

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HIDROXIAPATITA-SÍLICA BIOMINERALIZADA

Suzana Barreto Noronha Ribeiro¹
Valdir Florêncio da Veiga Junior²
Vitor Hugo Gomes de Vasconcellos³
Jheison Lopes dos Santos⁴
Marcelo Henrique Prado da Silva⁵

Resumo

Os fosfatos de cálcio cerâmicos são atualmente uma alternativa potencial para regeneração, reconstituição e reintegração óssea. Esse trabalho propôs a adição da sílica de duas fontes diferentes, uma advinda da esponja de água doce da espécie *Metaniareticulata*, coletada da região amazônica, e sílica comercialmente pura. Ambas as sílicas foram caracterizadas e adicionadas aos pós de hidroxiapatita, e prensadas para produzir pastilhas. As pastilhas foram sinterizadas e caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). A porosidade e densidade foram caracterizadas através do método de Arquimedes.

Palavras-chave: Caracterização; Hidroxiapatita, Sílica; Esponja de água doce.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE BIOMINERALIZED SILICA

Abstract

Ceramic calcium phosphates are currently a potential alternative for bone regeneration, reconstitution and reintegration. This work proposed the addition of silica from two different sources, one derived from freshwater sponge from the specie *Metania reticulata*, collected from the Amazon region, and commercially pure silica. Both silicas were characterized and added to hydroxyapatite powders, and pressed to produce pellets. The pellets were sintered and characterized by SEM, EDX. Porosity and density were assessed by the Archimedes method.

Keywords: Characterization; Hydroxyapatite; Silica; Freshwater Sponge.

¹ Engenheira de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² D. Sc. em Química, Programa de Pós Graduação em Química, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

³ Graduando em Odontologia, Universidade Unigranrio, Rua Professor José de Souza Herdy, 1160 - Jardim Vinte e Cinco de Agosto, Duque de Caxias, RJ, Brasil.

⁴ Física, Doutor, Pesquisador Pós-Doutoral, Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ D. Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, IME - Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais são compostos, naturais ou sintéticos capazes de substituir parcial ou completamente órgãos ou funções do corpo humano. As pesquisas em materiais à base de fosfatos de cálcio vêm se destacando por apresentarem resultados promissores no reparo de defeitos ósseos. Dessa forma, os biomateriais cerâmicos, ou biocerâmicas, encontram aplicações em tratamentos traumatológicos na regeneração, cicatrização e reconstituição óssea. A sua biocompatibilidade é um resultado direto da composição química.

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é a biocerâmica mais utilizada como enxerto ósseo sintético. A hidroxiapatita é bioativa, ou seja, é capaz de se ligar quimicamente ao osso. Adicionalmente, substituições iônicas alteram sua taxa de bio-reabsorção em meio biológico. A síntese de hidroxiapatitas com substituições é um assunto muito estudado, uma vez que o osso humano é um material compósito à base de colágeno e nanopartículas de hidroxiapatita com substituições de íons como Zn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ [1,2]. Biovidros adicionados à hidroxiapatita durante o processo de sinterização dão origem às hidroxiapatitas reforçadas com vidro. Se esses biovidros forem silicáticos, o silício ou o grupo silicato podem entrar na estrutura da hidroxiapatita [3,4].

O dióxido de silício ou sílica, tem fórmula SiO_2 e possui 17 politipos cristalinos distintos. Este composto na sua forma amorfa vem sendo utilizado em aplicações médicas e odontológicas, pois a presença da sílica na composição de um biomaterial contribui com a bioatividade. Isso está diretamente relacionado a facilidade de o material formar pontes de OH^- na presença da sílica em meios biológicos [5].

A utilização da sílica de fontes diferentes das utilizadas usualmente vem da necessidade de obter fontes renováveis, onde a utilização não vai levar à escassez do material. A esponja de água doce, pode se reproduzir rapidamente em contato com redes pluviais, constituindo uma fonte de sílica inesgotável, onde, se houver necessidade de produção em grande escala, o produtor poderá ter sua própria produção de sílica.

O objetivo desse trabalho concentrou-se na síntese e caracterização de pastilhas de HA e sílica provinda de diferentes fontes: sílica comercialmente pura (CPSiO_2) e sílica proveniente da esponja de água doce da espécie *Metaniareticulata* (MRSiO_2). Estas pastilhas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), densificação e porosidade aparente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração das pastilhas, foi-se obtido primeiramente o pó da hidroxiapatita a partir de três soluções, a primeira composta por 0,5M de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com pureza de 96%, a segunda de 1M de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) com pureza de 85% e a terceira de 0,3M de ácido fosfórico (H_2PO_4) com pureza de

85%, todas em água deionizada e preparadas sob agitação magnética, a uma rotação aproximada de 260rpm. As soluções foram deixadas sob agitação durante meia hora; a seguir, a segunda solução de ácido láctico foi adicionada à suspensão de hidróxido de cálcio, permanecendo a mistura sob agitação durante 1 hora. A solução de ácido fosfórico foi lentamente adicionada à mistura descrita anteriormente, por gotejamento, a uma taxa de 8ml por minuto, sob agitação.

A precipitação da HA a partir da solução precursora foi alcançada através da adição de 1M de hidróxido de sódio (NaOH) com pureza na ordem de 99%, através do aumento do pH da solução para até o valor de pH = 12. A solução resultante foi deixada por 24 horas para envelhecimento dos precipitados. Após essa etapa, iniciou-se o processo de filtração, sob um sistema de vácuo. A filtração e resuspensão dos precipitados foi realizada adicionando-se água deionizada em abundância, para retirada da base forte (NaOH), afim de se obter um valor de pH = 7,4. Após essa etapa, o material retido no filtro foi posto em estufa por 12 horas a 60°C e desagregação do pó foi realizada em almofariz e peneira, obtendo-se o pó de HA.

Foram prensadas 03 pastilhas de cada condição mostrada na Tabela 1. Para tal, os pós foram desagregados ou desagregados e misturados (no caso das amostras CPSiO₂ e MRSiO₂) em almofariz e prensadas em prensa hidráulica. Utilizou-se uma matriz de 12mm de diâmetro e carga de meia tonelada. As pastilhas assim produzidas foram sinterizadas em forno Jung a 1100°C durante 1h.

As concentrações das pastilhas de HA, HA-sílica comercialmente pura (CPSiO₂) e HA-sílica proveniente da esponja de água doce da espécie *Metaniareticulata* (MRSiO₂) estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Composição das pastilhas de HA e sílica.

Pastilhas	% em peso de MRSiO ₂	% em peso de CPSiO ₂	% em peso de (HA)
1	-	-	100%
2	-	4%	96%
3	4%	-	96%

As medidas de densificação e porosidade aparente das pastilhas cerâmicas sinterizadas foram obtidas pelo princípio de Arquimedes. Para os cálculos, foram utilizadas as equações A e B, respectivamente.

$$(A) DA = \frac{MuMs}{Mi \rho_{H_2O}} \quad (B) PA = \frac{MuMu_{-}}{MsMi} 100$$

Nas equações acima, DA (g/cm³) é a densidade aparente, PA (%) é a porosidade aparente em porcentagem, Ms é a massa seca (g), Mu é a massa da amostra após permanecer imersa em água durante 24 h, Mi é a massa da amostra imersa em água e ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida (g/cm³).

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (FEI Quanta FEG 250), voltagem de aceleração de 10 kV., enquanto a composição química qualitativa foi avaliada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), ambas realizadas no mesmo aparelho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados das medidas de densificação e porosidade aparente características das pastilhas sinterizadas a 1100 °C da HA, HA com sílica comercialmente pura e HA com sílica proveniente da esponja de água doce. Observou-se que as pastilhas contendo sílica apresentaram maior percentagem de porosidade aparente e conseqüentemente menor densificação. Observou-se, ainda, que a adição da sílica a partir da esponja de água doce conferiu maior densificação e menor porosidade, quando comparada às amostras contendo sílica comercialmente pura.

A maior porosidade presente nas amostras contendo sílica pode estar relacionada à temperatura de sinterização, uma vez que o ponto de fusão da sílica é de aproximadamente 1700 °C. A maior porosidade nas amostras contendo sílica a credenciam como materiais a serem utilizados como enxertos ósseos [5].

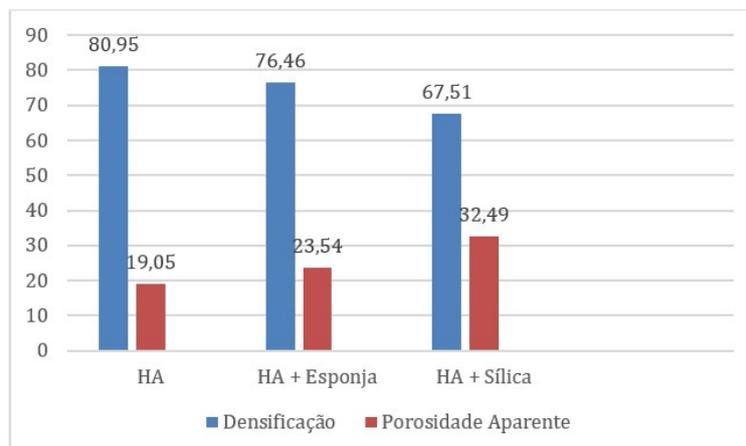


Figura 1: Densificação e porosidade aparente das amostras de HA, HA + Esponja e HA + Sílica.

Além da densificação e porosidade aparente, as micrografias obtidas em MEV (Figura 2), confirmaram o aumento da porosidade com a adição da sílica. Segundo Borum e Wilson (2003) e Hench (1998), a forte interação que a presença de grupos silanóis (Si-OH) possibilitam a formação de sítios de nucleação para a hidroxiapatita e a formação de uma estrutura porosa interconectada [6,7].

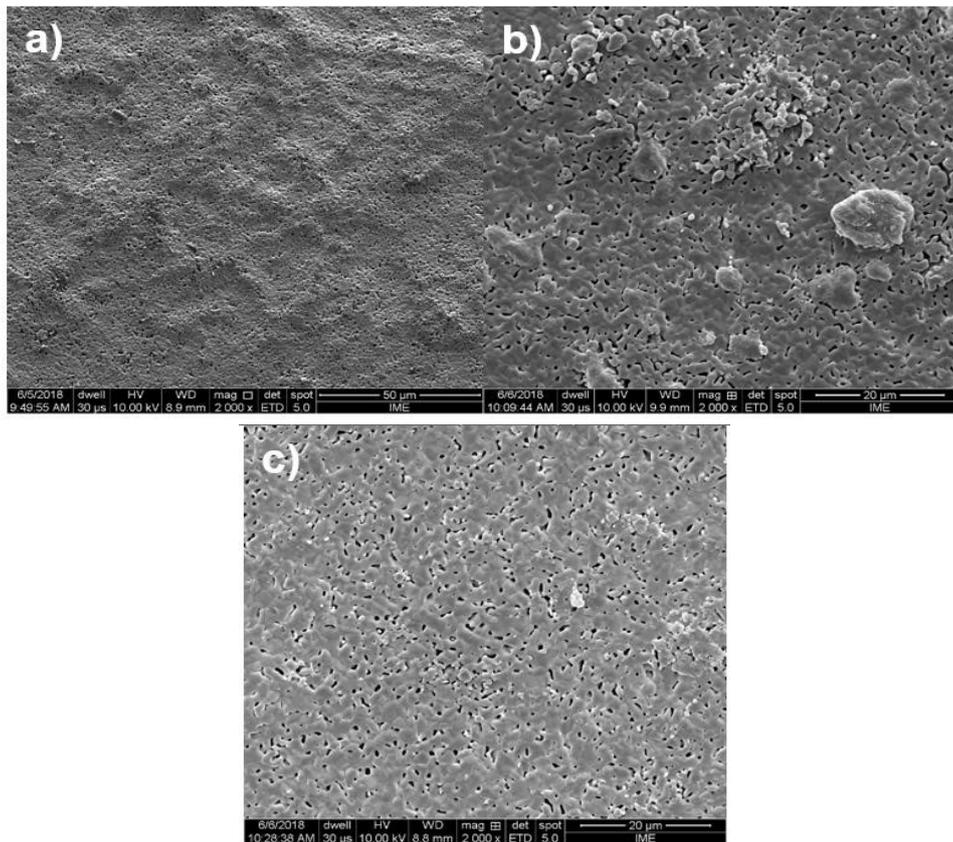
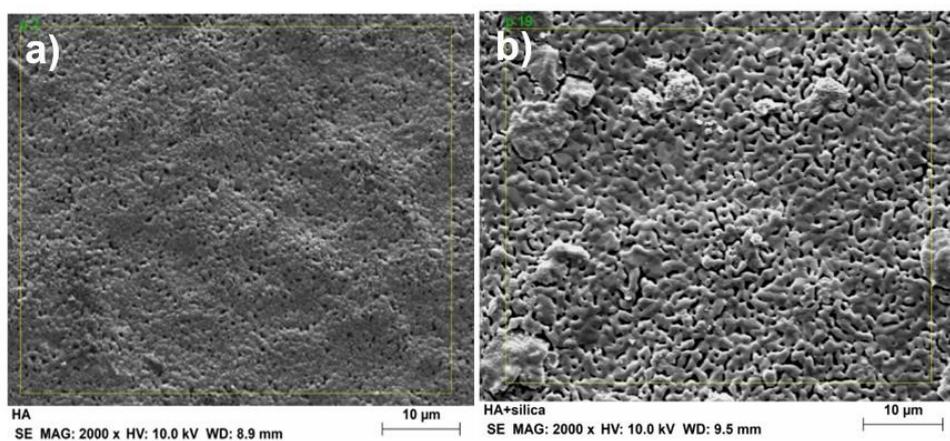


Figura 2: Microestruturas de amostras sinterizadas a 1100°C, observadas em MEV. Aumentos de 2000 X - a) HA, b) HA + CPSiO₂ e c) HA + MRSiO₂.

A Figura 3 a seguir, apresenta eletromicrografias (MEV) e análises em EDX nas pastilhas. A microestrutura foi analisada por região, onde as imagens da figura 3 apresentam a marcação dessas regiões, nas quais nota-se a presença de estrutura porosa interconectada onde as micrografias (b) e (c) são bastante próximas.



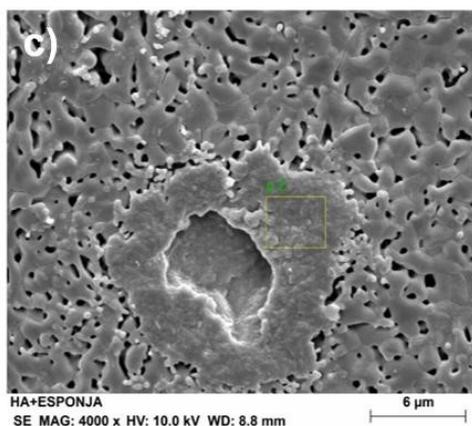


Figura 3: Microestruturas das amostras sinterizadas a 1100°C. Aumentos de 2000X e 4000X - a) HA,
 b) HA + CPSiO₂ e c) HA + MRSiO₂.

As análises em EDX identificaram os elementos cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O), característicos da hidroxiapatita, na amostra sem sílica. Observou-se ainda, a presença de platina (Pt), proveniente do filme condutor depositado sobre as amostras, para observação em MEV. A segunda amostra apresenta cálcio, fósforo e oxigênio, já esperados e percentagem de silício (Si) inferior às observadas na pastilha de HA com sílica proveniente da esponja. A terceira amostra apresentou cálcio, fósforo e oxigênio, característicos da hidroxiapatita, e silício. Observaram-se algumas regiões com concentração de Si, como mostrado na Figura 3. Essas regiões são compatíveis com os tamanhos das espículas silicáticas das esponjas de água doce. De acordo com a literatura, o silício é totalmente incorporado como SiO₄ substituindo o PO₄ ou retido no limite de grão [8], dessa maneira observamos pela composição do EDS as concentrações de fósforo e oxigênio diminuindo pela adição da sílica, na qual a sílica da esponja de água doce apresentando valores menores que a sílica comercialmente pura.

Tabela 2: Composições da área, em % peso, destacadas na Figura 3.

ELEMENTOS	HA(% em peso)	HA + MRSiO ₂ (% em peso)	HA + MRSiO ₂ (% em peso)
C	1,59	-	-
O	22,07	11,28	5,19
Na	0,22	-	-
P	9,28	8,34	5,74
Ca	28,50	33,74	33,23
Pt	38,34	46,27	53,39
Al	-	-	0,30
Si	-	0,37	2,16

4 CONCLUSÃO

Foram comparadas pastilhas de hidroxiapatita pura e com a adição da sílica de origens diferentes. Observou-se que a adição de sílica aumentou a porosidade e diminuiu a densificação. O aumento de porosidade foi mais acentuado para as amostras produzidas com sílica comercialmente pura.

As micrografias comprovaram que a presença da sílica induziu maior porosidade do que a presente nas amostras de hidroxiapatita pura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Dra. Cecília Volkmer Ribeiro, pela identificação da espécie da esponja e ao aluno de doutorado Eustáquio Baeta pela doação de material para este estudo, ao IME pelos recursos utilizados para a realização deste trabalho, bem como ao financiamento pelo CNPq, CAPES e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- 1 Yang W, Sherman VR, Gludovatz B, Mackey M, Zimmermann EA, Meyers MA, et
- 2 Hench, L.L. Biomaterials: a forecast for the future, *Biomaterials*, v.19, issue 16, p.1419-1423, 1998.
- 3 A. Farzadi, M. Solati-Hashjin, F. Bakhshi, *Ceramics International: Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation*, vol. 37, issue 1, january 2011, p. 65-71.
- 4 PUPIO, F. SANTOS, R.B.M., CAMARGO, N.H.A., DELIMA, S.A., GEMELLI, E. Síntese e caracterização de pós nanocompósitos fosfato de cálcio/SiO₂n para aplicações biomédicas, V Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2008, Ouro Preto – MG. COLAQB, v. 1. p. 1-11, 2008. 5
BELLINI, O.J. “Síntese e caracterização de uma matriz óssea de fosfato de cálcio e nanocompósitos de fosfato de cálcio/SiO₂n par substituição e regeneração óssea.” Dissertação de mestrado CCT/UFES, p.101, 2007.
- 6 Borum, L.; Wilson Jr., O.C. surface modification of hidroxyapatite. Parte II. Silica. *Biomaterials*, vol. 24, 2003, p. 3681-3688.
- 7 Hench, L.L, *Bioceramics*, *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n.7, p.1705-1728, 1998.
- 8 Vallet-Regi M., Arcos D., *Journal of Materials Chemistry: Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants*, v.15, p.1509–1516, 2005.