



Síntese e caracterização da biocerâmica hidroxiapatita porosa

Synthesis and characterization of porous hydroxyapatite bioceramics

João Miguel Martins Postigo¹, Caio Brito Dias², Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava³, Prof. Dr. Luís Fernando Cabeça⁴

RESUMO

A hidroxiapatita (HAP) é uma biocerâmica biocompatível, bioativa e osteocondutora, o que possibilita que ela seja aplicada amplamente nas áreas da medicina e odontologia para a reparação de perda de tecidos ósseos. No entanto, algumas de suas propriedades estruturais, como a baixa porosidade, não permitem uma propagação adequada das células ósseas na região enxertada. Sua síntese pelo método da co-precipitação In Situ com fibras celulósicas objetiva o aumento do tamanho e da quantidade de poros em sua estrutura, através da formação dos cristais ao redor da fibra e posteriormente a queima desse material, deixando os espaços vazios antes ocupados pelos filamentos de papel. Perante as análises realizadas, foi possível constatar de fato o aumento da porosidade do composto biocerâmico, podendo assim concluir que a metodologia desenvolvida durante a pesquisa obteve resultados satisfatórios ao longo do processo.

PALAVRAS-CHAVE: biocerâmica; biomaterial; fibras de papel; hidroxiapatita; porosidade.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAP) is a biocompatible, bioactive, and osteoconductive bioceramic, which allows it to be widely used in the fields of medicine and dentistry for the repair of bone tissue loss. However, some of its structural properties, such as low porosity, do not allow for proper cell propagation in the grafted region. Its synthesis using the In Situ co-precipitation method with cellulose fibers aims to increase the size and quantity of pores in its crystals by forming crystals around the fiber and subsequently burning this material, leaving the empty spaces previously occupied by the paper filaments. Based on the analyses conducted, it was possible to confirm the increase in the porosity of the bioceramic compound, thus being able to conclude that the methodology developed during the research yielded satisfactory results throughout the process.

KEYWORDS: bioceramic; biomaterial; paper fibers; hydroxyapatite; porosity.

INTRODUÇÃO

O procedimento de enxertia óssea ou substituição óssea é muitas vezes realizado para o tratamento de tecidos ósseos danificados do corpo humano (FREITAS, 2020). Neste quesito a biocerâmica hidroxiapatita (HAP) se destaca devido às suas propriedades físico-químicas semelhantes ao osso humano, sendo biocompatível, bioativa e osteocondutora (RIBEIRO, 2015).

Apesar das vantagens desse biomaterial, suas características estruturais, como a baixa porosidade, dificultam a propagação de células jovens necessárias para a reconstrução óssea por meio de scaffolds (andaimes) e, portanto, atrapalhando o potencial

¹ Bolsista PIBICT/UTFPR. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: jpostigo@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8849630913792920.

² Bolsista PIBICT/UTFPR. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: caiobritodias@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7941879332770410.

³ Docente do Departamento Acadêmico de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: carloscava@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2534829129105740.

⁴ Docente do Departamento Acadêmico de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, Brasil. E-mail: luiscabeça@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2028423293665464.



da HAP de servir para esse propósito. Nesse contexto, a fim de possibilitar o espalhamento mais adequado dos osteoblastos e osteoclastos na região enxertada, a biocerâmica deve adquirir poros interconectados maiores e em maior quantidade, sem que isso afete as demais propriedades físico-químicas desejadas (PARSONS et al., 1998 apud FREITAS, 2020).

OBJETIVO

Síntese da biocerâmica hidroxiapatita (HAP) porosa utilizando métodos de baixo custo.

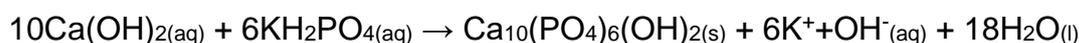
MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do projeto, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄);
- Óxido de Cálcio (CaO);
- Papel filtro;
- Balança semi-analítica;
- Mixer;
- Agitador magnético;
- Estufa;
- Forno.

Para o despolpamento das fibras de papel, primeiramente, pesou-se a massa de papel filtro desejada, adicionou-se 200 mL de água e esta foi triturada com auxílio de um mixer. Em seguida, adicionou-se ao béquer contendo a água e o papel uma solução 2M de Ca(OH)₂ numa proporção de 3ml/g em relação a massa de papel escolhida. Por fim, essa mistura foi agitada em um agitador magnético à aproximadamente 700 rpm e temperatura ambiente, promovendo o despolpe das fibras do papel filtro. É importante ressaltar que a massa de papel não foi especificada pois durante o projeto trabalhou-se com massas proporcionais em 20%, 40% e 80% em relação a massa de HAP produzida.

Para a síntese da biocerâmica (HAP), primeiramente, foi preparado uma solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) pesando 2,79g de CaO em um béquer e posteriormente dissolvendo essa massa no béquer contendo as fibras despolpadas com auxílio do agitador magnético. Em outro béquer, pesou-se 4,06g de KH₂PO₄ que foi dissolvido em 200ml de água destilada usando o agitador magnético. A solução de fosfato de potássio foi gotejada lentamente com auxílio de uma bureta à solução de hidróxido de sódio contendo as fibras, possibilitando a síntese In Situ do biomaterial com o filamento celulósico. É importante ressaltar que durante o processo de gotejamento, houve um controle de pH visto que para a formação da HAP acontecer adequadamente, é necessário que o pH no meio esteja básico. O método úmido utilizado e descrito anteriormente é chamado de co-precipitação, sendo esse um processo de cristalização no qual substâncias solúveis se juntam aos precipitados durante sua formação (ARCOS, 2014 apud SILVA, 2022) em uma razão estequiométrica Ca/P de 1,67 representada pela reação demonstrada abaixo:





Ao fim do gotejamento de toda a solução de KH_2PO_4 e término da reação, o agitador foi desligado e aguardou-se a decantação do pó formado. Após totalmente decantado, filtrou-se o pó e o mesmo foi levado a estufa por 24h à 70°C para ocorrer a secagem completa do material. Finalmente, o pó seco foi submetido à tratamento térmico no forno para queima das fibras, a fim das mesmas deixarem o espaço que antes ocupavam entre os cristais da cerâmica gerando poros, sendo este o objetivo.

A curva de sinterização apresentou a taxa de 1°C por minuto até 800°C , 5°C por minuto entre 800°C e 1100°C e um patamar de 1 hora em 1100°C em um forno Nabertherm LHT 02/17 LB Speed.

A amostra de HAP foi submetida a difratometria de raio X, qual foi realizado em um equipamento de modelo D2 Phaser 2nd Gen mostrado com ânodo de cobre e conduzido pelo Laboratório Multiusuário da UTFPR – Londrina. Além da fonte de radiação de cobre, foi utilizado os parâmetros de 2θ graus variando entre 20° à 80° com velocidade de $0,03^\circ/\text{s}$ e fenda (slit) de $0,2\text{mm}$.

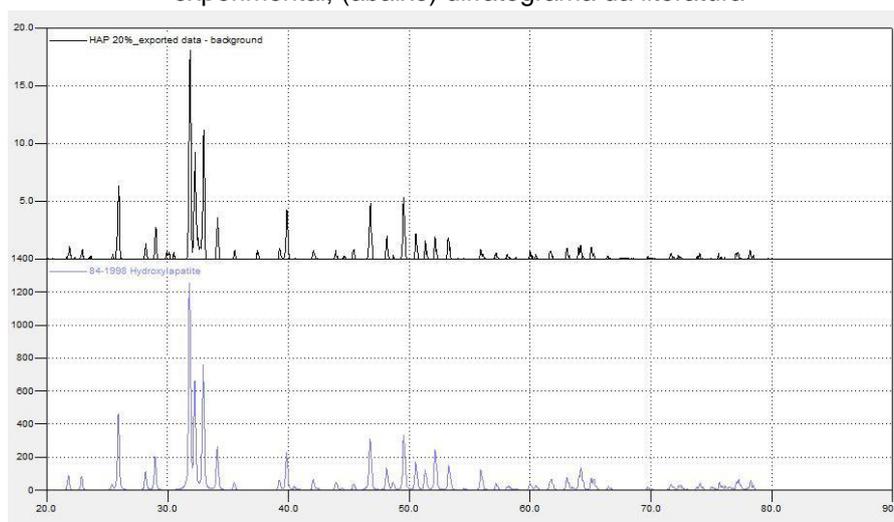
Amostras secas de fibra de papel e HAP foram submetidas ao recobrimento de ouro e analisadas no MEV. As imagens foram obtidas no microscópio Tescan Vega e alocado no laboratório multiusuário da UTFPR – Londrina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o término de produção da biocerâmica (HAP), a mesma foi submetida à uma série de análises com objetivo de verificar sua formação adequada pela reação e a geração de poros pelo método desenvolvido.

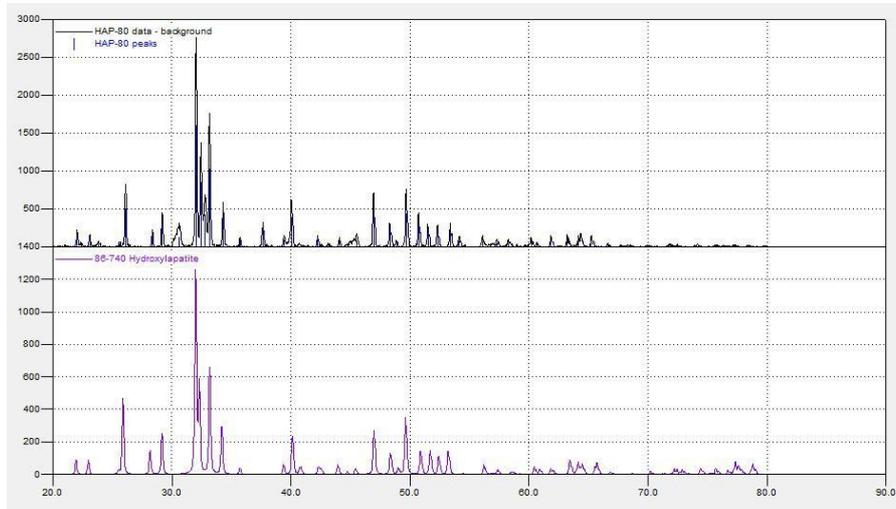
Através da técnica de Difração de Raio X (DRX), foi obtido um difratograma da amostra em conjunto com um outro difratograma da literatura de HAP, a fim de comparar os picos e certificar de que o produto formado era o de interesse.

Figura 1 – Difratograma de raios X da amostra de HAP com 20% de fibras, em que: (acima) difratograma experimental; (abaixo) difratograma da literatura



Fonte: Autoria própria.

Figura 2 – Difratoograma de raios X da amostra de HAP com 80% de fibras, em que: (acima) difratograma experimental; (abaixo) difratograma da literatura

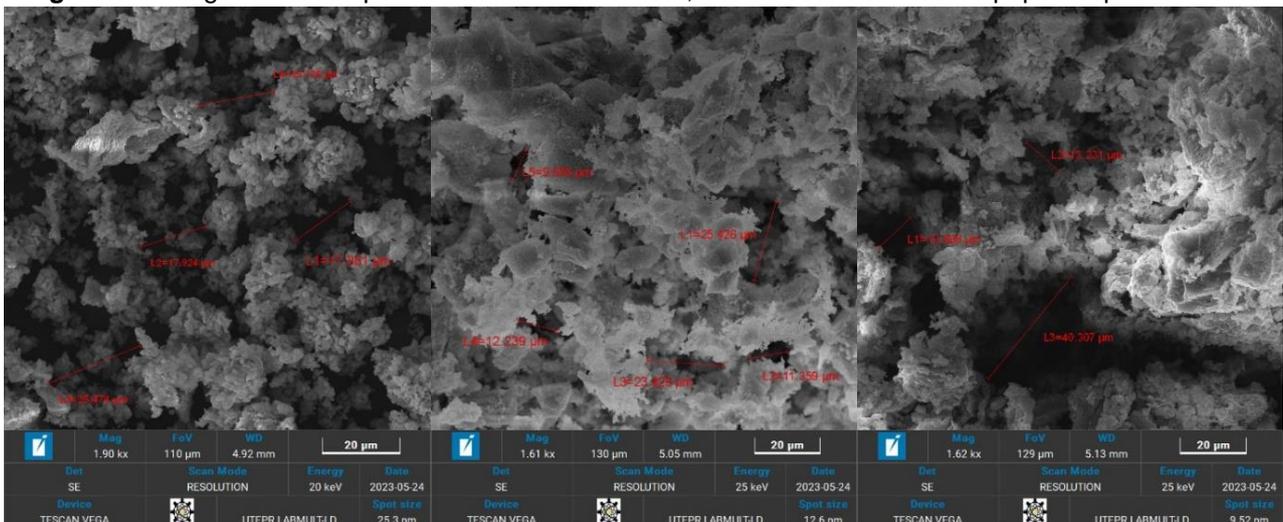


Fonte: Autoria própria.

É possível observar comparando os picos do difratograma que a HAP sintetizada está em concordância com o difratograma da HAP da literatura.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) obteve-se imagens da superfície do material para averiguação da formação de poros. A Figura 4 mostra formação de poros na HAP de acordo com a variação da porcentagem de fibras utilizadas. Entretanto, a quantidade de formação de poros não apresentou diferenças com a variação da porcentagem de fibras.

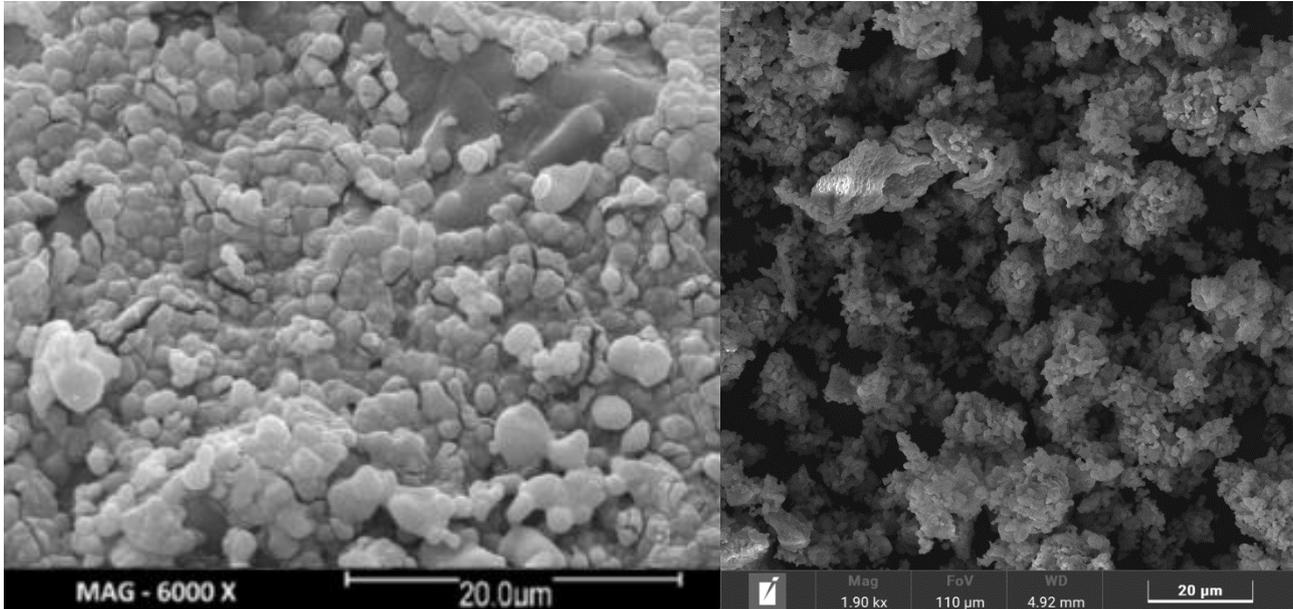
Figura 3 – Imagens obtidas por MEV da HAP com 20%, 40% e 80% de fibras de papel respectivamente



Fonte: Autoria própria.

Como comparação, apresenta-se abaixo a figura 4 que evidencia as diferenças estruturas entre a HAP sem criação de poros, e a HAP sintetizada com poros no presente estudo.

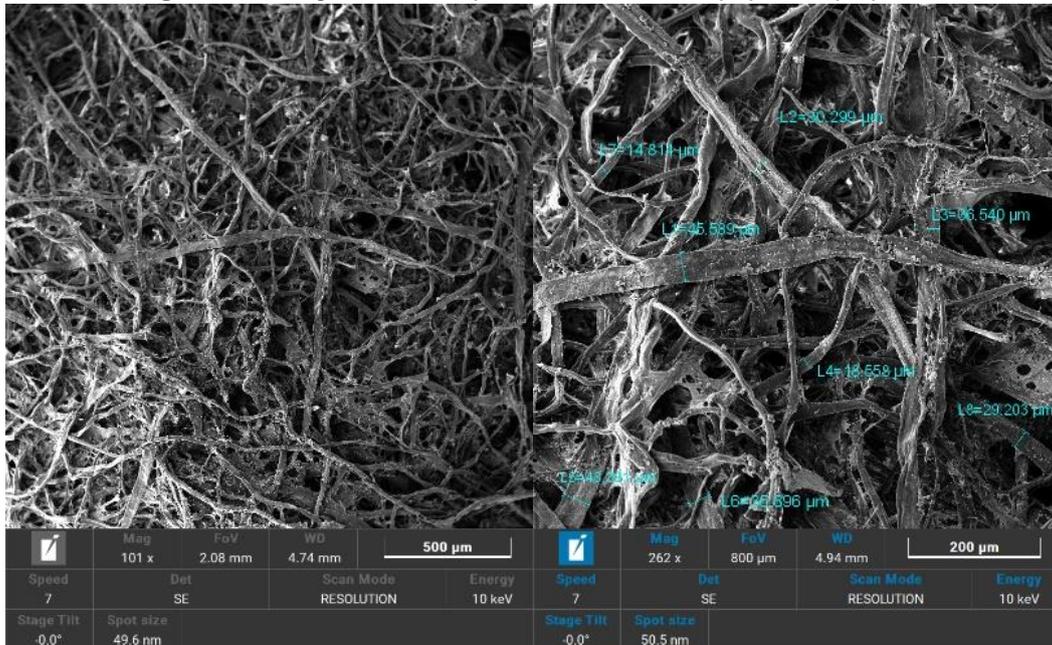
Figura 4 – Imagens obtidas por MEV da HAP sem poros (esquerda) e HAP com poros (direita)



Fonte: Autoria própria.

Também foram realizadas imagens por MEV das fibras de celulose isoladas, formadas no processo de despulpamento, para identificação dos diâmetros. Observa-se uma variação de tamanho entre 10 a 50µm, sendo essa a faixa desejada para que se obtenha um aumento no fluxo de osteoblastos na região.

Figura 5 – Imagens obtidas por MEV da fibra de papel despulpada



Fonte: Autoria própria.



CONCLUSÕES

Os resultados indicaram a formação da fase HAP de acordo com os resultados do DRX. A adição de diferentes porcentagens de fibra de celulose durante a síntese da HAP, In Situ, demonstrou, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a formação de poros. Entretanto, não foi possível determinar diferenças nas imagens de MEV quanto aos poros formados. Diante disso, a partir da análise das imagens obtidas pelo MEV, conseguimos estimar o tamanho e distribuição dos poros e confirmar que houve a formação de poros na amostra como era esperado. Com isso foram preparadas novas amostras contendo 40% e 80% de papel em relação a biocerâmica para testes em culturas celulares (crescimento de osteoblastos). Todavia, as análises ainda não foram concluídas.

Agradecimentos

Agradecimentos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná do Campus Londrina, pelo apoio institucional que possibilitou pesquisas através dos laboratórios, matéria prima e abertura do projeto em conjunto ao CNPq pela bolsa concedida. Além disso, agradecer ao Laboratório Multiusuário do Campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas e também aos docentes Dr. Luís Fernando Cabeça e Dr. Carlos Eduardo Cava, pelas orientações e todo suporte para o sucesso desta pesquisa.

Conflito de interesse

“Não há conflito de interesse”.

REFERÊNCIAS

SILVA, Luana Patricia Bezerra et al. **Desenvolvimento de biomateriais porosos acoplados a sistema carreadores: ácido zoledrônico encapsulado em lipossomas**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FREITAS, Lucas Augusto de et al. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita porosa com propriedades osteoativas**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

VICENTE, Camille Chaves et al. **Filtro compósito celulose/nanotubo de carbono para a remoção de contaminantes**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RIBEIRO, Simone Bernardes et al. **Avaliação da biocompatibilidade de microesferas de hidroxiapatita carbonatada nanoestruturada contendo 3% de zinco, em subcutâneo de camundongos**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense.