BIOCOMPOSTOS DE HIDROXIAPATITA-QUITOSANA

Eliane Leal de Lara (PIBIC/CNPq/UEPG), Eder Carlos Ferreira de Souza, Christiane Philippini Ferreira Borges, André Vitor Chaves de Andrade,Sandra Regina Masetto Antunes (Orientadora), e-mail: sandrareg@uepg.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: Biomaterial, Biopolímero, Biocerâmica

Resumo

Dentre os Biomateriais de uso mais difundido, encontra-se a hidroxiapatita (HAp), um fosfato de cálcio representante de 70% da massa natural de ossos e dentes, com a possibilidade de ser obtida por diversos meios sintéticos, permitindo a obtenção de um biomaterial com elevada bioatividade e biocompatibilidade. Apesar da hidroxiapatita possuir propriedades adequadas para seu uso em contato com tecidos biológicos tais propriedades podem ser otimizadas por meio da associação da hidroxiapatita com outros materiais, de modo a tornar o compósito ainda mais similar aos tecidos naturais. A associação da HAp com biopolímeros é uma das possibilidades de associação, sendo a quitosana um polímero natural e reabsorvível. Mediante a importância dos biomateriais o trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização da hidroxiapatita sintética pelo método da precipitação e hidrotermal, bem como a incorporação de quitosana na HAp. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Pela análise dos resultados verificou-se que os pós de Hap obtidos pelos dois métodos são monofásicos, mas com diferentes morfologias. Posteriormente foi realizada a associação da HAp com a quitosana, onde se observou que as diferentes formas de associação levaram à formação de compósitos HAp/Quitosana.

Introdução

A hidroxiapatita (HAp), de fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, é um componente natural de ossos e dentes. A HAp sintética é comumente utilizada como implante ou enxerto para regeneração de tecidos ósseo ou dentário[1]. Este uso se deve às semelhanças das propriedades da HAp sintética com a natural, de modo que, o produto possua biocompatibilidade e bioatividade, induzindo a osteointegração quando em contato com um tecido biológico[2]. Além da semelhança com o tecido natural, a HAp sintética pode ser obtida por diversas rotas, como a hidrotermal, precipitação, entre outras[3]. O método da precipitação consiste na adição de íons fosfato à suspensões de íons cálcio, permitindo a variação de parâmetros de síntese, como a velocidade de adição de fosfato, tempo de envelhecimento, pH, entre outros, enquanto o método hidrotermal faz o uso de uma autoclave onde a reação ocorre.

Diversos implantes ósseos utilizam uma matriz polimérica associada à hidroxiapatita, a qual aumenta a resistência mecânica e bioatividade do material, sendo possível o uso de polímeros naturais ou sintéticos[3], como a quitosana.

A quitosana (Qui) possui estabilidade em sua composição em temperaturas até 200 °C. A desidratação de aproximadamente 6% em massa deste material ocorre[3] em temperaturas até 140 °C, sendo despolimerizada e degradada em temperaturas de 200 a 400 °C [4].

A quitosana é um polímero biocompatível e biodegradável, obtida pela desacetilação da quitina presente no exoesqueleto de alguns crustáceos. Este biomaterial é utilizado na região do periodonto e em cartilagens de articulações e promove a reparação de defeitos[5].

Materiais e Métodos

Os pós de HAp foram sintetizados pelo método da precipitação em via úmida, utilizando $Ca(OH)_2$, e H_3PO_4 como precursores de íons cálcio e fostato, respectivamente. Os pós foram envelhecidos por 24 horas. Após o envelhecimento foi realizada filtração a vácuo e as amostras obtidas foram secas em estufa.

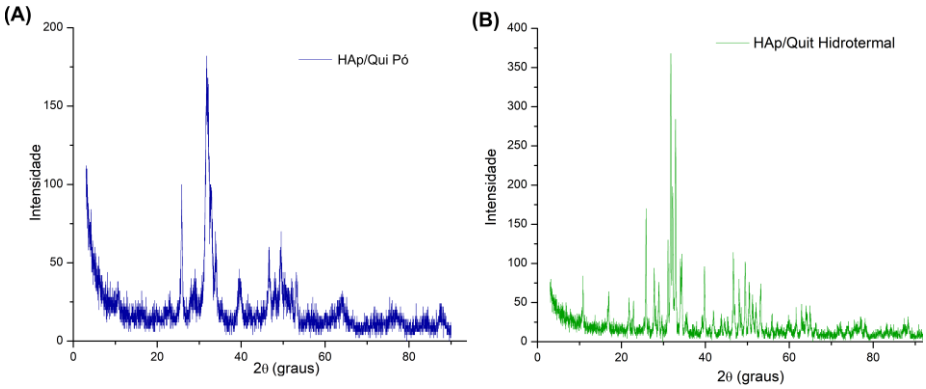
A associação da quitosana à hidroxiapatita foi realizada de formas distintas: no moinho de bolas com a adição do pó de QUI ao pó da HAp; durante a reação de precipitação da hidroxiapatita e na precipitação da hidroxiapatita em meio contendo hidrogel de quitosana. O hidrogel foi obtido por meio da mistura do pó de quitosana em meio aquoso, com controle de pH. Alternativamente, obteve-se o compósito HAp-Quitosana utilizando uma solução aquosa de quitosana como meio reacional para a obtenção da hidroxiapatita pelo método hidrotermal, utilizando-se como reagentes precursores o acetato de cálcio, EDTA e ácido fosfórico. A reação foi transcorrida em um reator hidrotermal (autoclave) a 160 °C. A amostra foi filtrada e seca em estufa.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR (SHIMADZU IR PRESTIGE 21 no modo de transmitância com 64 scans, num comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1}), difração de raios X (DRX) difratômetro da marca SHIMADZU XRD – 6000, de geometria Bragg – Brentano, com tubo de cobre operando a 40 kV e 30 mA), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo marca TESCAN MIRA3 LM (MEV-FEG) acoplada a um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), sendo adicionalmente caracterizada uma amostra pura da quitosana utilizada e uma amostra da hidroxiapatita pura.

Resultados e Discussão

As fases presentes nas amostras sintetizadas foram analisadas e identificadas utilizando a técnica de difração de raios x (DRX). Analisando os difratogramas das amostras, obtidas pelos dois métodos de sínteses, verificou-se que os picos são característicos da fase hidroxiapatita (HAp). Os difratogramas de DRX são mostrados na Figura 1.

Figura 1 - Difratogramas de DRX das amostras de compósito (A) HAp/Quitosana Precipitação e (B) HAp/Quitosana hidrotermal. Fonte: a autora



A presença da quitosana nos compósitos foi analisada por FTIR, Figura 2. Na análise dos espectros de FTIR observou-se as bandas características da hidroxiapatita carbonatada (bandas de fosfato e carbonato) e bandas características da quitosana, comparando-se com as bandas contidas no espectro da quitosana pura (Figura 2D).

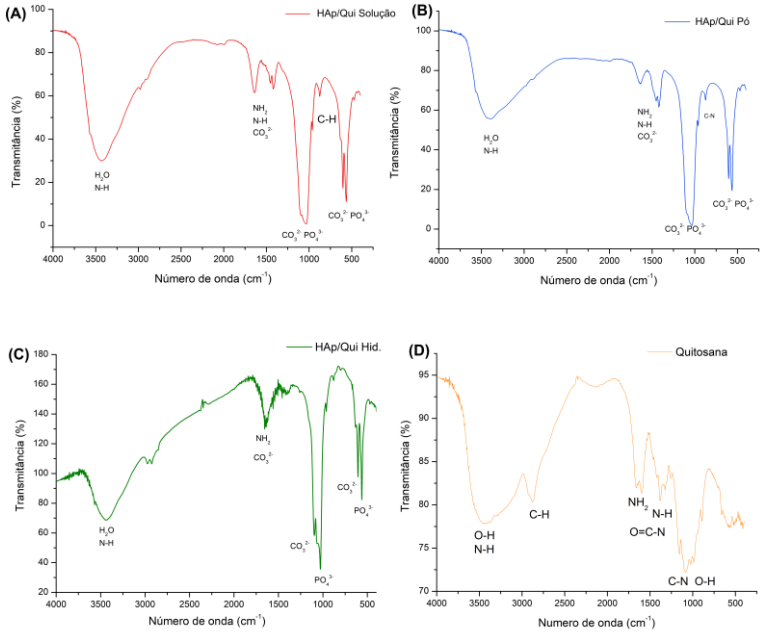


Figura 2 - Espectros de FTIR das amostras: (A) HAp/Solução de quitosana; (B) HAp/Quitosana Pó; (C) HAp/Quitosana hidrotermal e (D) Quitosana pura. Fonte: A autora

A amostra obtida por meio da reação hidrotermal apresentou uma diminuição da banda em aproximadamente 1400 cm^{-1}, indicando uma possível degradação de algumas ligações N-H da estrutura da quitosana, porém a banda de aproximadamente 1700 cm^{-1} foi mantida.

Na figura 3 são mostradas as morfologias das amostras obtidas pelo método da precipitação (A) e hidrotermal (B). Pela análise das imagens de MEV notou-se que o método de precipitação (Figura 3 A) permite a obtenção de nanopartículas de HAp. Entretanto, a amostra obtida pelo método hidrotermal, Figura 3 B, observou-se a

formação de bastões com diâmetros nanométricos e pequenos aglomerados entre os cristais alongados de hidroxiapatita, possivelmente das partículas de quitosana.

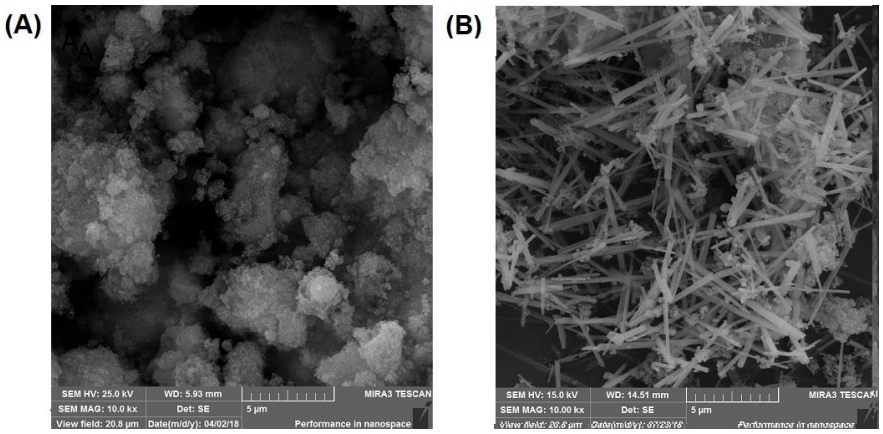


Figura 3 – Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras obtidas por: A) precipitação e B) hidrotermal. Fonte: A autora

Conclusões

Os pós de hidroxiapatita obtidas pelos dois métodos de sínteses são monofásicas. A adição da quitosana durante à precipitação de hidroxiapatita não levou a formação de diferentes fases. O método de síntese influenciou na morfologia da hidroxiapatita. O método hidrotermal leva à formação de bastões alongados de diâmetros nanométricos. As diferentes formas de associação da quitosana levaram à um compósito HAp/Quit, o que pode ser constatado pela análise dos espectros de FTIR.

Agradecimentos

CNPq, Fundação Araucária, C-LABMU e CAPES.

Referências

1 - CHEN, Z., et al. Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of defluoridation. **Ceramics International**. 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.191>. Acesso em 24/01/2018.

2 - GONZALEZ, G., et al., Effect of carbonates on hydroxyapatite self-activated photoluminescensce response. **Journal of Luminescence**, v. 195, p. 385-395, 2017.

3 - SZCZES, A., HOLYSZ, A., CHIBOWSKI, E., Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Sciences**. v. 249, p. 321-330, 2017.

4 – BRITTO, D., CAMPANA, S. P., Kinetics of the thermal degradation of chitosan, **Thermochimica Acta**. v. 465, p. 73-82, 2007.

5 - GUERRA, G, D., et al.Chitosan-based macromolecular biomaterials for the regeneration of chondroskeletal and nerve tissue. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**. v. 2011, 2011.