

## CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS BIOCIMENTOS DE BRUSHITA/FOSFATO TRICÁLCIO INCORPORADOS COM DIÓXIDO DE SILÍCIO POR PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

E. R. Alves<sup>(1)</sup>, J. S. V. Albuquerque<sup>(1)</sup>, R.E. F. Q. Nogueira<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidade Federal do Ceará

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Bloco 720, Campus do Pici, Fortaleza-CE. eryrodrigues@yahoo.com.br.

### RESUMO

*Os biocimentos de fosfato de cálcio apresentam alta osteocondutividade, facilidade de moldagem, fácil manipulação, excelente biocompatibilidade e bioatividade. No entanto, a baixa resistência mecânica é o principal problema desses biocimentos, por isso procura-se adicionar aditivos que melhorem suas propriedades físicas. Esta pesquisa tem como objetivo a caracterização da resistência mecânica dos biocimentos de brushita/fosfato tricálcio formulado com diferentes concentrações de dióxido de silício por planejamento fatorial. Os biocimentos foram produzidos com a adição de dióxido de silício a biocerâmica de fosfato tricálcio. As amostras foram analisadas por compressão diametral segundo a norma da ABNT - NBR 7222/94, para este ensaio foi utilizado o equipamento universal de ensaios da marca Instron modelo 4443. Para a análise estatística de experimento fatorial foi utilizado o software (Origin®8). Os resultados da resistência mecânica nas diferentes composições de biocimentos mostraram que a porcentagem de dióxido de silício presente influencia na resistência mecânica do material.*

Palavras-chave: biocimento, brushita, estatística.

### INTRODUÇÃO

Os cimentos de fosfato de cálcio (CFC's) foram descobertos por pesquisadores no início dos anos 80, quando eles ao misturar alguns fosfatos de cálcio com soluções aquosas produziam uma pasta viscosa que quando implantada endurecia dentro do organismo formando hidroxiapatita deficiente em cálcio (CDHA,  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ ) ou brushita (DCPD,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), materiais biocompatíveis

que quando implantados são reabsorvidos pelo organismo dando origem a um novo tecido ósseo<sup>(1)</sup>. Os CFC's apresentam algumas vantagens que permitem o seu uso como preenchimento e substituição de partes danificadas do sistema ósseo, dentre elas estão: biocompatibilidade, bioatividade, não ser necessário dar forma ao preenchimento; mínima cavidade do preenchimento preparação do cimento é realizada durante o ato cirúrgico; ótimo contato entre osso e implante<sup>(2)</sup>.

Os CFC's também apresentam algumas desvantagens que tem limitado seu uso, a baixa resistência mecânica e a cinética lenta da reação de cura são algumas, por isso pesquisadores vem estudando e desenvolvendo cimentos com características físico-químicas melhores<sup>(1)</sup>. Materiais com alta resistência à compressão são desejáveis para estabilização de fraturas ósseas cominutivas, ou para regiões que requerem grande suporte para os tecidos moles. Materiais com baixa resistência à compressão podem ser desejáveis como ponte de união entre pequenos defeitos ósseos como materiais obturadores de canais radiculares ou tratamento de defeitos ósseos periodontais<sup>(3)</sup>.

Uma forma de melhorar as características dos CFC's que tem apresentado resultados satisfatórios no aumento da resistência mecânica e aceleração da reação de pega é a utilização de aditivos<sup>(4)</sup>. A preparação de CFC's dopados com dióxido de silício está atraindo a atenção de pesquisadores, devido ser é um material inerte quando interage com os fluídos corpóreos e com os compostos de fosfato de cálcio<sup>(5)</sup>, apresenta melhorias no potencial osteogênico do material quando usado<sup>(6)</sup>, suas nanopartículas podem auxiliar na organização e crescimento celulares<sup>(7)</sup>, melhora a bioatividade e a resistência mecânica do biocimento<sup>(8)</sup>.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral tem sido usado por diversos autores na caracterização da resistência mecânica dos materiais frágeis<sup>(9)</sup>. Geralmente os materiais cerâmicos são pouco resistentes em condições de tração direta, pois as trincas microscópicas existentes tendem a se propagar e se orientar perpendicularmente ao eixo de tração. Por outro lado, a maioria das cerâmicas é muito resistente à compressão, uma vez que não rompe por deslizamento<sup>(10)</sup>.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral conhecido mundialmente como Brazilian Test, foi desenvolvido pelo brasileiro Fernando Lobo Carneiro Barboza em 1968<sup>(11)</sup>. Os ensaios de resistência à tração por compressão diametral são utilizados com o objetivo de avaliar a tensão de tração máxima suportada por uma amostra, antes da ruptura<sup>(12; 13)</sup>. Também chamado de método

indireto, geralmente considera apenas o plano diametral da amostra testada, onde ocorrem mais tensões. O ensaio consiste na aplicação de duas forças diametralmente opostas sobre um corpo de prova cilíndrico, produzindo uma tensão de tração normal ao plano de carregamento, como mostrado na Figura 1.

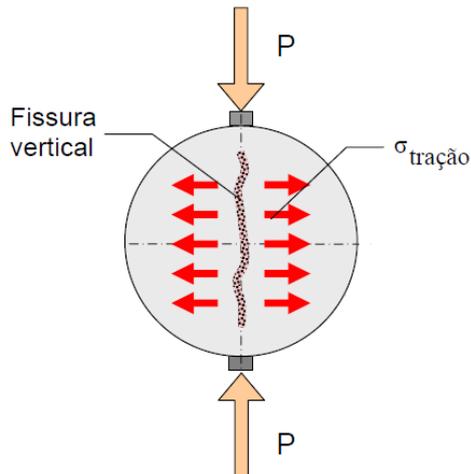


Figura 1– Distribuição de tensão e secção transversal em uma amostra submetida a ensaio de compressão diametral<sup>(14)</sup>.

No ensaio, ao comprimir um cilindro que está entre duas placas planas, são geradas tensões de tração e compressão, dependendo da posição e direção de observação na amostra. Uma distribuição de carga correta é importante para o teste. A carga aplicada deve ser igualmente distribuída ao longo do comprimento do cilindro. O trincamento ocorrerá na tensão trativa máxima, ao longo do diâmetro carregado. As tensões compressivas máximas ocorrem na superfície da amostra, imediatamente sob as cargas, e aparecerão como trincamento local<sup>(15)</sup>.

A simplicidade de execução do ensaio e a facilidade de obtenção de amostras densas com geometria cilíndrica tornam atrativa a avaliação da tensão de fratura por meio deste ensaio. Porém, o formalismo matemático para calcular a tensão máxima de fratura requer certas aproximações devido à complexidade do perfil de tensões que atuam no corpo de prova durante o ensaio<sup>(16)</sup>.

## MATERIAL E MÉTODOS

### 1. ELABORAÇÃO DOS BIOCIMENTOS

Os biocimentos foram preparados, no laboratório de Biomateriais da UFC, com e sem aditivo para avaliar suas propriedades químicas e físicas. As concentrações usadas de dióxido de silício foram 10%, 20%, 30% e 40% em peso. A relação líquido/pó utilizada foi de 0,45 mL/g. Os pós foram adicionados numa jarra de poliacetal, em seguida realizou-se a homogeneização mecânica num moinho de alta energia da marca Fritsch modelo Pulverisette 6 com esferas de Zircônia, por 30 minutos a 350rpm. Depois a mistura foi transferida para um becker onde foi adicionado o líquido (solução de ácido fosfórico com concentração 2,0 M). Após três minutos, a mistura resultante foi transferida para moldes de polímero Teflon® em formato de cilindros com 6mm de altura e 12mm de diâmetro. Os corpos-de-prova foram desmoldados após 2 horas e deixados em temperatura ambiente.

### 2. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DIAMETRAL

Para o ensaio de compressão diametral foi utilizado o equipamento universal de ensaios da marca Instron modelo 4443, a velocidade de realização do ensaio foi de 1 mm/min. Para a determinação dos resultados do ensaio mecânico foi utilizada a equação (A). Segundo a norma da ABNT - NBR 7222/94.

$$\sigma_{tc} = \frac{2P}{\pi.h.d} \quad (A)$$

Onde “ $\sigma_{tc}$ ” é a tensão limite de resistência à tração (MPa), “P” é a carga de ruptura (N), “d” é o diâmetro da amostra (mm) e “h” a altura do corpo-de-prova (mm).

### 3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram sujeitos a tratamento estatístico onde foi utilizado o teste ANOVA (Análise de Variância de fator único), que teve como objetivo comparar se as médias aritméticas entre os tratamentos eram estatisticamente significantes e o procedimento de múltiplas comparações de Tukey-Kramer, para determinar quais dentre as médias aritméticas eram significativamente diferentes.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a média dos valores dos ensaios de compressão diametral das amostras de biocimentos. Observa-se que o dióxido de silício, favorece o aumento da resistência mecânica dos biocimentos até que é atingido um limite, cerca de 30%, quando ocorre um decréscimo significativo na resistência.

Tabela 1–Resultados de resistência à compressão diametral

Biocimentos (%)	Média da Resistência (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
0	0,753333	0,081304
10	1,185333	0,048501
20	1,364333	0,038397
30	1,412333	0,012423
40	0,805	0,06643

A partir dos dados da Tabela 1 foi plotado o gráfico da Figura 2, que evidencia essa tendência de queda na resistência mecânica.

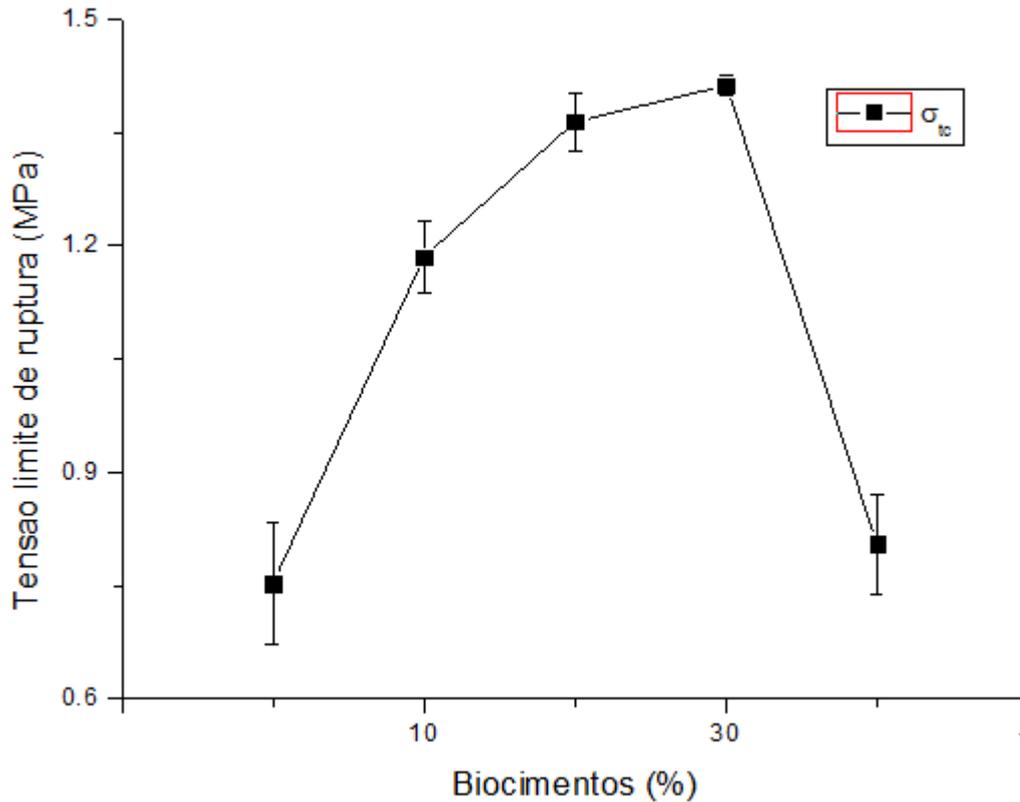


Figura 2 – Ensaio de resistência à compressão diametral

De acordo com o resultado de compressão diametral foi observado que o dióxido de silício contribui para o aumento da resistência até a porcentagem de 30%, mas por ser altamente reativo e por possuir uma alta área superficial, suas nanopartículas tendem a formar aglomerados em razão da força de ligação entre elas. A presença dos aglomerados ( $\beta$ -TCP/SiO<sub>2</sub>), provavelmente poderia explicar a queda na resistência mecânica, caso bem apresentado no BIOC30.

### TESTE DE ANOVA

Os resultados dos testes de compressão diametral foram submetidos à análise de variância (ANOVA de fator único) com nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, com o objetivo de averiguar estatisticamente se a variação dos resultados é diferente para que se conclua que as médias aritméticas das resistências não são todas iguais, como mostra a Tabela 2. Os testes são realizados com estatística F.

Tabela 2– Análise de Variância da resistência a compressão diametral dos biocimentos.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor
Aditivo	1,145478	5	0,229096	68,708847	6,803325E-7
Resíduo	0,030009	9	0,003334		
Total	1,175487	14			

Ao realizar a análise de variância observa-se que o dióxido de silício influencia de maneira significativa as propriedades mecânicas dos biocimentos para um nível de confiança de 0,05%. Neste caso, como o p-valor é menor do que o  $\alpha$  especificado rejeita-se a hipótese nula de igualdade das médias, ou seja, podemos dizer que existe diferença estatisticamente significativa na média aritmética das resistências à compressão diametral dos biocimentos.

#### Teste de Tukey-Kramer

Como o teste ANOVA demonstrou haver diferenças entre os níveis, o método de comparações múltiplas de Tukey (avalia a igualdade entre os níveis) foi empregado para determinar quais níveis apresentam diferenças estatisticamente significativas. Uma forma de se avaliar se existe ou não igualdade entre os níveis é observando os intervalos de confiança na Figura 3, se o valor “zero”, pertencer ao intervalo não rejeitamos a hipótese de igualdade entre os níveis.

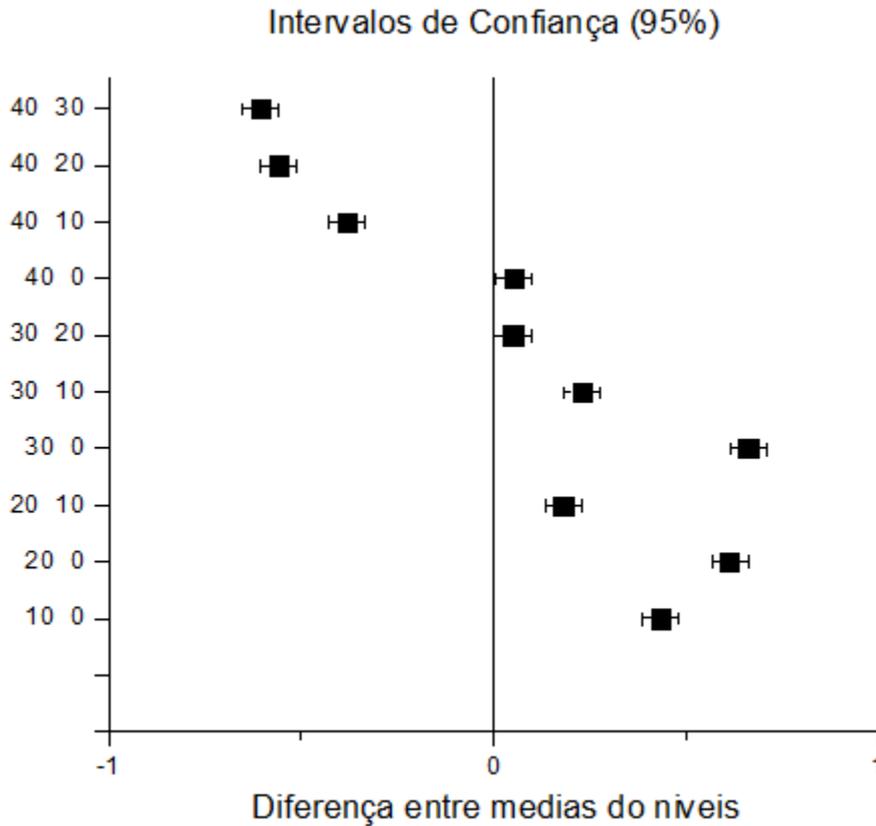


Figura 3 – Teste de Tukey-Kramer

Desta forma, vemos que existem diferenças significativas entre quase todos os pares de média, e não se refeita a hipótese de igualdade entre 0 – 40 e 20 - 30. Isso implica que entre 0 e 40% e 20% e 30 % produzem aproximadamente, a mesma resistência á compressão diametral e que todos os outros níveis testados de concentração produzem resistências diferentes.

Conforme Ishikawa e colaboradores (2002) e Nakagawa e colaboradores (2007) para conseguir um reforço nas propriedades mecânicas dos CFC's, o aditivo deve se entrelaçar à apatita formada durante a reação de pega, caso contrário os aditivos podem favorecer a formação de poros e diminuir as propriedades mecânicas dos cimentos. Outra forma citada na literatura para aumentar a resistência dos CFC's, é deixar o CFC produzido em contato com o líquido corporal simulado (solução sintética que simula o plasma sanguíneo), pois o líquido favorece o crescimento e o entrelaçamento dos cristais produzidos, aumentando a resistência<sup>(17; 18)</sup>.

## CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos de resistência à compressão diametral dos biocimentos, pode-se observar que o dióxido de silício está influenciando a resistência do material e observa-se também que um aumento acima de 30% desse aditivo pode reduzir bruscamente a resistência mecânica do material, devido à formação de aglomerados, que gera poros diminuindo a resistência mecânica

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e a UFC pela oportunidade de realização desta pesquisa. A Capes, pelo apoio financeiro. Ao laboratório de BIOMATERIAS da UFC.

## REFERÊNCIAS

- 1 - Bohner, M. 2000. Calcium Orthophosphates in Medicine: from Ceramics to Calcium Phosphate Cements. *Injury, Int. J. Care.* Vol. 31.
- 2 - ALVES, H. L. R. Cimento ósseo de fosfato tricálcio: síntese e influência de aditivos na sua injetabilidade. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Materiais da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 3 - SCHMITZ, J. P., HOLLINGER, J. I., MILAM, S. B. Reconstruction of bone using calcium phosphate bone cements: a critical review. *J. Oral. Maxillofac. Surg.*, Elsevier Science direct, v. 57, p. 1122-1126, set. 1999.
- 4 - LEROUX, T.; PEREZ-ORDONEZ, B. P.; VON SCHROEDER H. Osteolysis after the use of a silicon-stabilized tricalcium phosphate-based bone substitute in a radius fracture: a case report. *The Journal of Hand Surgery*, Elsevier Science direct, v. 32, p. 497-500, abr. 2007.
- 5 - PIETAK, A. M.; REID, J. W.; STOTT, M. J.; SAYER, M. Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics. *Biomaterials*, Elsevier Science direct, v. 28, p. 4023-4032, out. 2007
- 6 - CAMIRÉ, C. L.; SAINT –JEAN, S. J.; MOCHALES, C.; NEVSTEN, P.; WANG, J. S.; LIDGREN, L.; MCCARTHY, I.; GINEBRA, M. P. Material characterization and in vivo behavior of silicon substituted alpha-tricalcium phosphate cement. *J Biomed Mater Res*, Wiley Online Library, v. 76B, p. 424-431, fev. 2006.

7 - MARTIN, C. P.; BLUNT, M. O.; MORIATY, P. Nanoparticle Networks on Silicon : Self-Organized or Disorganized ? Nano Letters, ACS Publications, v. 4, p. 2389-2392, out. 2004.

8 - CARDENAS, L. J.; TAKEUCHI, A.; MATSUYA, S.; ISHIKAWA, K. Effects of tricalcium silicate addition on basic properties of  $\alpha$ -tricalcium phosphate cement. Journal of the Ceramic Society of Japan, J-Stage, v.116, p. 83-87, jan. 2008.

9 - CARRODÉGUAS, R. G. Cimentos óseos de fosfatos de cálcio. 2000. Tesis de Doctorado - Centro de Biomateriales, Universidade de la Habana, Habana, Cuba, 2000.

10 - SPIM, J. A.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Ensaios dos Materiais, Rio de Janeiro: LTC: Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A, 2000, 247 p.

11 - GOMIDE, V.S. Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

12 - SANTANA, J. G. A. Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetos de silício destinadas a aplicações térmicas. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na Área de Projetos e Materiais), Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.

13 - PIORINO NETO, F. Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Faculdade de Engenharia Química, Lorena, 2000.

14 - STANLEY, P. Mechanical strength testing of compacted powders. International Journal of Pharmaceutics, Elsevier Science direct, v. 227, p. 27-38, out. 2001.

15 - ALBUQUERQUE, J. S. V. Produção de biocimentos de apatitas nanométricas aplicados como sistemas de liberação controlada de fármacos. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

16 - PEITL FILHO, O. Vitro-cerâmica bioativa de alto desempenho mecânico. 1995. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

17 - SANTOS, L. A. Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras pra o uso na área médico-odontológica. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

18 - ALONSO, L. M. Avaliação de cimentos ósseos de Fosfatos de Cálcio com adições de Aluminato e Silicato de Cálcio. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

## CHARACTERIZATION OF MECHANICAL STRENGTH OF THE BIOCIMENTS BRUSHITE / TRICALCIUM PHOSPHATE INCLUDED WITH SILICON DIOXIDE IN PLANNING OF FACTORIAL EXPERIMENTS

### ABSTRACT

Calcium phosphate biocements have high osteoconductivity, ease of molding, easy handling, excellent biocompatibility and bioactivity. However, the low mechanical strength is the main problem of these biocements therefore, add additives to improve its physical properties is needed. The objective of this research is characterization between the mechanical strength of the biociments brushite / tricalcium phosphate formulated with different concentrations of silicon dioxide by factorial experiment. The biociments were produced by the addition of silicon dioxide of tricalcium phosphate bioceramic. The analyses of these samples were made by diametrical compression according to ABNT-NBR 7222/94, In this essay was handled the universal equipment called Instron 4443 model and for statistical analysis of the factorial experiment was made by (Origin ® 8) software. The results of the mechanical strength of the different compositions biociments showed that the percentage of silicon dioxide present cause influences in the mechanical strength of the material.

Key-words: biociments, brushite, statistical.