

ESTUDO SISTÊMICO DA ELABORAÇÃO DE BIOMATERIAIS GRANULADOS DE FOSFATOS DE CÁLCIO PRODUZIDOS A PARTIR DE CONCHAS CALCÁRIAS FOSSILIZADAS

*M. S. Schneider⁽¹⁾; D. F. Silva⁽¹⁾; N. H. A. Camargo⁽¹⁾;

(1) Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Centro de Ciências Tecnológicas – CCT

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - PGCEM

Campus Universitário – Bairro Bom Retiro, 89.223-100- Joinville – SC

*monicaschnei@gmail.com

RESUMO

O interesse pelas biocerâmicas de fosfatos de cálcio obtidas de matérias-primas naturais têm apresentado-se promissor na síntese de pós e biomateriais granulados. Estes são biomateriais de reconstrução óssea, visados pela traumatologia, ortopedia e odontologia. A produção na forma de grânulos é alternativa potencial, apresentam microporosidades interconectadas mostrando resultados animadores quando aplicados in vivo. O presente avalia o comportamento dos biomateriais granulados, relacionados ao método de granulação dos pós. Utilizou-se para este estudo pós na razão Ca/P 1,67 molar, através do método via úmida. A granulação do pó foi realizada com embeбimento quatro vezes em água destilada, após foram sinterizados (1100°C/2h). Caracterizou-se quanto a microestrutura, com Microscopia de Varredura com Efeito de Campo (FEG), identificação das fases cristalinas, Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Distribuição do tamanho das partículas utilizou-se Difração a Laser. Resultados mostraram que o método para produção de grânulos não conduziu modificação da estrutura do biomaterial.

Palavras Chave: Conchas Calcárias, Fosfato de Cálcio, Sinterização, Grânulos, Caracterização

1. INTRODUÇÃO

A restauração de fraturas ósseas, assim como substituição de partes do esqueleto humano, são temas de interesses biomédicos e pesquisados desde os primórdios da humanidade⁽¹⁾. Em razão disto, as pesquisas por novos biomateriais principalmente granulados tem se destacado como biomateriais de substituição óssea e demonstram exercer as funções de reparação ou diminuem dos danos no

tecido ósseo, causados por traumas, tumores ou infecções. As biocerâmicas de fosfato de cálcio granuladas microporosas são as mais pesquisadas e procuradas pelos centros cirúrgicos como biomateriais de substituição óssea. Isto está associado às características de solubilidade, bioatividade e biocompatibilidade que destas biocerâmicas oferecem ⁽²⁾.

A fabricação de biomateriais granulados microporosos de fosfatos de cálcio é uma nova alternativa potencial como biomateriais de reparação de defeitos ósseos, por apresentarem características como, microestruturas microporosas interconectadas, elevada área superficial de grãos e microporos, capilaridade e molhabilidade ^(3,4).

O método de obtenção dos pós de fosfato de cálcio foi via úmida, envolvendo fase sólido/líquido, pela reação de dissolução/precipitação para formação de fosfato de cálcio hidratado⁽⁵⁾. Os estudos foram realizados sobre o pó de fosfato de cálcio obtido da calcinação a temperatura de 900°C/2h. Este passou primeiramente pelo processo de embebedimento em água destilada, depois foi seco em estufa e preparado na forma de material granulado. Este procedimento foi realizado por quatro vezes, com interesse de avaliar o comportamento dos biomateriais granulados obtidos da sinterização a temperatura de 1100°C/2h. A caracterização dos biomateriais granulados foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo [FEG], Difractometria de Raios X (DRX) e, ainda, de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), para observações da microestrutura, análise das fases cristalinas e análise química para a identificação da presença dos grupamentos funcionais característicos dos fosfatos, respectivamente. Para a distribuição do tamanho de partícula utilizou-se o método de Difração a Laser.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós foram submetidos ao embebedimento em água destilada, seguida de peneiramento entre 500µm e 100 µm para a obtenção do material granulado microporoso, este processo de embebedimento do pó foi realizado por quatro vezes. O interesse foi avaliar a influencia do numero de vezes de embebedimento do pó,

sobre a cristalografia e microestrutura do biomaterial granulado microporoso obtido da sinterização a temperatura de 1100°C/2h. Os resultados apresentados neste trabalho se referem, aos obtidos do estudo de embebição do pó de fosfato de cálcio em água destilada e seco por quatro vezes.

A caracterização morfológica e microestrutural se realizaram com ajuda da técnica de Microscopia de Varredura, com Efeito de Campo (Fields Emission Gun - FEG), com o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6701F, através do método de elétrons secundários (SE), com distância de trabalho de 8 mm e tensão de aceleração dos elétrons de 20 kV. Para caracterização do biomaterial granulado microporoso, este foi inicialmente depositado sobre a superfície de uma fita de carbono dupla face, aderida ao porta amostra metálico em liga de latão, em forma de disco e com superfície lisa.

Para identificar as fases das composições estudadas, aplicou-se a técnica de Difractometria de Raios X (DRX). O equipamento utilizado foi o Difratorômetro X marca Shimadzu X Ray Diffractometer Lab X XRD-6000, anti-cátodo com tubo de cobre com comprimento de onda $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$. As análises foram realizadas com deslocamento do goniômetro de 2°/min. em função de 2θ com uma tensão de 40kV e intensidade de corrente de 30mA.

A técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) serviu de apoio na complementação dos estudos associado à análise química dos fosfatos de cálcio, através da avaliação dos grupamentos funcionais dos fosfatos de cálcio. Para este estudo utilizou-se o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 com refletância atenuada. O ensaio foi conduzido no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

Para a determinação do tamanho de partículas do pó de fosfato de cálcio calcinado a 900°C;2h, utilizou-se o método de difração a laser. Este estudo foi realizado com ajuda do analisador de partículas marca SHIMADZU modelo SALD-7001, com laser semiconductor azul-violeta ($\gamma = 405\text{nm}$), o qual permite a determinação de tamanho de partículas de 10 nm a 500 μm .

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos sobre os biomateriais granulados microporosos recuperados da sinterização a temperatura de 1100°C/2h; revelaram em suas micrografias características microestruturais semelhantes entre as diferentes condições de embeбimento.

As micrografias mostram uma microestrutura microporosa formada por finos grãos, conforme pode ser observado nas figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Estas características microestruturais são favoráveis a adesão e proliferação celular na superfície de grãos e microporos.

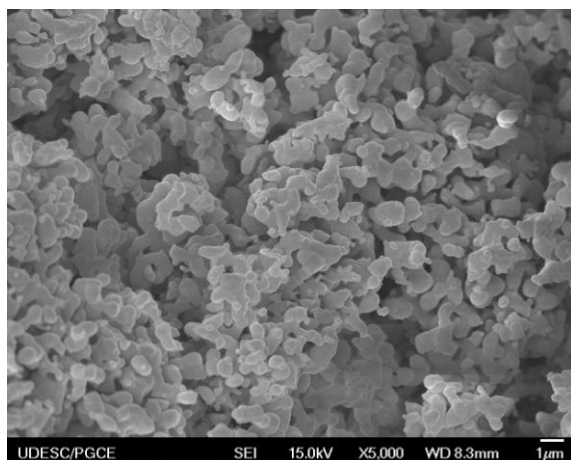


Figura 1 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 1º embeбimento

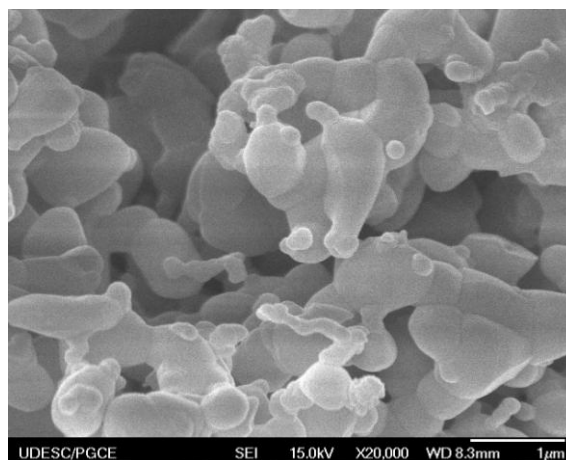


Figura 2 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 1º embeбimento

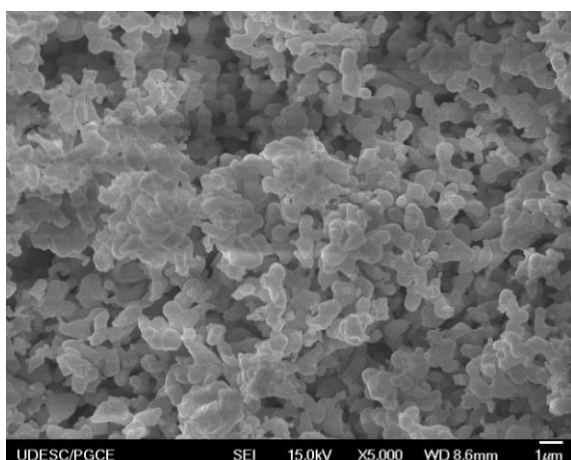


Figura 3 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 3º embeбimento

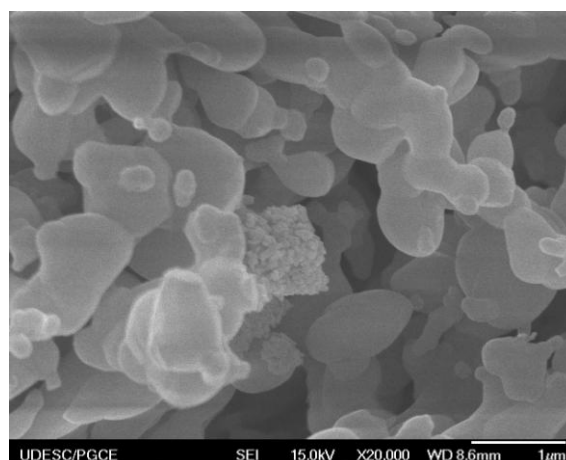


Figura 4 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 3º embeбimento

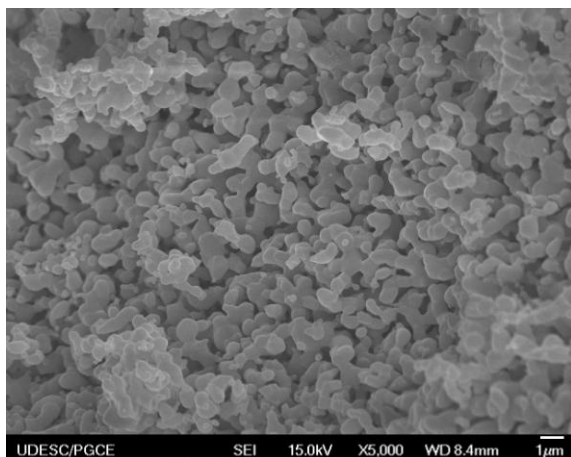


Figura 5 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 4º embebimento

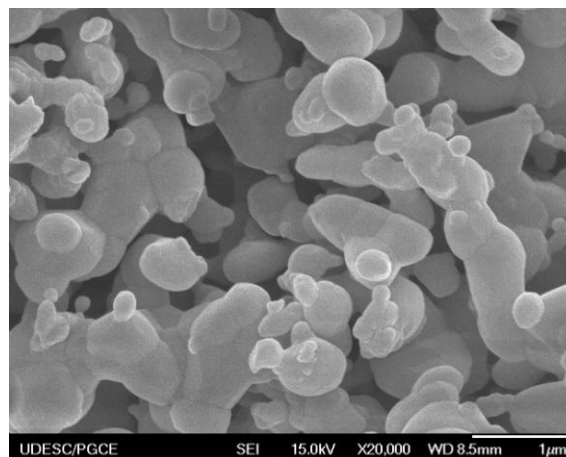


Figura 6 - Microestrutura obtida sobre o biomaterial granulado do 4º embebimento

Os resultados obtidos da análise por difratometria de Raios X sobre o pó de fosfato de cálcio calcinado a 900°C/2h, revelou em seu difratograma de raios X, a presença de picos representativos da fase HA e TCP-β, conforme mostrado pela figura 7.

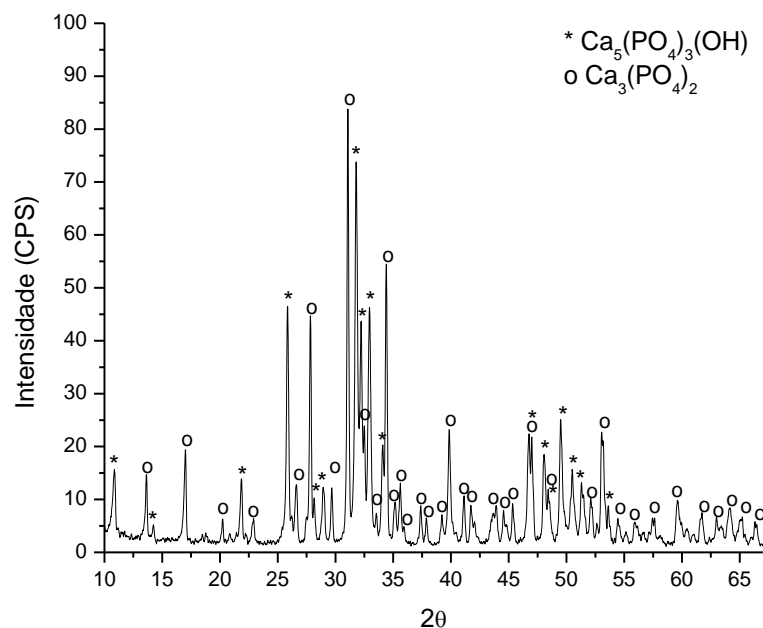


Figura 7 - Difratometria de Raios X obtido sobre o pó de fosfato de cálcio de composição 1,67M calcinado a 900°C/2h

Os resultados encontrados por difratometria de Raios X (DRX), sobre os biomateriais granulados obtidos das quatro condições de embeбimento do pó cerâmico, apresentado pela figura 8, revelaram em seus difratogramas de raios X a presença da fase TCP- β , indicando a desestabilização da fase HA presente no pó calcinado (Fig. 7), ocorrido durante o processo de sinterização do material granulado a temperatura de 1100°C/2h. Isto está associado ao processo difusão interfacial do Ca^{2+} da fase hidroxiapatita deficiente de cálcio a temperatura de 1100°C/2h, o que leva a difusão interfacial de cátions Ca^{++} , conduzindo a transformação da fase TCP- β , caso já observado por outros autores^(6,7,8,9,10).

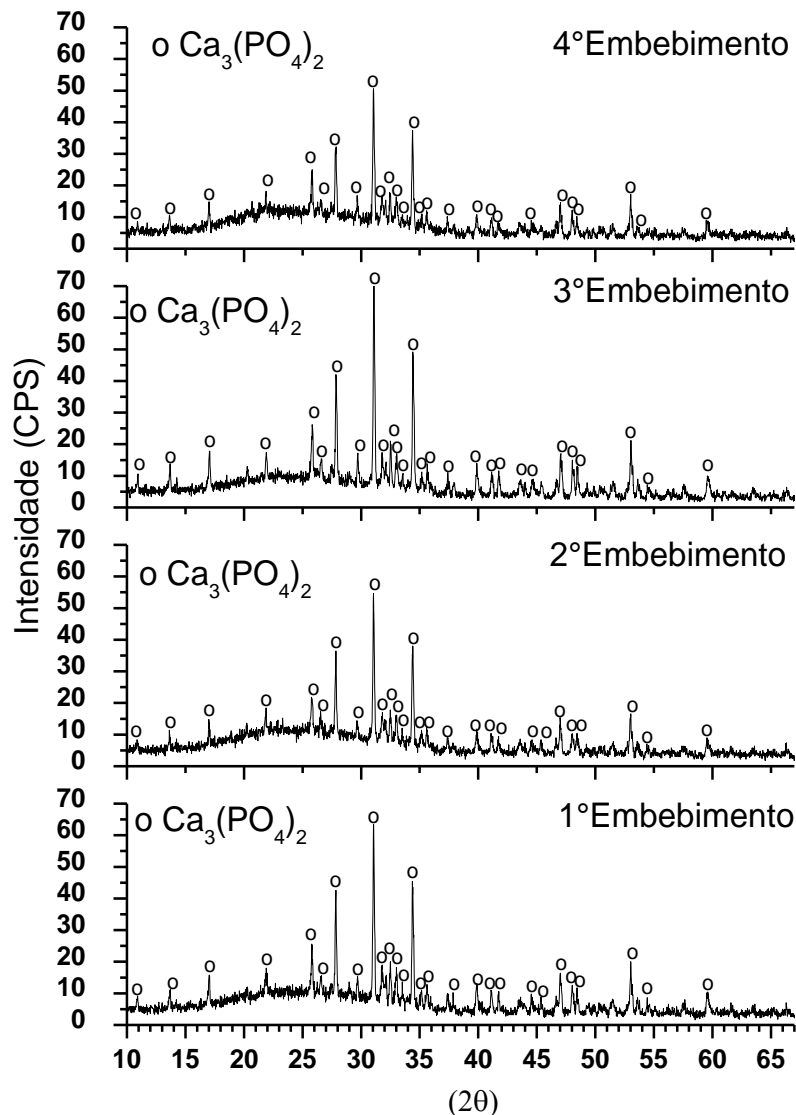


Figura 8 - Difratogramas de raios X obtidos sobre os biomateriais granulados dos quatro embeбimentos 1,67M

O resultado da análise de partícula obtido sobre o pó recuperado da calcinação revelou em seu histograma uma curva bimodal, a primeira entre aproximadamente $0.05\mu\text{m}$ e $0.3\mu\text{m}$, mostrando as finas partículas nanométricas do pó. A outra parte do histograma entre $0,3\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$, revela ainda a presença de um volume de partículas aglomeradas. A figura 9 apresenta a curva de distribuição do tamanho de partículas.

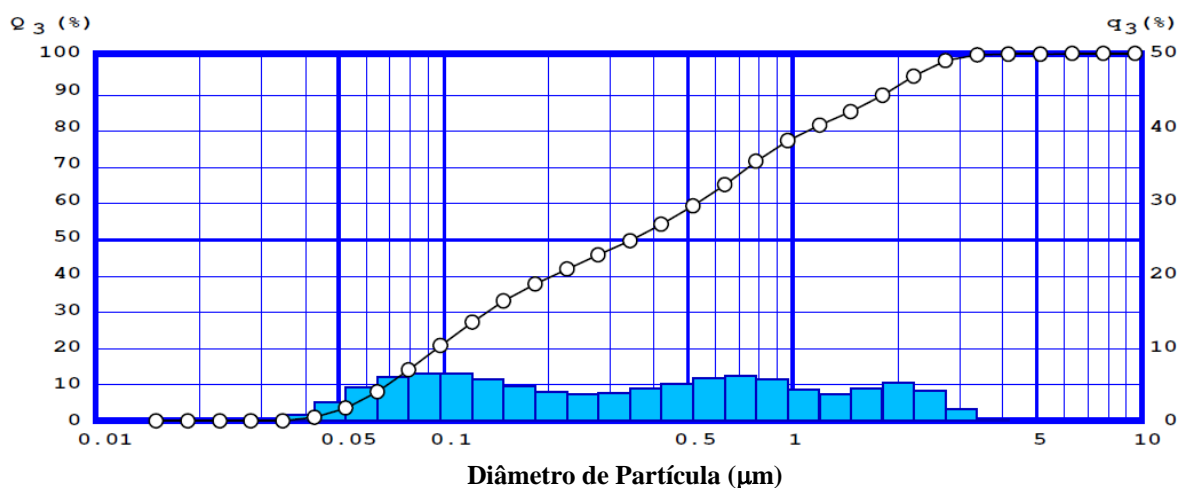


Figura 9 - Análise de Partícula por Difração a Laser.

A figura 10 mostra o espectrograma de FTIR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio recuperado da calcinação a temperatura de $900^\circ\text{C}/2\text{h}$. Observam-se no espectrograma as bandas vibracionais em aproximadamente $3.479,02\text{cm}^{-1}$; indicando à presença da hidroxila do grupamento OH^- representado pelos grupamentos vibracionais em $3.757,33$ e 630cm^{-1} . A banda vibracional em $2360,87\text{cm}^{-1}$ representa o grupamento CO_2 , este grupamento pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio, caso já observado por outros autores⁽¹¹⁾. Observou-se ainda a presença banda vibracional em aproximadamente em 1027cm^{-1} do grupamento PO_4^{3-} . Aproximadamente em $2360,87\text{cm}^{-1}$ encontra-se o grupamento CO_2 ; entre 500 e 750cm^{-1} , o grupamento CO_2 . Ainda, entre $563,21$ e $555,50\text{cm}^{-1}$ apresenta-se o grupamento HPO_4^{2-} .

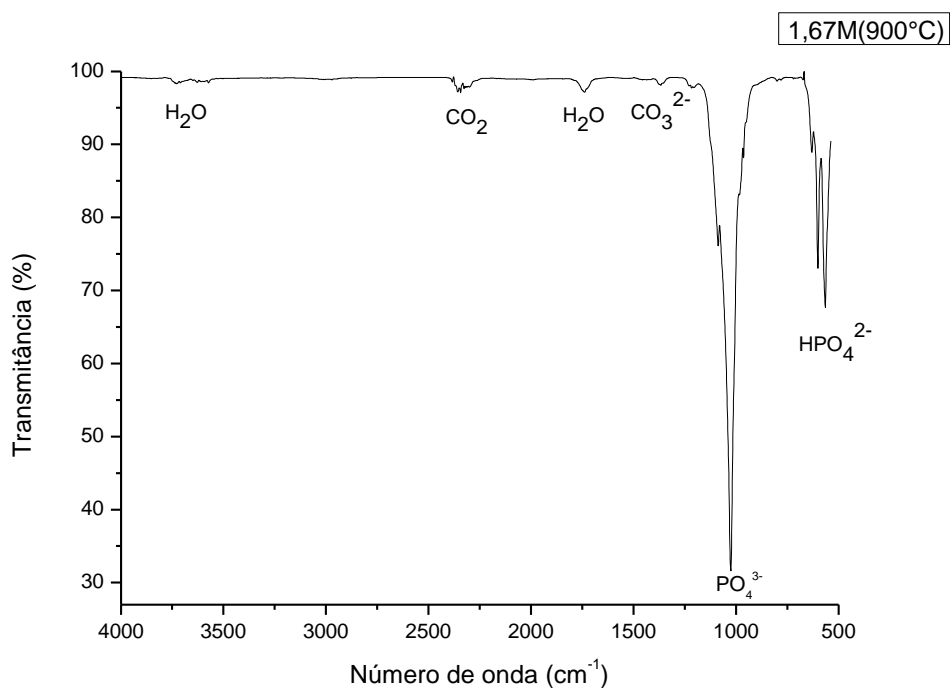


Figura 10 - Espectrograma de FTIR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio calcinado

CONCLUSÕES

Os biomateriais de fosfato de cálcio microporosos são pesquisados e estudos como biomateriais de substituição óssea em aplicações de reparação de defeitos ósseos, reconstituição maxilofacial, maxi-mandibular e em tratamentos de remineralização dental.

Os resultados do estudo de embeбimento do pó de fosfato de cálcio na razão Ca/P = 1,67molar, por quatro vezes, não revelou modificação de fase do biomaterial granulado, nem modificações significativas em sua microestrutura.

Observou-se ainda, que os biomateriais apresentaram condições favoráveis a molhabilidade, capilaridade, solubilidade e adesão celular, na superfície de grãos e de microporos.

REFERÊNCIAS

- (1) KAWACHI, E. Y. Fosfatos de Cálcio: Porosidade, Cristalinidade, Potencial de interface e comportamento in vivo. Dissertação de mestrado, UNICAMP, 1997.
- (2) JUI-SHENG S., YANG-HWEI T., CHUN-JEN L., HWA-CHANG L., YI-SHIONG H., FENG-HUEI L. The Effect of Sintered b-Dicalcium Pyrophosphate Particle Size on Newborn Wistar Rat Osteoblasts, 1999.
- (3) CAMARGO, N.H.A. “Curso de processamento de materiais cerâmicos.” UDESC-Joinville, p. 219, 2009.
- (4) SILVA, R.F. “Estudo de Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de cálcio/SiO₂n Para Aplicações Biomédicas.” Dissertação de Mestrado - UDESC/Joinville, p. 96, 2007.
- (5) Silva, D, “Síntese e caracterização de biomateriais de fosfatos de cálcio a partir de conchas calcárias fossilizadas”, Dissertação de mestrado, 2012.
- (6) CAMARGO, N.H. A.; DELIMA, S.A.; GEMELLI, E. Síntese e Caracterização de Pós Nanocompositos de Hidroxiapatita/TiO₂n para Aplicações na Reconstituição Óssea. 6º Congresso Latino Americano de Biomateriais e Órgãos Artificiais, Gramado, 2010.
- (7) VISWANATH, B., RAVISHANKAR, N. Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites. Scripta Materialia, v. 55, p. 863–866, 2006.
- (8) SOUZA, J.C.P. “Estudo e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos de Fosfatos de Cálcio/Al₂O₃-α Sol-Gel para Aplicações Biomédicas”, Dissertação de Mestrado, UDESC, Joinville, P. 109, 2009.
- (9) EVIS, Z., DOREMUS, R.H. A study of phase stability and mechanical properties of hydroxylapatite–nanosize α-alumina composites. Materials Science and Engineering C, v. 27, p. 421–425, 2007.
- (10) CORRÊA, P. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos HA/Al₂O₃-α Sol-Gel Para Aplicações na Reconstrução óssea. Dissertação de Mestrado, UDESC - Joinville, p. 134, 2013.

- (11) KUNDU, B.; SOUNDRAPANDIAN, C.; SEN, P.S. Development of porous HAp and β -TCP scaffolds by starch consolidation with foaming method and drug-chitosan bilayered scaffold based drug delivery system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2(11), p. 2955-2969, 2010.

SYSTEMIC STUDY THE PREPARATION OF GRANULES BIOMATERIALS CALCIUM PHOSPHATES PRODUCED FROM FOSSILIZED CALCAREOUS SHELLS

ABSTRACT

The interest in bioceramics of calcium phosphates obtained from natural raw materials are presented as a promising synthesis of powders and granules biomaterials. These biomaterials are rebuilding bone, covered by traumatology, orthopedics and dentistry. The output in the form of granules is potential alternative, have interconnected microporosity showing encouraging results when applied in vivo. This evaluates the behavior of biomaterials, related to granulation method of post biomaterials. We used for this study Ca/P molar ratio 1.67 produced for wet method. The granulation was performed with the powder embedding four times in distilled water, were sintered (1100°C/2h). Characterized as the microstructure with Scanning Microscopy with Field Effect (FEG), identification of crystalline phases, X-ray Diffraction (XRD) spectroscopy and Fourier Transform Infrared (FT-IR). Particle size distribution was used Laser Diffraction. Results showed that the method for the production of granules did not lead modification of the structure of the biomaterial.

Keywords: Calcareous Shells, Calcium Phosphate, Sintering, Granules, Characterization