

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCERÂMICAS NANOMÉTRICAS¹

*Renata Lima Gonçalves²
Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira³
José Sílvio Veras Albuquerque⁴*

Resumo

Diversos tipos de biomateriais, especialmente as biocerâmicas de fosfatos de cálcio, continuam sendo pesquisados e cada vez mais são utilizadas em procedimentos para a reconstrução e recomposição tecidual óssea. Este trabalho apresenta o estudo da fase presente nas apatitas precipitadas na forma de nanopartículas em valor de pH = 8 e sinterizadas nas temperaturas de 900°C e 1100°C. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A fase predominante foi o β -fosfato tricálcio que é um material bioativo.

Palavras-chave: Biocerâmicas; Apatitas; Nanopartículas; Fosfato tricálcio.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMETRIC BIOCERAMICS

Abstract

Several biomaterial types, especially the calcium phosphate bioceramics, are being researched and increasingly used in procedures for the reconstruction and recombination of bony tissue. This work presents the study of a phase that appears in the precipitate of apatite. This occurs with nanoparticles formed in pH 8 and sinterized in the temperatures of 900°C and 1100°C. The powders obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The predominant phase was the tricalcium β -phosphate that is a bioactive material.

Key words: Bioceramics; Apatites; Nanoparticles; Tricalcium phosphate.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Laboratório de Biomateriais, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC – Fortaleza.*

³ *Professor Adjunto, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC – Fortaleza.*

⁴ *Doutorando, Depto. de Engenharia e Ciência de Materiais, UFC – Fortaleza. albuquerque@metalmat.ufc.br*

1 INTRODUÇÃO

Os avanços alcançados pela engenharia biomédica não são devidos somente a novos equipamentos, mas também ao desenvolvimento de novos biomateriais. A manutenção e a reconstituição de muitas funções corpóreas através da reposição de órgãos ou tecidos não poderia ser imaginada sem a aplicação dos biomateriais.

Diversos tipos de biomateriais, especialmente as biocerâmicas de fosfatos de cálcio, continuam sendo pesquisados e cada vez mais são utilizadas em procedimentos para a reconstrução e recomposição tecidual óssea. A descoberta por cientistas de que a fase mineral dos ossos e dentes consistia de sais de fosfato de cálcio motivou pesquisas sobre o uso desses sais obtidos em laboratório como materiais úteis na consolidação de fraturas ósseas. Entretanto, somente quando foram desenvolvidas as técnicas de conformação de materiais cerâmicos, ao redor de 1960, é que a utilização dos fosfatos de cálcio como biomateriais foi consolidada. A semelhança química com a fase mineral dos ossos e dentes, a excelente biocompatibilidade com o meio fisiológico e as fortes ligações com o tecido ósseo são fatores que têm estimulado a aplicação dos fosfatos de cálcio sintéticos como biomateriais. Essas biocerâmicas não induzem qualquer reação imunológica ou tóxica indesejável. Não apresentam riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas nem de degradação protéica, em razão de suas características e por apresentarem alta pureza em decorrência de seu processo de obtenção com rígido e sistemático controle de acordo com os padrões exigíveis.

O termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar apatita sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais.⁽¹⁾ O material bioativo permite uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material.⁽²⁾ Neste caso, o tecido é capaz de interagir intimamente com o material depositando-se diretamente sobre a superfície do mesmo sem a intervenção da camada de tecido fibroso. A natureza dessa ligação osso-implante, no caso destes materiais parece ser do tipo químico, sendo que nessa ligação o papel fundamental parece ser feito pelos componentes orgânicos e minerais presentes no fluido do corpo humano. Os testes de bioatividade são realizados através da imersão do biomaterial em uma solução com concentração iônica semelhante ao do plasma humano a 37°C, denominada: líquido corporal simulado (SBF).⁽³⁾

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) com razão molar Ca/P igual a 1,67 é sem dúvida, a mais estudada e a mais utilizada para as finalidades clínicas por ser o principal componente na fase mineral dos ossos.^(4,5) Em consequência disto, ela possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, segundo que até o momento não são igualadas por nenhum outro material.⁽⁶⁾ Estudos efetuados por longos períodos de tempo têm mostrado que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente após quatro ou cinco anos de implante.⁽⁷⁾

A reabsorção é uma característica desejada em alguns tipos de implantes, onde deve haver degradação com a reposição do osso em formação. Dentre os materiais que apresentam velocidade de reabsorção apreciável, um dos mais estudados é o fosfato tricálcio,^(8,9) com razão Ca/P igual a 1,5. Este material é biodegradável e biocompatível, sendo parcialmente reabsorvido entre 6 e 15 semanas após o implante, dependendo da porosidade.⁽¹⁰⁾ Geralmente vários tipos de fosfatos de cálcio, tendo diferentes razões de Ca/P variando de 0,5 a 2,0 podem

ser sinterizados misturando-se soluções com íons cálcio e fosfato sob condições ácidas ou alcalinas. Fosfatos de cálcio com razão Ca/P maiores são precipitados em soluções alcalinas e aqueles com razões Ca/P menores são precipitados em soluções ácidas.

O objetivo desse trabalho é a produção de biocerâmicas nanométricas. O material base utilizado foi fosfato de cálcio obtido por precipitação em solução aquosa. O pó assim obtido é constituído por nanopartículas de apatita, se assemelhando à apatita biológica constituinte do tecido ósseo humano.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram obtidas nanopartículas por precipitação a partir de soluções 0,5M Ca(OH)_2 , 0,3M H_3PO_4 e 1M $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{HOH}$ que foram preparadas separadamente e deixadas sob agitação. O valor do pH da solução foi ajustado para obtenção de pós em pH 8 pela adição de NH_4OH . Os precipitados foram filtrados em papel de filtro em sistema de vácuo adicionando-se abundantemente água deionizada para a retirada do NH_4OH . Os pós foram secos em estufa a 80°C por 24 horas e, em seguida, desagregados em um almofariz de ágata. Amostras em verde sob a forma de discos com 16mm de diâmetro foram produzidas por prensagem uniaxial. Os discos foram sinterizados em temperaturas entre 900°C e 1.100°C durante 1 hora, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras não sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios infra-vermelhos por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para análise em microscopia eletrônica de transmissão, os pós foram dispersos em álcool e uma gota foi posicionada sobre grades de cobre com filme de carbono. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2000 FX. As análises em difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert X-ray Diffraction System operando com tubo de cobre θ - 2θ com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542\text{nm}$) em 40kV e 40mA. Os espectros de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Nicolet 800 associado a uma célula MTech PAS. Os espectros foram obtidos a 4cm^{-1} com resolução de uma média de 128 varreduras. A câmara de amostra da célula PAS foi evacuada com gás hélio e seca empregando-se percloroeto de magnésio como agente desumidificante.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pós Não Sinterizados

Foram obtidos difratogramas das amostras precipitadas a partir da solução rica em cálcio e fósforo, em pH 8 ajustado através da adição de hidróxido de amônio.

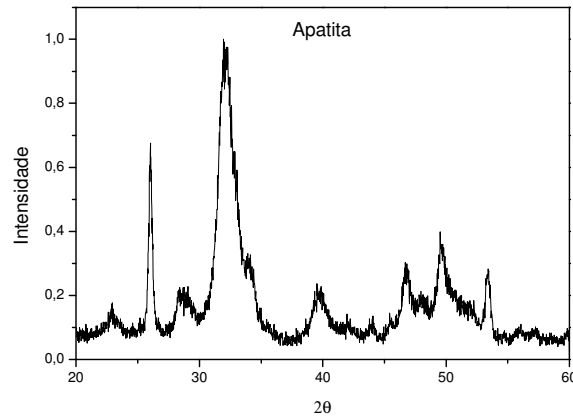


Figura 1. Difratoograma de raios-X para o pó precipitado em pH 8 (não sinterizado).

A análise em difração de raios-X revelou um padrão de difração correspondente a hidroxiapatita pouco cristalina, por apresentar picos poucos definidos e bandas muito largas. Os aspectos pouco cristalinos do padrão de difração da Figura 1 podem também ser atribuído ao fato do pó ser constituído por nanopartículas.

3.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de pós não sinterizados

O pó precipitado em pH 8 foi analisado em microscopia eletrônica de transmissão como indicado na Figura 2.

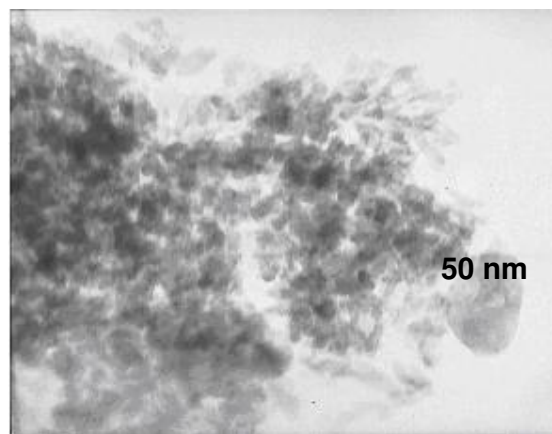


Figura 2. Análise em microscopia eletrônica de transmissão em pó precipitado em pH 8.

Foram identificadas partículas nanométricas aciculares e poucas partículas isoladas com morfologia ovóide, sendo o pó predominantemente constituído de nanopartículas aciculares. Os resultados de MET concordam com a análise em DRX, que apresenta um espectro com um alto ruído de fundo, o que indica pouca cristalinidade e/ou presença de nanopartículas.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (ftir) de pós não sinterizados

A análise em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é complementar à análise de difração de raios-X. No presente trabalho, os resultados de FTIR indicaram a evidência da presença de grupos carbonato nas amostras precipitadas em pH 8, ao passo que os picos de hidroxila (OH⁻)

apresentaram baixa intensidade, como indicado na Figura 3. Esse fato concorda com os resultados de difração de raios-X que indica que as amostras sinterizadas em temperaturas de 900°C e 1.100°C a partir de pós precipitados em pH 8 apresentaram a presença da fase β -TCP que é um fosfato de cálcio livre de hidroxila (OH^-).

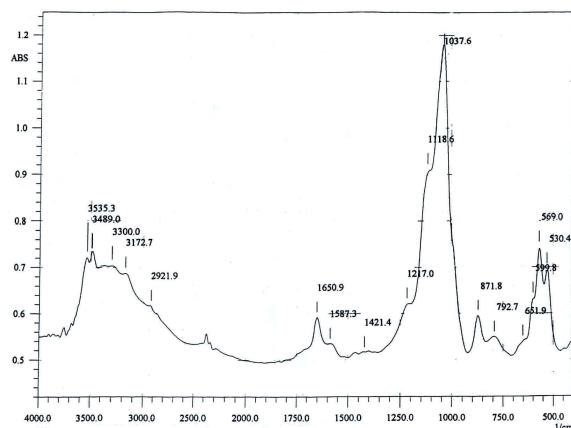


Figura 3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de pós precipitados em pH 8 (não sinterizados).

3.2. Pós Sinterizados

Utilizando-se da técnica de difração de raios-X, foram obtidos difratogramas de raios-X dos pós precipitados em pH 8 ajustados com hidróxido de amônio para confirmar a presença das fases características deste material e sinterizadas em 900°C e 1.100°C.

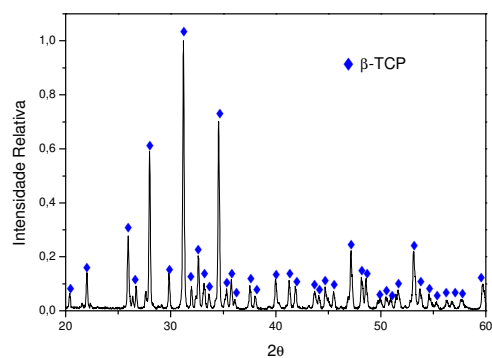


Figura 4. Difratograma de raios-X para o pó precipitado em pH 8 e sinterizado a 900°C.

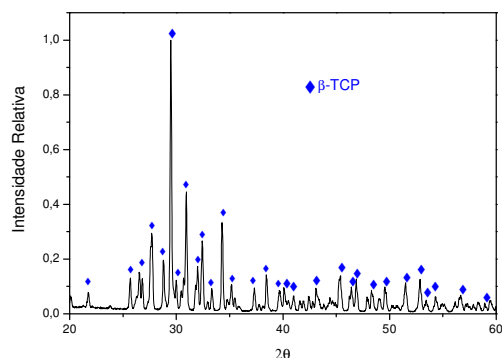
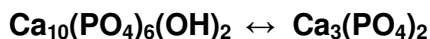


Figura 5. Difratograma de raios-X para o pó precipitado em pH 8 e sinterizado a 1.100°C.

De acordo com os difratogramas apresentados, que são bastante complexos devido ao grande número de reflexões possíveis, observa-se que após sinterização a 900°C e 1.100°C os pós precipitados em pH 8 se decompõem em beta-fosfato tricálcio (β -TCP), como ilustrado nas Figuras 4 e 5. A presença desta fase pode ser explicada pela equação de equilíbrio:



A decomposição dos pós precipitados em valores mais baixos de pH indica que as apatitas assim produzidas não são hidroxiapatitas estequiométricas. De fato, a literatura indica que hidroxiapatitas cálcio-deficientes e com substituições por grupos carbonato apresentam menor estabilidade.⁽¹¹⁻¹³⁾

4 CONCLUSÃO

As amostras preparadas com pós precipitados em pH 8 e sinterizados a 900°C e 1.100°C durante 1 hora consistem em uma biocerâmica composta pela fase β -TCP.

A metodologia nessa pesquisa apresenta um protocolo de produção de apatitas nanométricas que são um material de base para a produção de biocerâmicas. O processo descrito nesse trabalho é simples e figura como uma alternativa promissora à produção de materiais utilizados na formulação de cimentos de fosfato de cálcio como material para preenchimento de defeitos ósseos, pois as fases mais solúveis permitem que o osso neo-formado gradativamente substitua o implante à medida que este se degrada.

REFERÊNCIAS

- 1 ALBUQUERQUE, J. S. V., "Produção de Cerâmicas Bioativas Porosas de Apatitas Nanométricas para Aplicações Biomédicas", Tese para obtenção de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, 2004, Universidade Federal do Ceará – UFC.
- 2 KOKUBO, T.; ITO, S.; HUANH, Z. T.; HAYASHI, T.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T., J. Biomed. Mater. Res., 1990; 24: 331-334.
- 3 PRADO DA SILVA, M. H.; LEMOS, A. F.; GIBSON, I. R.; FERREIRA, J. M. F. And SANTOS, J. D., 2002, "Porous Glass Reinforced Hydroxyapatite Material Produced With Different Organic Additives", Journal Of Non-Crystalline Solids, 304, pp. 286-292.
- 4 AOKI, H. Science and Medical Applications of Hydroxyapatite. In: Takayama Press System Center Co., Inc.
- 5 VAN BLITTERSWIJK, C. A.; GOROTE, J. J.; Biomaterials 1985, 6, 246.
- 6 LAYMAN, D. L.; ANDOIN, R. C.; J. Biomed. Mater. Res. 1998, 40, 282.
- 7 Y. L. LIU, J. SCHOENARS; K. de GROOT, J. R. WIJN; E. SCHEPERS, 2000, "Bone Healing In Porous Implants; A Histologia And Histomericl Comparativc Study On Sheep", Journal Of Materials: Materials In Medicine, 11, pp. 711-717.
- 8 MCGREGOR, W.J., 1998, adaptação de AOKI, H., 1991, Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, Pub. Japanese Association of Apatite Science.
- 9 EGGLI, P. S.; MÜLLER, W.; Clin. Orthop. Rel. Res. 1988, 232, 127.
- 10 GAO, T. J.; TUOMINEN, T. K.; LINDHOLM, T. S.; KOMMONEN, B. E LINDHOLM, T. C.; Biomaterials 1997, 18, 219.
- 11 R. Z. LEGEROS and J. P. LEGEROS, 1996B, Bioceramics 9, pp. 161 – 164.

- 12 HING, K. A.; merry, J.C.; GIBSON, I. R.; DI-SILVIO, L. and BONFIELD, W., 1999, Bioceramics, vol. 12, pp. 195-198.
- 13 OZAKAKI M.; MATSUMOTO, T.; TAKI, T.; TAIRA, M.; TAKAHASHI, J. and LEGEROS, R. Z., 1999, Vol. 12, pp. 337-340.