

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BETA FOSFATO TRICÁLCICO DOPADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

**BRUNO DA SILVEIRA NOREMBERG¹; RICARDO MARQUES E SILVA²;
VIVIANE COELHO DUARTE³; FABRÍCIO AULO OGLIARI⁴; ALINE DE OLIVEIRA
OGLIARI⁵; NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO⁶**

¹Universidade Federal de Pelotas – bnoreMBERG@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – ricardomarqueseng@globomail.com

³Universidade Federal de Pelotas – viviagronomia@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – ogliari@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – alineoliveiraogliari@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – neftali@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento tecnológico, aliado aos avanços da medicina, vem permitindo que a expectativa de vida da população aumente significativamente. Isto acarreta o aparecimento de inúmeros problemas relacionados ao desgaste dos materiais do corpo humano, que por viver mais, fica mais suscetível a degradação. Estas, acarretam na perda de tecido ósseo e podem gerar diversas complicações como traumas, fraturas ou patologias que necessitem de procedimentos cirúrgicos para correção. Em muitos casos, nesses procedimentos, não há reparo completo do tecido ósseo, resultando em defeitos estéticos ou perda da função óssea. (BEOLCHI, 2009). Assim, alternativas para contornar estes problemas são estudadas, e a solução geralmente é encontrada na substituição do tecido afetado por biomateriais. Estes são capazes de interagir com o organismo, proporcionando benefícios a ele. Dentre todos biomateriais utilizados, o grupo dos fosfatos de cálcio, como por exemplo a hidroxiapatita, é um dos que ganha mais destaque nesta aplicação, isto se dá porque este mineral além de ser inerte e biocompatível, possibilita a regeneração óssea devido a sua propriedade osseocondutora (ALBREKTSSON, 2001). Portanto, a fim de utilizar estas propriedades dos fosfatos de cálcio em tratamentos odontológicos de reposição óssea, se propõem o desenvolvimento de um sistema adesivo biocompatível que estimule a osseointegração em restaurações odontológicas. Porém, como na utilização destes materiais podem ocorrer problemas de contaminação e infecção, se propõem também a incorporação de nanopartículas de prata para evitar ou reduzir significativamente este problema. (ANDRADE, 2013). Seu uso se justifica, pois a prata, quando apresentada na forma de nanopartículas coloidais, apresenta um alto poder bactericida, atuando também no combate a vírus e fungos. (CABALA, 2013). Com isso, pretende-se a obtenção de beta fosfato tricálcico (β -TCP) dopado com nanopartículas de prata para sua futura aplicação em sistemas de adesivos, gerando assim, um compósito odontológico, capaz de promover a remineralização de dentes afetados por cárie ou outro tipo de trauma, e mantê-lo livre de bactérias, vírus e fungos (AgNPs) durante este processo de recuperação.

2. METODOLOGIA

A obtenção do β -TCP foi baseado na metodologia descrita por LEE (2013), através de uma síntese por precipitação química onde foi preparada uma solução 0,5M de fosfato de amônia bi básico, a 37 °C sob em agitação por 20 minutos. A esta solução foi adicionado 10ml de hidróxido de amônia (Synth) para que o pH de precipitação ficasse entre 7,5 e 8,5, faixa na qual favorece a formação de beta fosfato de cálcio.

Em seguida se adicionou a quantidade estequiométrica de cloreto de cálcio (Synth) que atende a razão Ca/P de 1,5, ocorrendo a formação do β -TCP após o processo de calcinação. Esta solução foi agitada até a total dissolução do cloreto e por fim envelhecida por 4 horas, para que ocorra a precipitação total da hidroxiapatita (HA) deficiente em cálcio. A próxima etapa, consistiu na filtração desta solução em papel filtro Qualy de 18 μ m. O precipitado, que ficou retido no filtro, foi lavado e seco em estufa por 24 horas, originando um pó fino denominado HA deficiente em cálcio. Este foi dividido em 2 partes, uma para ser calcinado a 800°C por 2 horas dando origem ao β -TCP utilizado na metodologia 1, e a outra que foi calcinado apenas após o processo de dopagem com as nanopartículas (metodologia 2).

As nanopartículas de prata foram sintetizadas baseada na metodologia descrita por YIN (2004), onde a síntese foi feita em reator cilíndrico de teflon, ao qual foram adicionados na seguinte ordem: 50ml de solução de citrato de sódio da Sigma-Aldrich, 50ml de solução de AgNO_3 0,1M e 10,91ml de formaldeído a 37% ambos da marca Synth. O reator foi então lacrado e levado ao forno micro-ondas por 2 minutos a temperatura de 90°C. O material foi removido do reator, transferido para um béquer, misturado em agitador magnético e levado a um banho ultrassônico, UltraCleaner 1400 A, por 30min a fim de dispersar todas as nanopartículas produzidas, gerando uma solução homogênea. Para a obtenção dos compósitos, foi utilizado um método de imersão, conforme ANDRADE (2013), onde os pós foram adicionados a uma solução contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata. Neste método, os pós ficam sobre agitação nesta solução por 3 horas para promover interações entre os materiais. A dopagem ocorre então, através de mecanismos de absorção, adsorção e ainda troca iônica entre íons de prata e cálcio.

Na síntese do compósito, duas metodologias foram utilizadas; na metodologia 1 e 2 respectivamente, cinco alíquotas de 1 g de β -TCP ou 1 g de HA deficiente em cálcio foram pesadas em balança analítica e cada uma delas foi adicionada em um béquer sob agitação contendo em cada um delas diluições da solução de nanopartículas. Após o período de 3 horas, as soluções foram deixadas em repouso por 2 horas, e então, o sobrenadante foi destinado à caracterização, para avaliar a quantidade de prata absorvida comparando com a alíquota da solução separada antes da imersão do pó, e o precipitado foi lavado e centrifugado para a remoção do citrato de sódio, citrato de prata, íons contaminante e das AgNPs que não interagiram.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o auxílio da análise de difração por raio-x, foram identificadas as fases formadas nos materiais obtidos. Na figura 1-A e B, observamos respectivamente os difratogramas para a hidroxiapatita deficiente em cálcio, e para o β -TCP obtidos pelo processo de precipitação e posterior calcinação. No gráfico, podemos observar a formação do β -TCP após o tratamento térmico realizado na hidroxiapatita deficiente em cálcio. Neste material, foram identificados fases de β -TCP (fase majoritária), α -TCP e β -pirofosfato de cálcio (fases minoritárias). A pureza total do β -TCP não foi alcançada por este método, pois o tratamento térmico pode ter sido excessivo, e neste caso, ocorreu a formação da fase alfa, que se forma a maiores temperaturas. Quanto à presença de β -pirofosfato de cálcio, esta ocorreu devido à utilização de reagentes que acidificam o meio de precipitação, como o cloreto de cálcio favorecendo a precipitação desta fase preferencialmente. Os picos foram identificados comparando-os com as seguintes fichas cristalográficas: JCPDS 09-169 para o β -TCP, JCPDS 09-346 para o beta pirofosfato de cálcio e JCPDS 09-0348 para o α -TCP.

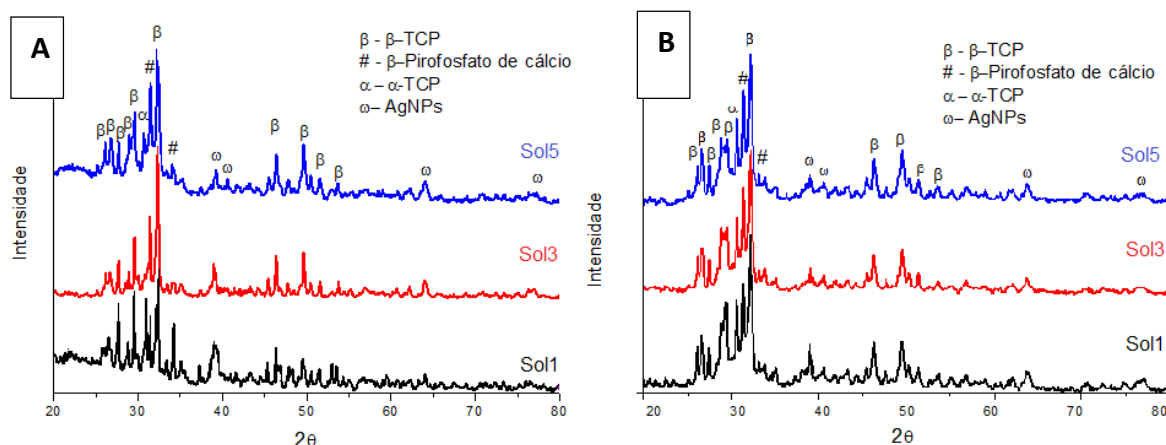


Figura 1 - Difratoograma de raio-x comparativo entre β -TCP dopado com AgNPs em diferentes soluções: (A) Metodologia 1; (B) Metodologia 2.

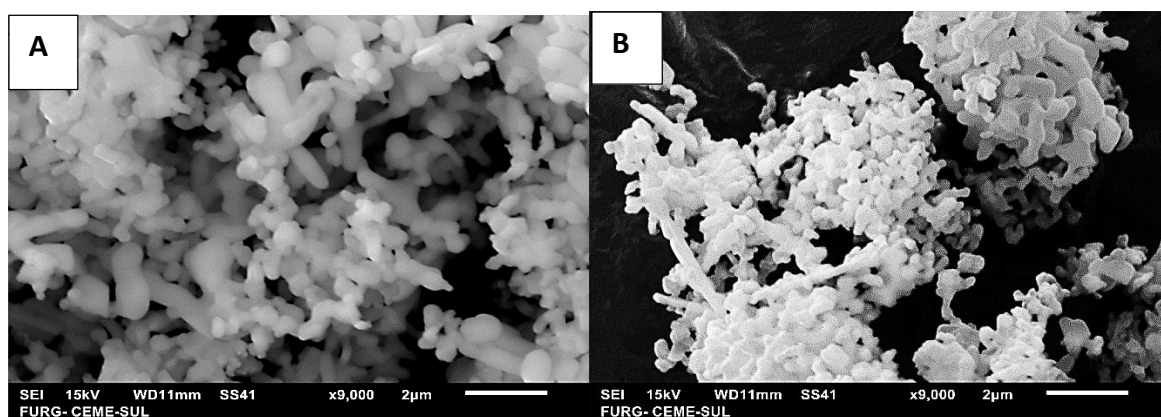


Figura 2 – Micrografias dos compósitos: (A) Metodologia 1; (B) Metodologia 2.

Através da microscopia eletrônica de varredura é possível visualizar a microestrutura dos materiais obtidos (figura 2). Com o auxílio da técnica de espectroscopia de fluorescência por energia dispersiva, foi possível comprovar que os métodos de imersão utilizados na dopagem dos materiais foram eficientes, uma vez que em todas as amostras testadas, para ambas as metodologias, foram observadas a presença de prata. Figura 3-A, resultados para metodologia 1, e 3-B, resultados para metodologia 2, podemos observar um comportamento muito similar nos resultados em ambos os métodos, indicando que ambos os materiais utilizados, β -TCP e HA deficiente em cálcio, apresentam o mesmo potencial de absorção de íons metálicos.

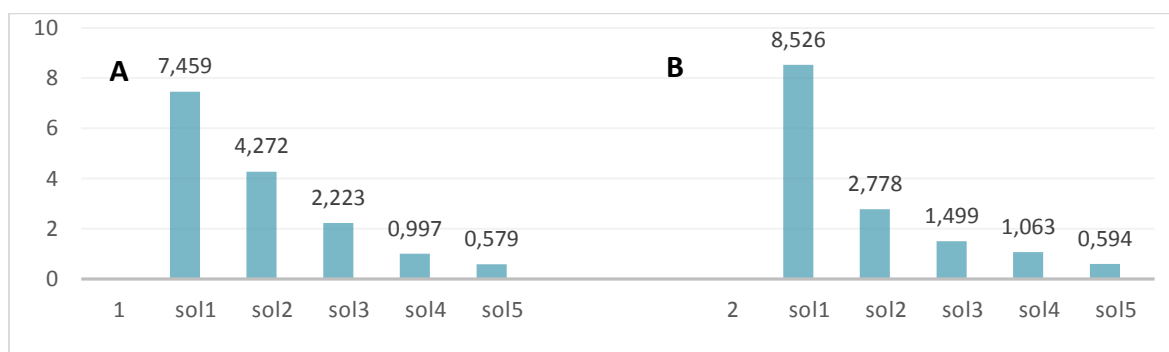


Figura 3 – Resultados do EDX para % de Ag encontrada (A) Metodologia 1; (B) Metodologia 2

4. CONCLUSÕES

O método de precipitação proposto se mostrou apto à obtenção de compostos de β -TCP, mesmo com presença de algumas fases não desejadas, pois ambas (α -TCP e pirofosfato de cálcio), são fosfatos de cálcio, o que não impede a utilização do material na aplicação proposta. O mecanismo de dopagem se mostrou simples, e bastante eficiente para ambas as metodologias testadas. Quanto ao material obtido, pode-se concluir que através das caracterizações realizadas, que se trata de um material muito promissor, pois é morfologicamente um agregado de partículas muito pequenas, dopado com nanopartículas de prata. Isto permite que o material seja mais facilmente incorporado a materiais resinosos, sem que perca suas propriedades e vantagens do pequeno tamanho de suas partículas. Quanto a obtenção em maiores escalas para aplicação industrial, esta metodologia mostra-se muito viável, uma vez que se utiliza de processos simples e de reagente acessíveis e de baixo custo, viabilizando assim o desenvolvimento de produtos com esta tecnologia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBREKTSSON T. JOHANSSON C. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. **Eur SpineJ.** 2001; v.10, p. 96-101, 2001.

ANDRADE, Flávio Augusto Cavadas. **Desenvolvimento de hidroxiapatita contendo nanopartículas de prata com propriedades antibacterianas.** 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) - Bioengenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

BEOLCHI, Rafael da Silva. **Adição de complexo vitamínico em duas biocerâmicas e seu efeito na regeneração óssea.** 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CABALA, Guillermo van Erven. **Desenvolvimento de filtros cerâmicos impregnados com nanopartículas de prata para desinfecção de água para consumo humano contaminada com bactéria fecal.** 2013. 132f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

LEE, S. H. D.; PAI, Y.; CHANG, S. Effect of pH control of mixture solution on the fabrication of the highly pure B-tricalcium phosphate powders synthesized by liquid-solid mixture precipitation method. **Materials Letters**, v. 102-1, p 76-79, 2013.

YIN. H et al. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v.83 p. 66–70, 2004.