

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA-ALUMINA CONFECCIONADOS PELO MÉTODO DA ESPONJA POLIMÉRICA

M. S. Abreu⁽¹⁾, A. G. S. Galdino⁽¹⁾

(1) IFES Câmpus São Mateus

Rodovia BR 101 Norte – km 58 – Bairro Litorâneo – 29.932-540 – São Mateus – ES

RESUMO

O aumento do número de cirurgias de substituição e reparação óssea propiciou o estudo e a disseminação do uso de biomateriais, devido à sua biocompatibilidade e custo inferior ao de outros materiais utilizados como implantes. A hidroxiapatita é um biomaterial eficaz para utilização em engenharia tecidual, por ela fazer parte da matriz óssea. Porém, sua baixa resistência mecânica torna necessária a adição de outros materiais, objetivando aumentar tal propriedade. A alumina é um material bioinerte que tem sido bastante utilizado como reforço mecânico para a hidroxiapatita. Este trabalho buscou desenvolver, pelo método da esponja polimérica, arcabouços cerâmicos de hidroxiapatita-alumina nas proporções em massa 60%-40% e 70%-30% respectivamente. Os corpos-de-prova foram calcinados a 550°C e sinterizados às temperaturas de 1250°C, 1300°C e 1350°C para avaliar características microestruturais dos mesmos. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, o que indica a realização de ensaios de caracterização físico-mecânica.

Palavras-chave: Biocerâmicas, hidroxiapatita, alumina, método da esponja polimérica.

INTRODUÇÃO

O aumento dos problemas de estrutura óssea, provenientes de processos inflamatórios, acidentes ou doenças inerentes ao envelhecimento humano, despertou, nos últimos anos, a preocupação dos pesquisadores em investigar materiais substitutos de elevada pureza química e que não produzam reações adversas nos tecidos vivos, tornando necessário o desenvolvimento de suplentes

funcionais para o tecido danificado a partir da engenharia tecidual, que aplica os princípios da biologia e da engenharia ^(1,2,3,4). Os biomateriais utilizados na engenharia óssea devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com o organismo vivo hospedeiro, provocando a reação adequada do mesmo. Dentre os biomateriais utilizados, sobretudo as biocerâmicas à base de fosfato de cálcio, é crescente a aplicação da hidroxiapatita para modificação e restauração de defeitos ósseos ^(2,3,4).

Além da biocompatibilidade, o biomaterial utilizado na engenharia tecidual óssea deve apresentar propriedade osteoindutiva ou osteocondutiva e permitir o crescimento ósseo, sendo gradualmente substituído por um novo tecido. Neste contexto, a hidroxiapatita se destaca por ser um material biocompatível, não carcinogênico, não alergênico, seguro e clinicamente admissível na reconstrução de defeitos ósseos ^(3,4,5).

Porém, a fragilidade e a baixa resistência às tensões mecânicas da hidroxiapatita, tem limitado seu uso em intervenções ortopédicas^(6,7). A fim de incorporar propriedades mecânicas à hidroxiapatita, sem afetar sua biocompatibilidade, tem-se estudado a formação de compósitos de hidroxiapatita agregada à alumina (Al_2O_3), que se trata de um material bioinerte e com alta resistência às tensões mecânicas ⁽⁸⁾.

Por se tratar de um material bioativo, a hidroxiapatita é gradualmente substituída pelo osso ⁽⁹⁾, enquanto a alumina, por ser bioinerte, não causa nenhum tipo de imunorreação no paciente e não afeta a biocompatibilidade da hidroxiapatita ⁽⁸⁾.

Este trabalho busca desenvolver composições de compósitos de hidroxiapatita-alumina nas proporções em massa 50% HA – 50% Al_2O_3 , 60% HA – 40% Al_2O_3 e 70% HA – 30% Al_2O_3 , e caracterizar sua microestrutura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Utilizou-se neste trabalho hidroxiapatita (HA) gentilmente cedida pela empresa Inside Materiais Avançados Ltda., que está localizada em Belo Horizonte, MG. Objetivando identificar os percentuais de elementos químicos presentes na mesma, foram realizados ensaios de fluorescência de raios X (FRX). O ensaio de FRX foi

realizado em um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku RIX 3100, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp. Os resultados do ensaio de FRX estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados de fluorescência de raios-x da hidroxiapatita, como recebida.

Componente	Quantidade em massa (%)
O	45,428
Ca	37,168
P	17,018
Mg	0,131
Sr	0,083
Si	0,051
Al	0,045
Fe	0,022
S	0,019
Na	0,017
K	0,013
Ni	0,005

A alumina (APC-G) foi cedida pela empresa Alcoa Ltda., localizada em Poços de Caldas, MG. A análise química foi realizada pelo fornecedor, e encontra-se indicada na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Resultados da análise química da alumina APC-G, como recebida.

Componente	Quantidade em massa (%)
Al ₂ O ₃	99,600
SiO ₂	0,029
Fe ₂ O ₃	0,029
Na ₂ O – total	0,120

A esponja polimérica utilizada foi uma esponja comercial de poliuretano com densidade 28. A escolha da esponja baseou-se no tamanho que os poros deveriam

ficar após sofrer a retração linear no processo de sinterização. A estrutura dos poros da esponja utilizada está ilustrada na Figura 1.

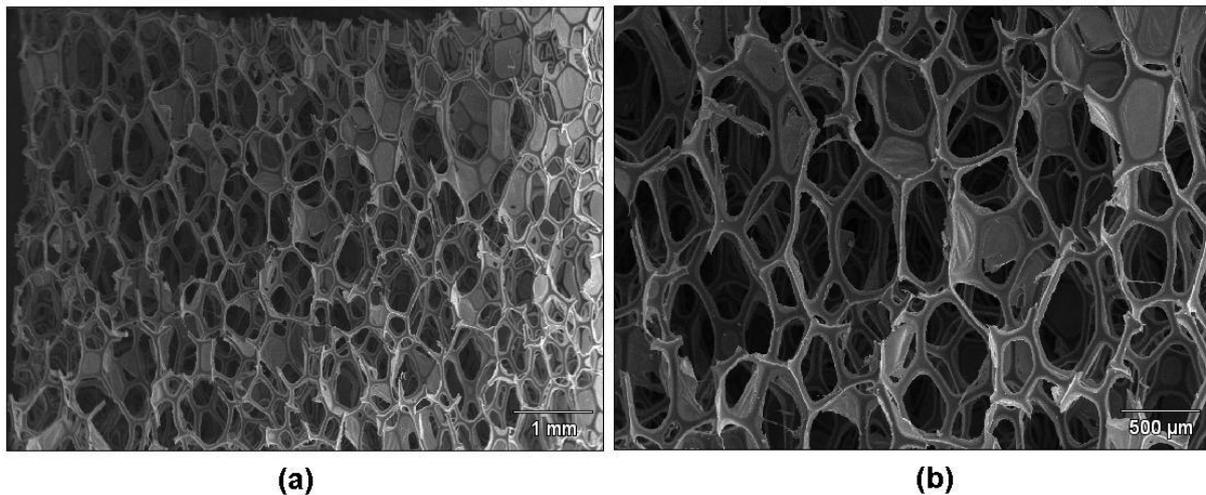


Figura 1 – Distribuição e forma dos poros para a esponja comercial de poliuretano. A parte (a) ilustra uma visão geral da esponja, enquanto que a parte (b) ilustra a geometria e interconectividade dos poros.

Foram utilizados bicarbonato de sódio da Sigma-Aldrich Lot# 011M01471, álcool etílico P.A – ACS da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Lote 43140 e água destilada. O bicarbonato de sódio foi utilizado na formação do compósito por ser um agente ligante e defloculante. Esses materiais pertencem ao Laboratório de Materiais do IFES Câmpus São Mateus. O bicarbonato de sódio foi gentilmente cedido pelo Instituto Nacional em Ciências e Tecnologia em Fabricação (INCT-Biofabris).

Métodos

Para a confecção dos corpos de prova, utilizou-se o método da esponja polimérica⁽¹⁰⁾. Inicialmente, a hidroxiapatita e a alumina foram misturadas em três proporções mássicas diferentes, a saber: 50% HA – 50% Al₂O₃ (A1), 60% HA – 40% Al₂O₃ (A2) e 70% HA – 30% Al₂O₃ (A3). Após essa mistura, adicionou-se o bicarbonato de sódio, uma vez que esse atua como agente ligante e floculante. Para a formação da barbotina, utilizou-se uma solução composta por 40% de álcool e a 60% de água em volume. Essa solução foi colocada em um Becker, e em seguida adicionou-se a massa cerâmica composta por HA-Al₂O₃ e bicarbonato de sódio.

Após agitação, a barbotina foi formada. Foram preparados corpos de prova de poliuretano com dimensões de 10 mm de diâmetro por 10 mm de altura, que foram submergidos na barbotina e secaram na temperatura ambiente. Foram confeccionados cinco corpos de prova por composição para avaliação em três diferentes temperaturas. Estes foram aquecidos a 550°C a 0,5°C/min para a retirada da esponja polimérica, mantidos por uma hora nessa temperatura e, em seguida, sinterizados a 1250°C, 1300°C e 1350°C a 10°C/min, mantidos nessas temperaturas por duas horas contínuas. Para a volatilização da esponja polimérica foi utilizado um forno EDG FA-IV e para a sinterização dos corpos de prova utilizou-se um forno Lindberg Blue M Thermo Scientific, ambos pertencentes ao Labiomec/DEMA/FEM/UNICAMP. O resfriamento até a temperatura ambiente aconteceu dentro do forno. As amostras foram submetidas a ensaios de caracterização microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Por MEV observou-se a morfologia dos poros e grau de sinterização das amostras. Por DRX observou-se as fases cristalinas presentes nos compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a sinterização às temperaturas de 1250°C, 1300°C e 1350°C, os corpos de prova da amostra A1 não mantiveram a integridade física, e com isso não foram considerados nos resultados apresentados. Isso se deve ao fato da alumina não sinterizar bem nas temperaturas utilizadas para esse experimento. Com isso, não houve densificação adequada para os corpos porosos, levando à falência dos arcabouços.

Os corpos de prova das amostras A2 e A3 mantiveram a integridade física após a sinterização às temperaturas de 1250°C, 1300°C e 1350°C, permitindo a realização das análises microestruturais através de MEV e de DRX.

Os resultados das microscopias eletrônicas de varredura realizadas nos corpos de prova confeccionados pelo método da esponja polimérica para as amostras A2 e A3 sinterizadas a 1250°C, 1300°C e 1350°C estão ilustrados nas Figuras 1 a 4.

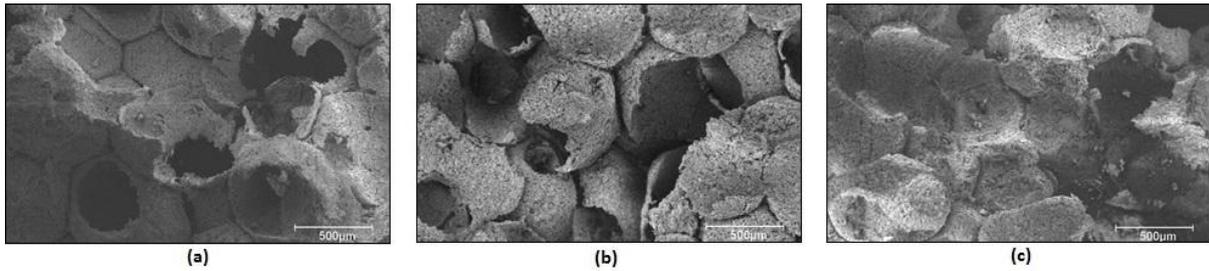


Figura 1 – Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra A2 sinterizada a: (a) 1250°C, (b) 1300°C e (c) 1350°C (40x).

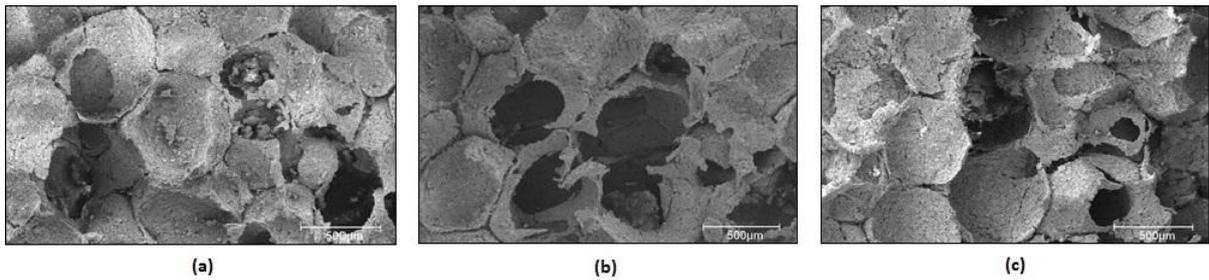


Figura 2 – Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra A3 sinterizada a: (a) 1250°C, (b) 1300°C e (c) 1350°C (40x).

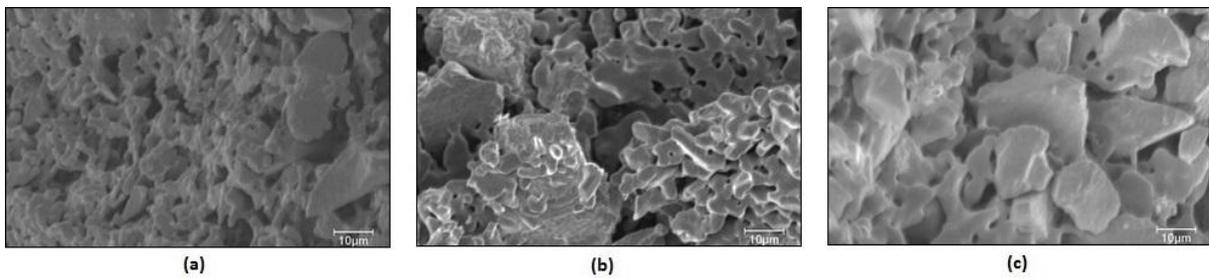


Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra A2 sinterizada a: (a) 1250°C, (b) 1300°C e (c) 1350°C (1000x).

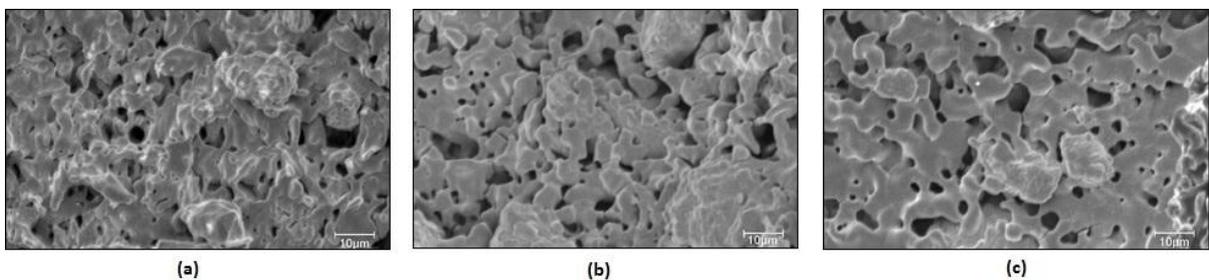


Figura 4 – Micrografias eletrônicas de varredura da Amostra A3 sinterizada a: (a) 1250°C, (b) 1300°C e (c) 1350°C (1000x).

As Figuras 1 e 2 ilustram as estruturas porosas obtidas pelo método da esponja polimérica para as amostras A2 e A3 sinterizadas nas temperaturas de trabalho do artigo. Como se pode observar, o corpo cerâmico reproduziu bem a estrutura física da esponja polimérica, que foi volatilizada a 550°C. As Figuras 3 e 4 ilustram o aspecto das partículas após sinterização, onde pode-se observar que, a 1250°C, o corpo cerâmico não está bem sinterizado, pois há presença de partículas pequenas e não houve formação de placas e agregados; a 1300°C e 1350°C, há indícios de uma melhor sinterização, com aumento no tamanho do grão e maior formação placas e agregados, com menos presença de partículas pequenas.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 5 e 6 foram obtidos a partir das amostras A2 e A3 preparadas pelo método da esponja polimérica após sinterização a 1250°C, 1300°C e 1350°C. O ensaio foi realizado com as amostras na forma de pó.

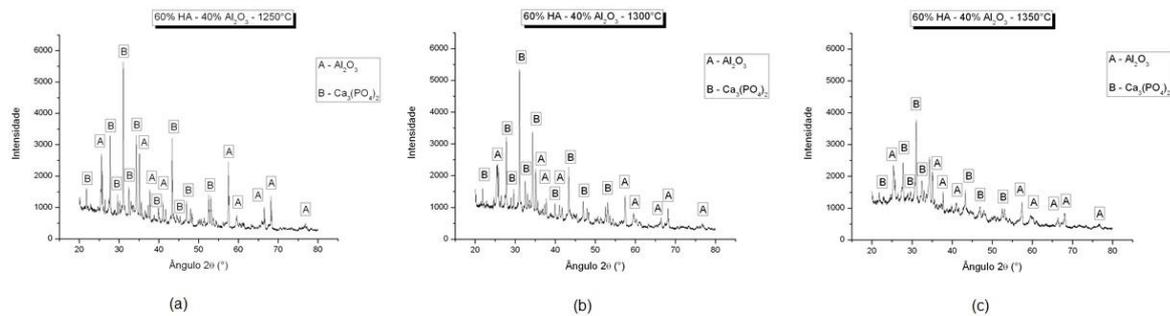


Figura 5 – Difratograma de raios X da Amostra A2 sinterizada a: (a) 1250°C; (b) 1300°C; (c) 1350°C.

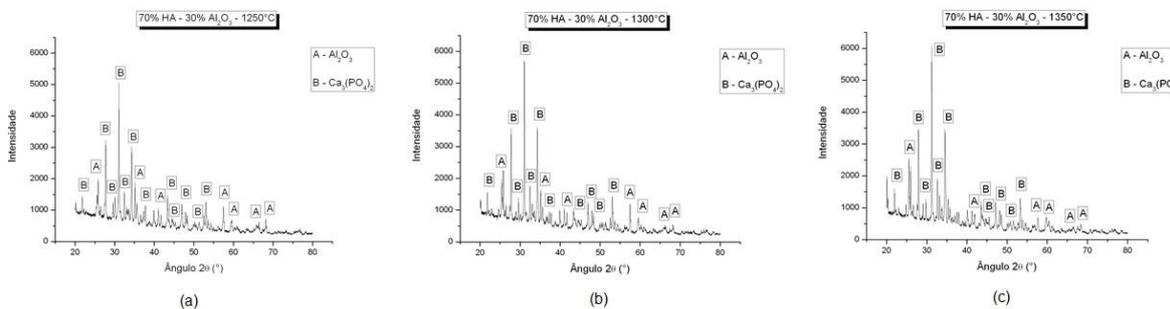


Figura 6 – Difratograma de raios X da Amostra A3 sinterizada a: (a) 1250°C; (b) 1300°C; (c) 1350°C.

Os difratogramas das amostras A2 e A3, apresentados nas Figura 5 e 6, permitiram observar que houve transformação de fases, onde a hidroxiapatita, após a sinterização dos corpos de prova, apresentou-se na forma alotrópica fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e que não houve resíduos da esponja polimérica nas duas composições após sinterização em três temperaturas diferentes.

Também é possível perceber a presença dos picos principais da alumina e do fosfato de cálcio, com leves alterações nas intensidades dos mesmos, o que indica modificação nos parâmetros de rede cristalina. Esses valores de intensidade dos picos estão de acordo com a literatura.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises microestruturais permitiram concluir que a melhor condição para aplicações de crescimento ósseo foi a da Amostra A3 sinterizada à 1350°C, por ter apresentado melhor sinterização, além da manutenção do formato estrutural da esponja polimérica após sinterização, embora as outras condições também possam ser utilizadas, baseadas no critério de tamanho de poros. Porém, ainda é necessária a realização de caracterização físico-mecânica dessas composições, a fim de estabelecer melhoria nas propriedades do compósito quando comparadas com as da hidroxiapatita.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao INCT-Biofabris, pela doação dos reagentes químicos, à Alcoa S/A, pela alumina APC-G, à Inside Ltda., pela hidroxiapatita, ao Labiomec/DEMA/FEM/UNICAMP, pela utilização dos equipamentos, ao CEFET-MG e IFES Câmpus Vitória pela utilização do microscópio eletrônico de varredura e difratômetro de raios X, respectivamente, para análise microestrutural.

REFERÊNCIAS

[1] KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R., ALVES, O. L. Biocerâmicas tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. Revista Química Nova. 2000, vol.23, n.4, pp. 518-522.

- [2] COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G. Lima; LIMA, L. H. M. A; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, p.29-38, 2009.
- [3] ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S., Biomateriais: fundamentos e aplicações, Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
- [4] RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E., Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine, San Diego: Academic Press, 1996.
- [5] JUANG, H.Y.; HON, M.H. Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites. Materials: Science and Engineering, c2, p77-81, 1994.
- [6] LIU, D. M., Porous Hydroxyapatite bioceramics, Key Engineering Materials Vol 115 (1996), pp. 209-232.
- [7] RODRIGUES, L.R., MOTISUKE, M., ZAVAGLIA, C.A.C. Ensaio Mecânico de compósitos HA/Titânia nanoestruturadas. In. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, Bahia, 16 a 20 de novembro de 2008
- [8] LANGER R, VACANTI, J. P., Tissue engineering. Science, v.260, n.5110, p.920-926, 1993.
- [9] OONISHI, H. Orthopaedic applications of hydroxyapatite, Biomaterials, v. 12, p. 171 – 178, 1991.
- [10] SAGGIO-WOYANSKY, J., SCOTT, C. E., Processing of Porous Ceramics, American Ceramic Society Bulletin **71**, 1674 – 1682, 1992.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE-ALUMINA MADE BY THE POLYMERIC SPONGE METHOD

ABSTRACT

There was an increase of surgery number for bone exchanging and repairing and that allowed researches and use of biomaterials due to their biocompatibility and low cost when compared to other materials used as implants. Hydroxyapatite is one of the most used material for tissue engineering because it is part of the bone matrix. However, hydroxyapatite has low mechanical strength and it is necessary to mix it

with other materials to improve that property. Alumina is a bio inert material and one of the used materials mixed with hydroxyapatite to improve its mechanical strength. This research aimed to develop hydroxyapatite-alumina ceramic scaffolds by the polymeric sponge method. Samples were made using a polyurethane sponge with compositions of 70%-30% wt., 60%-40% wt. and 50%-50% wt. of hydroxyapatite-alumina, calcined at 550°C for burning the polymeric sponge and sintered at 1250°C, 1300°C and 1350°C. Results are in accordance to literature, and it is recommended to do physical-mechanical essays to determine their mechanical strength.

Key-words: Bioceramics, hydroxyapatite, alumina, polymeric sponge method.