

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE HIDROXIAPATITA VIA CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO

E. R. Pinto; R. S. Fernandes; S. C. Maestrelli; M. G. N. Campos; R. F. C. Marques.  
Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) – Poços de Caldas, Minas Gerais.  
Rodovia José Aurélio Vilela, 119999, Cidade Universitária, BR 267, km 533  
CEP 37715- 400, Poços de Caldas – MG      ericrama@uol.com.br

### RESUMO

*O osso é constituído de duas partes: a orgânica, englobando uma matriz orgânica e as células ósseas, tendo como principal componente o colágeno; e inorgânica, cuja composição envolve o cálcio, o fósforo e a hidroxiapatita. As hidroxiapatitas podem ser sintetizadas a altas ou baixas temperaturas, gerando, respectivamente, boa cristalinidade e formação de cristais grandes ou baixa cristalinidade e cristais pequenos. Este trabalho envolveu a síntese do material, a 80°C a partir de 0,5M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e 0,3M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e caracterização do pó via DRX, além da produção de peças porosas via consolidação com amido, utilizando-se 40% de teor de sólidos. Os resultados indicaram a obtenção de HAP pura, sem a presença de fases secundárias; o perfil de picos de difração mais alargados sugere tamanho de partículas da ordem nanométrica; peças obtidas por consolidação com amido apresentaram quantidade significativa de poros (acima de 40%), favorecendo o crescimento de tecido ósseo.*

Palavras-chave: Osso, Hidroxiapatita, consolidação com amido, porosidade.

### INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HAp) pode ser encontrada na fase mineral do osso, representando 30 a 70% da massa total deste<sup>(1-4)</sup>. Ela pode ser sintetizada a diferentes temperaturas, o que altera a sua cristalinidade. Altas temperaturas garantem uma boa cristalinidade e baixas temperaturas condicionam uma baixa cristalinidade<sup>(4-7)</sup>.

Essa síntese garante uma boa semelhança com a hidroxiapatita natural, o que permite que a hidroxiapatita sintetizada seja utilizada para implantes e enxertos. Além disso, outras propriedades como a osteocondutividade, a similaridade química e a bioatividade, permitem que o tecido ósseo cresça e se ligue a ela nos locais em que foi implantada. Contudo, isso por si só não garantem a ligação entre o implante e o osso. É necessário que os poros existentes na HAp possuam um tamanho mínimo de 100 – 200  $\mu\text{m}$ .<sup>(7-13)</sup>

Segundo Costa et al., a HAp pura cristaliza-se sob a forma monoclinica com espaçamento do grupo espacial P21/b; no entanto, em temperaturas acima de 250°C, existe a transição alotrópica da forma monoclinica para hexagonal, com espaçamento do grupo espacial P63/m . Algumas impurezas ou substituições parciais da hidroxila por íons cloreto ou fluoreto, estabilizam a forma hexagonal a temperatura ambiente. Por esse motivo, monocristais naturais de HAp geralmente exibem uma conformação hexagonal. Sua densidade é de 3,16  $\text{Kg/m}^3$  e os parâmetros de rede são  $a = b = 0,9423 \text{ nm}$  e  $c = 0,6875 \text{ nm}$  .

Na estrutura de hidroxiapatita podem ocorrer facilmente substituições de cátions e de ânions. O  $\text{Ca}^{+2}$  pode ser substituído por metais com a mesma valência; o grupo fosfato por carbonatos ou vanadatos e a hidroxila por carbonatos, flúor e cloro. Essas substituições podem afetar na cristalinidade, na estabilidade, na textura superficial, nas dimensões dos cristais, nos parâmetros de rede e na solubilidade da hidroxiapatita<sup>(10)</sup> .

As partículas de HAp podem ser obtidas por diferentes formas como: emulsão, precipitação, sol-gel, sendo esses processos considerados sintéticos, e também por, desproteinização do tecido ósseo, tratamento hidrotérmico de corais, considerados como materiais de implante<sup>(8)</sup> .

A relação entre Ca e P na estrutura da Hidroxiapatita deve ser igual a 1,67. Não seguindo essa relação, formar-se-ão outros compostos químicos com propriedades diferentes. Na tabela 1, seguem alguns desses compostos, seguida da relação entre Ca/P na estrutura.

Tabela 1: Apatitas, relação Ca/P <sup>(2)</sup>

| <b>Composto</b>                | <b>Fórmula Química</b>                                 | <b>Ca/P</b> |
|--------------------------------|--|-------------|
| Fosfato tetracálcico (TeCP)    | $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$                   | 2,00        |
| Hidroxiapatita (HA)            | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$           | 1,67        |
| Fosfato de cálcio amorfo (ACP) | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 1,50        |

|  |  |      |
|--|--|------|
| Fosfato tricálcico ( $\alpha$ , $\alpha'$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (TCP) | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                     | 1,50 |
| Fosfato octacálcico (OCP)  | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1,33 |
| Mono-hidrogênio fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)                   | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       | 1,00 |
| Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)                                | $\text{CaHPO}_4$   | 1,00 |
| Pirofosfato de cálcio (CPP)  | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                | 1,00 |
| Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)                               | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$      | 1,00 |
| Fosfato heptacálcico (HCP)   | $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$                         | 0,70 |
| Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)                              | $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$                   | 0,67 |
| Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)                              | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$    | 0,50 |
| Metafosfato de cálcio ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ) (CMP)          | $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$                                       | 0,50 |

### Cerâmicas Porosas

Estas cerâmicas são muito utilizadas atualmente, por possuírem propriedades como a inércia química, o isolamento térmico, massas relativamente baixas devido a porosidade, a refratariedade e a alta área superficial<sup>(12)</sup>.

Existem vários métodos para se produzir uma cerâmica porosa. Esses métodos podem ser simples como introduzir uma segunda fase orgânica no material cerâmico, que será removida posteriormente; ou de uma complexidade um pouco maior como sistemas sol-gel, que geram partículas. O problema dessas técnicas é se ter o controle sobre as dimensões do componente e a porosidade.

Já os métodos classificados como de conformação direta utilizam-se da consolidação de suspensões de pó (barbotina) em moldes impermeáveis. Essas técnicas tem como vantagem a boa homogeneidade do material. Um dos exemplos é a técnica de conformação por amido<sup>(5)</sup>.

### Conformação por amido

Na conformação por amido utiliza-se este como agente ligante e formador de poros, por possuir a capacidade de formar gel quando aquecido, tornando-o viável para ser um ligante e um elemento formador de poros; a capacidade de espessamento, aderência e formação de filmes, ser de baixo custo, possuir grande disponibilidade, facilidade de armazenamento e manipulação<sup>(6)</sup>.

Segundo Fernandes<sup>(6)</sup>, para a obtenção das peças cerâmicas através da conformação por amido, as suspensões aquosas de pós cerâmicos e amido são derramadas em moldes e elevadas em temperaturas entre 55 e 80°C, o que faz com que as partículas de amido cresçam, pela absorção de água da barbotina, promovendo a aglomeração de partículas cerâmicas e conseqüentemente a conformação de um sólido. Além disso, essas partículas ao crescerem, se tornam ligantes, permitindo a remoção do corpo sólido do molde após o processo de secagem.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A execução deste projeto foi dividida em duas partes: a síntese de Hidroxiapatita e a Colagem via Amido.

### Parte 1 – Síntese de Hidroxiapatita

Para a síntese, reagiu-se o Hidróxido de Cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , e Ácido Fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A proporção utilizada foi de 0,5 M de Hidróxido e 0,3 M do outro reagente, visto que, a razão molar almejada entre cálcio e fósforo devia ser igual a 1,67<sup>(9)</sup>.

Com o intuito de obter a massa adequada de Hidróxido, utilizou-se de uma balança analítica, de 5% de incerteza, juntamente com uma espátula e um béquer de 50 mL. Para o outro reagente, por ser líquido, utilizou-se uma pipeta graduada e um béquer. Preparou-se as soluções de cada reagente em balões volumétricos, de (200,00+ 0,05) mL cada. Após isso, montou-se um sistema com uma bureta de 25 mL, um béquer de 600 mL, um termômetro de mercúrio e um agitador magnético. No béquer, colocou-se a solução de Hidróxido de sódio, e, na bureta, o outro reagente. Calibrou-se a bureta para gotejar duas gotas por segundo. Fixou-se a temperatura do aparelho em 80°C e o agitador em 10 rpm. Colocou-se o agitador para que a reação ocorresse com o  $\text{Ca(OH)}_2$  em suspensão.

Após o término do líquido na bureta, colocou-se o béquer em uma estufa a 80°C por 72 horas até a eliminação do excesso de água.

Fez-se a análise por difração de raios X na amostra, com intuito de se identificar o composto obtido. Para tanto, utilizou-se de uma prensa hidráulica P10ST 10 ton – BOVENAU e um difratômetro Iprestige 21 Shima zu Fluorer Transform Infrared Spectrometer.

## Parte 2- Colagem via amido

Para a colagem via amido, realizou-se os cálculos para saber a quantidade dos componentes da mistura.

Para a amostra de 80°C com concentração molar de  $\text{Ca(OH)}_2$  igual a 0,5M e de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 0,3M, elaborou-se a tabela 2, que indica as quantidades de água, hidroxiapatita e amido que foram utilizadas. Deve-se lembrar que para o primeiro corpo cerâmico elaborado, A0, utilizou-se um teor de sólidos igual a 50% e teor de amido igual a 40%.

Tabela 2: Quantidades de amido, água e pó cerâmico utilizados

| Nro | Volume(mL) |         | Teor(%) |             | Massa(g) |             |       | Densidade Barbotina |
|-----|------------|---------|---------|-------------|----------|-------------|-------|---------------------|
|     | Sólidos    | Líquido | Amido   | Pó cerâmico | Amido    | Pó cerâmico | Água  |                     |
| 1   | 3,5        | 3,5     | 10,0%   | 90,0%       | 0,533    | 9,941       | 3,500 | 1,996               |
| 2   | 3,5        | 3,5     | 20,0%   | 80,0%       | 1,067    | 8,837       | 3,500 | 1,915               |
| 3   | 3,5        | 3,5     | 30,0%   | 70,0%       | 1,600    | 7,732       | 3,500 | 1,833               |
| 4   | 3,5        | 3,5     | 40,0%   | 60,0%       | 2,134    | 6,628       | 3,500 | 1,752               |
| 5   | 3,5        | 3,5     | 50,0%   | 50,0%       | 2,667    | 5,523       | 3,500 | 1,670               |

Após os cálculos realizados e as pesagens, transferiu-se água para um béquer de 50 mL. Colocou-se neste béquer a hidroxiapatita e o amido, alternativamente, tomando-se cuidado com a viscosidade da mesma. Caso necessário, adicionava-se o defloculante, com o intuito da obtenção de uma viscosidade aparente de cola. Para A0, utilizou-se de 13 gotas de defloculante.

A mistura obtida foi transferida em um pote, tampando-se bem. Aqueceu-se o pote com a mistura por 2h em uma estufa com temperatura entre 65 e 70°C.

Posteriormente, desligou-se a estufa e esperou-se que a mistura atingisse a temperatura ambiente, o tempo estimado para tal foi de 1h. Retirou-se então a tampa do pote e colocou-se a mistura novamente na estufa por 2h, com a temperatura igual a 100°C.

Para a síntese dos corpos cerâmicos A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 e A8; seguiu-se as quantidades de água, amido e material cerâmico sintetizado a 80°C observadas na tabela 2, contudo, as porcentagens de sólidos e de amido utilizadas foram diferentes daquela observada em A0, conforme evidencia-se na tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens de amido e de sólidos

| <b>Corpo cerâmico</b> | <b>% de Amido</b> | <b>% de Sólidos</b> | <b>Defloculante (em gotas)</b> |
|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|
| A1                    | 40                | 40                  | 11                             |
| A2                    | 40                | 35                  | 5                              |
| A3                    | 40                | 45                  | 25                             |
| A4                    | 40                | 35                  | 7                              |
| A5                    | 40                | 35                  | 8                              |
| A6                    | 40                | 40                  | 8                              |
| A7                    | 10                | 40                  | 17                             |
| A8                    | 20                | 40                  | 15                             |

Para alguns corpos cerâmicos da tabela 3, existiram algumas diferenças em relação procedimento adotado no aquecimento daquele descrito para A0.

Para A3 e A4, aqueceu-se o pote com tampa na estufa até 70°C, esperou-se até este atingir a temperatura ambiente, retirou-se a tampa, colocou-se o pote novamente na estufa, aqueceu-se este de 10 em 10° C, com intervalos de 15 minutos entre um aumento e outro, até se atingir a temperatura de 110°C.

Para as amostras A5 e A6, aqueceu-se o pote com tampa até a temperatura de 67°C, esperou-se até este atingir a temperatura ambiente, retirou-se a tampa, colocou-se o pote na estufa, aqueceu-se de 15 em 15°C, com intervalos de 20 minutos entre um aumento e outro, até se atingir a temperatura de 100°C; já para A7 e A8, adotou-se o mesmo procedimento descrito para A0, só que as temperaturas foram de 65°C e 105°C respectivamente.

Com os corpos cerâmicos que obtiveram êxito, fez-se uma análise no microscópio metalográfico trinocular, com aumentos de 100 a 1000x.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### Parte 1

A figura 1 ilustra o difratograma de raios X (DRX) da amostra obtida a 80°C (gráfico preto). Picos característicos das distâncias interplanares da fase hidroxiapatita foram identificados e indexados com a ficha PDF ° 9-432 (gráfico vermelho). Esse resultado indica que a síntese utilizada possibilitou a obtenção de HAP pura sem a presença de fases secundárias. O perfil de picos de difração mais

alargados sugere que o material apresenta tamanho de partículas da ordem nanométrica.

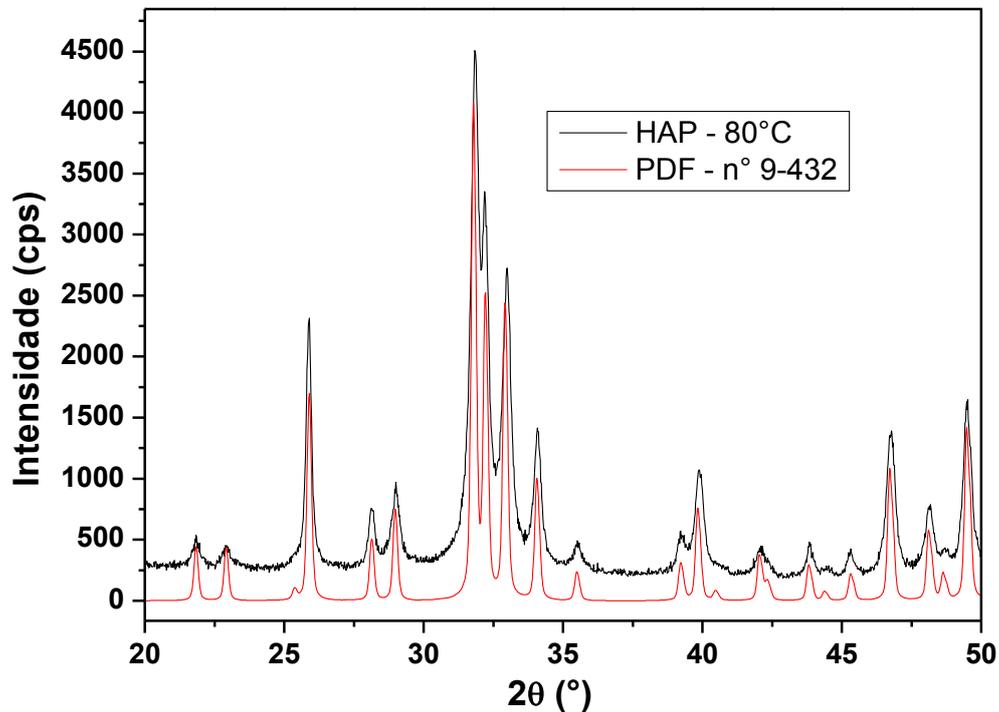


Figura 1. Difratoograma de Raios X a 80°C.

## Parte 2

As amostras A0 e A3 quebraram devido à presença elevada de sólidos, o que impossibilitou a formação de um corpo cerâmico íntegro. Já as amostra A1 e A2 apresentaram trincas. A amostra A4 não trincou; entretanto, se mostrou uma cerâmica inadequada por apresentar bolhas no interior, conforme figura 2.

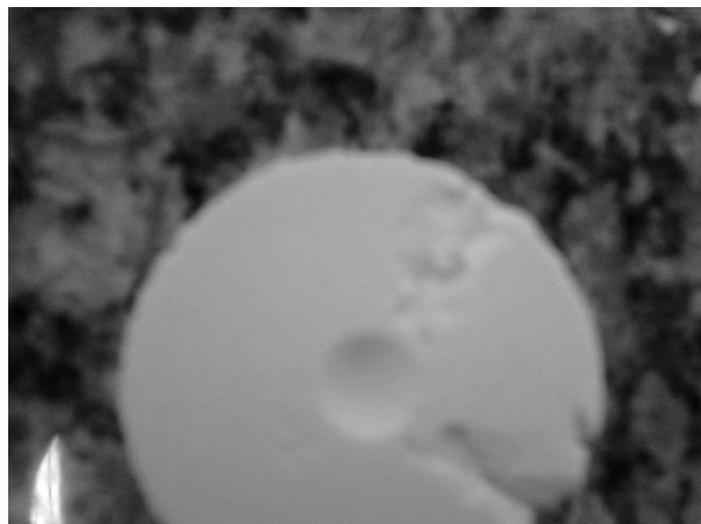


Figura 2. Amostra A4 com bolhas

A amostra A5 trincou no aquecimento de 100°C, o que pode ser explicado pela presença de poucos sólidos, pois não se obteve a textura de cola; a amostra A6 não possuía trincas, contudo, ela estava frágil, pois quebrou ao ser retirada do pote.

As amostras A7 e A8 formaram corpos cerâmicos satisfatórios, pois não apresentaram trincas. O corpo cerâmico A7 é ilustrado na figura 3.



Figura 3. Detalhe da amostra A7

Como só as amostras A7 e A8 apresentaram resultados satisfatórios, somente estas foram analisadas microscopicamente.

A amostra A7 é ilustrada na figura 4 em um aumento de 200x; já a amostra A8 é mostrada na figura 5 em um aumento de 200x.

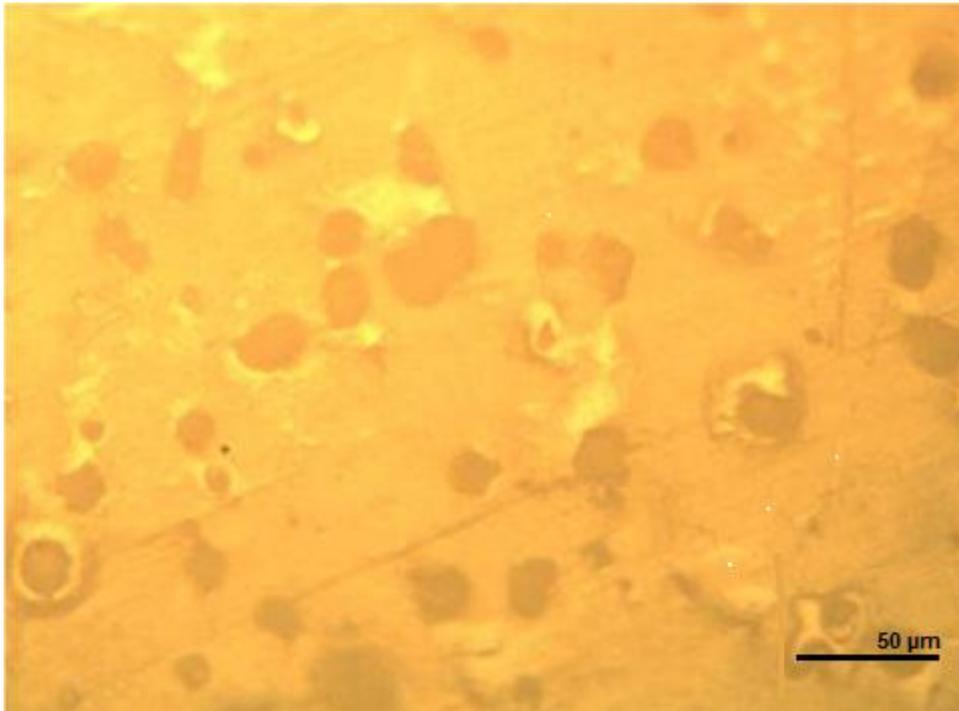


Figura 4: Amostra A7 – aumento de 200x

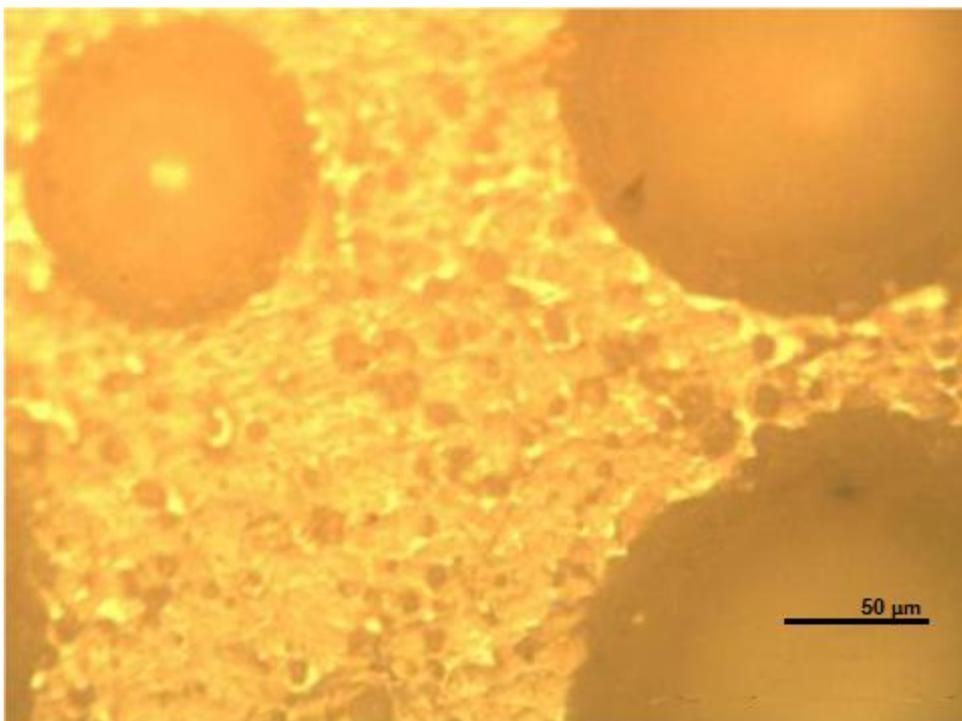


Figura 5: Amostra A8 em um aumento de 200x

Nas figuras 4 e 5 pode-se perceber a presença de poros e uma certa rigidez dos corpos, o que comprova a satisfatoriedade do resultado, que era obter cerâmicas porosas. Contudo, as cerâmicas obtidas estão a verde, fazendo-se

necessário uma análise térmica e posteriormente, deve-se fazer testes mecânicos para se verificar propriedades como resistência, fadiga, tenacidade.

## CONCLUSÕES

Obteve-se êxito na síntese de Hidroxiapatita com a metodologia utilizada, tendo em vista o resultado obtido na análise de Difração de Raios X.

Em relação aos corpos cerâmicos produzidos, apenas em algumas composições obteve-se o resultado esperado, especificamente para as amostras com 40 % de sólido e 10 e 20 % de amido, visto que, estas amostras possuíam quantidades significativas de poros, bem como, uma rigidez aparente satisfatória.

Para uma análise mais adequada, é necessário fazer análises térmicas e mecânicas nos corpos cerâmicos obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) ALMEIDA, Kleber de Arruda. "Sistema Híbrido Macroporoso para enxertos ósseos aloplásticos". 2003. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2003.

(2) APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; SANTOS, M. L.; GUSTALDI, A. C. "Estudo da influência dos íons K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP)". Química Nova, v. 30, n. 4, p. 892-896, 2007.

(3) AULA Teórica de Difração de Raios-X Disponível em: <<http://www.portalsaberlivre.com.br/manager/uploads/apostilas/1337794100.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

(4) COSTA, A.C.F.M; LIMA,M.G; LIMA, L.H.M.A, et al. "Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações". Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil, 2009.

(5) ALMEIDA, F. A.; MELO, F.C.I.; THIM, G.P.. "Obtenção de cerâmica porosa a partir da técnica de conformação direta com amido comercial". Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Obtencoo%20de%20ceramica%20porosa.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

(6) FERNANDES, R. S. "Desenvolvimento de processo alternativo para fabricação de materiais cerâmicos envolvendo as técnicas de conformação por consolidação com

amido e colagem”. 2008. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

(7) GONZÁLEZ, M. M. M.; RODRÍGUEZ, J. V. C. “Preparacion de Hidroxiapatita porosa utilizando aditivos poliméricos”. Disponível em: <<http://www.uh.cu/centros/biomat/Congresos/biomat99/PIII5.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

(8) K-HASUWAN, P; KUANCHERTCHOO, N.; WETPRASIT, N; SUPAPHOL, P. “Hydroxyapatite/ovalbumin composite particles as model protein carriers for bone tissue engineering: I. Synthesis and characterization” . Chulalongkorn University and Ramkhamhaeng University, Thailand, 2012.

(9) LANDI, E.; TAMPIERI, A.; CELOTTI,G.; SPRIO,S.; SANDRI,M.; LOGROSCINO,G. “ Sr-substituted hydroxyapatite for osteoporotic bone replacement”. Institute of Science and Technology of Ceramics. Catholic University of Rome, Rome, Italy, 2007.

(10) MAVROPOULOS, E. “A hidroxiapatita como removedora de chumbo”. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia. Rio de Janeiro, 1999.

(11) ROSA, L.A; SHAREEF, M.Y; NOORT, R.V. “Effect of preparing and sintering conditions on hydroxyapatite porosity” *Pesqui Odontol Bras*, v.4, nº3, p 273-277, jul/set. 2000.

(12)SEPULVEDA, P. et al . “Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas”. *Cerâmica*, São Paulo, v. 45, n. 296, Dec. 1999

(13)VOLKMER, T.M. “Obtenção e caracterização de Hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes”. 2006. Tese (Mestrado em Engenharia).Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROCESSING OF HYDROXYAPATITE BY STARCH CONSOLIDATION

### ABSTRACT

Hydroxyapatite is obtained in the form of natural or synthetic. The synthetic is used in implants and grafts, by owning the property to be bioactive and osteoconductive. For obtaining of hydroxyapatite is necessary that the Ca / P ratio will be 1.67. The conformation by starch consolidation has starch as pore forming agent, for it has the ability to form gels when heated, be low cost, among other factors. The aim of this study therefore is to obtain porous hydroxyapatite ceramic pieces using the technique of starch consolidation to eventually perform implants with the specimens. Compositions were made 35, 40 and 50% solids, having better results in 40% because the bodies showed excellent porosity and rigidity. Concludes that it is possible to obtain porous ceramic hydroxyapatite via starch consolidation but requires a deepening of the properties of bodies obtained to test them in implants.

Key-words: Hydroxyapatite, Ceramic, Porosity, Starch Consolidation.