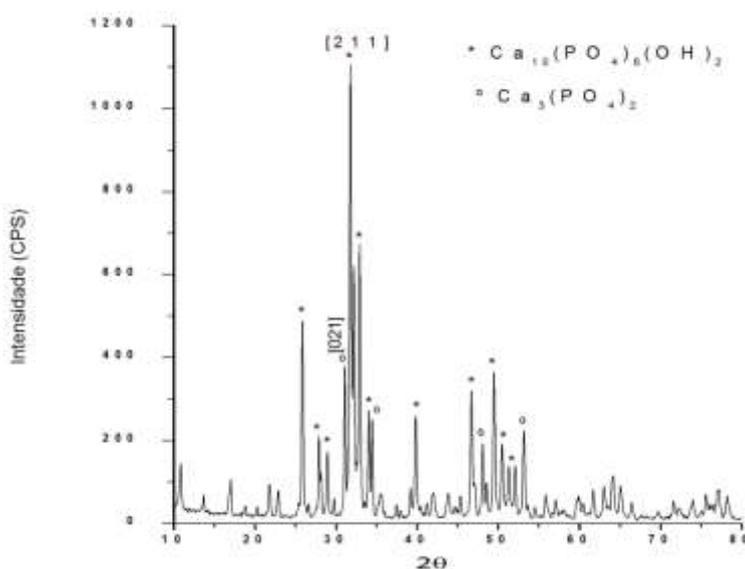


Figura 9. Difratograma de raios X obtido sobre o pó nanoestruturado recuperado da calcinação a 900°C/2h

As figuras 10 e 11 apresentam, respectivamente, os espectrogramas do pó de fosfato de cálcio hidratado recuperado do evaporador e do pó de hidroxiapatita nanoestruturado. Os resultados colocaram em evidência em seus espectrogramas a presença dos grupamentos funcionais do PO_4^{3-} e OH^- . Podem-se observar no espectrograma da figura 10 as bandas de absorção características da hidroxiapatita estequiométrica. As bandas vibracionais em 3572cm^{-1} e 632cm^{-1} são típicas das vibrações de absorção do grupamento OH^- . Para o grupamento PO_4^{3-} observa-se uma banda vibracional de absorção muito forte em 1025cm^{-1} e outro em 1087cm^{-1} . Percebe-se ainda uma banda de absorção aguda em 963cm^{-1} e dois picos de média intensidade em 600cm^{-1} e 570cm^{-1} . Já para o pó de fosfato de cálcio recuperado do evaporador

(figura 9), observa-se uma significativa ampliação das bandas correspondentes ao grupamento OH.

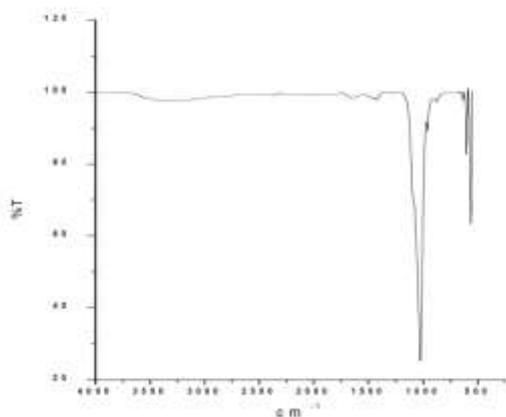


Figura 10. Espectrograma de FTIR sobre o pó de fosfato de cálcio hidratado.

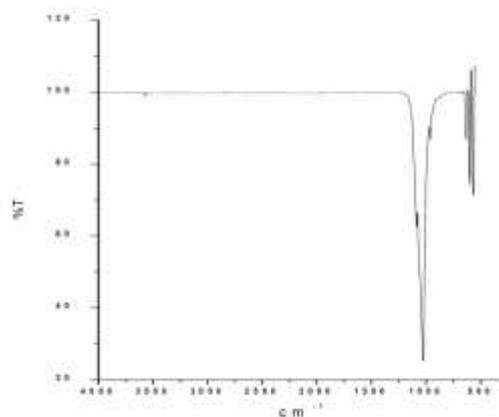


Figura 11. Espectrograma sobre o pó de hidroxiapatita nanoestruturada.

CONCLUSÃO

O método via úmida permitiu a obtenção de pós biocerâmicos nanoestruturados de fosfato de cálcio hidratado com tamanho de partículas inferiores a 50nm. A calcinação do fosfato de cálcio hidratado conduziu a formação da fase hidroxiapatita estequiométrica com microestrutura microporosa e tamanho de partículas inferiores a 100nm. Os estudos por FTIR mostraram claramente as bandas vibracionais dos grupamentos OH⁻ e PO₄³⁻ representativos da fase hidroxiapatita, que com o difratograma de raios X, confirma a fase hidroxiapatita presente no pó recuperado da calcinação a 900°C/2h.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAMARGO, N. H.A., BELLINI, O. J., GEMELLI, E., TOMIYAMA, M. "Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders for Biomedical Applications". Revista Matéria, vol. 12, nº 4, p. 574-582, 2007.
- [2] KUMTA, P. N., SFEIR, C., LEE, D., OLTON, D. E. CHOI, D. (2005), "Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization", Acta Biomaterialia, 1, 65-83.

- [3] CAMARGO, N. H. A., DELIMA, S. A., SOUZA, J. C. P., AGUIAR, J. F., GEMELLI, E., MEIER, M. M., SILVA, V. E., MITTELSTÄDT, F. G. “*Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders of Calcium Phosphate and Hydroxyapatite for Dental Applications*”. Key Engineering Materials Vol. 396-398, p. 619-622, (2009).
- [4] DE LIMA, S.; SOUZA, J.; CAMARGO, N.; PUIPIO, F.; SANTOS, R.; GEMELLI, E. “*Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Hidroxiapatita*”. 5º Congresso Latino Americano de órgãos Artificiais e Biomateriais - COLAOB'2008, Ouro Preto - MG. v. 1. p. 1-6 (2008).
- [5] DALMÔNICO, G. M. L., “*Síntese e Caracterização de Fosfato de Cálcio e Hidroxiapatita: Elaboração de Composições Bifásicas HA/TCP-β para Aplicações Biomédicas*” Dissertação de mestrado Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. UDESC – Joinville, SC, Brasil, p. 46, 2011.
- [6] SOUZA, J.C.P. “*Estudo e Caracterização de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio e nanocompósitos de fosfato de cálcio/Al₂O₃-α sol-gel para aplicações biomédicas*”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. UDESC-Joinville, SC, Brasil, p. 71, 2009.
- [7] BELLINI, O. J. “*Síntese e Caracterização de uma Matriz Óssea de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO_{2n} para Substituição e Regeneração Óssea*.” Dissertação de mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. UDESC-Joinville, SC, Brasil, 2007.
- [8] SOARES, C., “*Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Biomédicas*”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. UDESC - Joinville, SC, Brasil, 2006.
- [9] RAYNAUD, S., CHAMPION, E., BERNACHE-ASSOLANT, D., THOMAS, P. (2002), “*Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio I. Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Powders*”, Biomaterials, vol.23, 1065-1072.
- [10] CAMARGO, N. H. A., DELIMA, S. A., GEMELLI, E. “*Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/TiO_{2n} Nanocomposites for Bone Tissue Regeneration*”. American Journal of Biomedical Engineering, vol. 2, nº 2, 2012.