

BIOCIMENTOS DE FOSFATO DE TRICÁCIO REFORÇADOS COM SÍLICA NANOMÉTRICA

E. R. Alves¹, J. S. V. Albuquerque¹, J. D. F. Lima¹, R. E. F. Q. Nogueira¹.
Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Bloco 720, CEP
60455-760, Fortaleza - CE, Brasil. E-mail: eryrodrigues@yahoo.com.br

¹Universidade Federal do Ceará- Laboratório de Biomateriais

RESUMO

A grande vantagem dos biocimentos de fosfato de cálcio se deve a facilidade de manipulação e moldagem, conservando a resposta bioativa e osteocondutiva. O objetivo deste trabalho foi à obtenção de novas formulações de biocimentos, mediante a adição 5%, 10% e 15% em peso de sílica nanométrica. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman e ensaio de flexão em três pontos. A análise de DRX revelou a presença de brushita e de β -fosfato tricálcio. Na análise de FTIR foram identificadas a presença de bandas que correspondem aos grupamentos funcionais fosfato, hidroxila e água. O Espectro Raman apresentou no intervalo da região espectral envolvida os modos vibracionais ν_1 , ν_4 , ν_3 e ν_2 do fosfato. No ensaio de flexão em três pontos foi possível observar que a velocidade de propagação da trinca do material é rápida, devido o material ser considerado frágil.

Palavras-chave: Biocimentos de fosfato de cálcio, sílica, brushita.

INTRODUÇÃO

Durante vários anos, as biocerâmicas de fosfato de cálcio foram os materiais de excelência empregados no reparo e substituição do tecido ósseo. Elas podem ser encontradas nas formas de blocos ou granuladas ⁽¹⁾.

Os biocimentos de fosfato de cálcio se apresentam na atualidade como uma alternativa clínica frente às biocerâmicas, devido o seu uso em aplicações biomédicas e também por serem materiais biocompatíveis ^(2,3). A grande vantagem destes biomateriais se deve a facilidade de manipulação e moldagem através de

vias minimamente invasivas conservando a resposta bioativa e osteocondutiva. Este tipo cimento pode ser preparado misturando-se um sal de fosfato de cálcio com água ou com uma solução aquosa ⁽⁴⁾. Este novo material pode ser absorvido pelo organismo com o passar do tempo com a particularidade de seus produtos de degradação não causarem uma resposta negativa por parte do tecido vivo⁽⁵⁾.

Dependendo das fases de fosfato de cálcio que se formam ou se precipitam, quatro tipos de cimentos de fosfato de cálcio (CPC's) podem ser identificados: bruxita, hidroxiapatita, hidroxiapatita deficiente em cálcio e fosfato de cálcio amorfo. O tipo hidroxiapatita deficiente em cálcio é o que mais se assemelha com as características mineralógicas da estrutura óssea ^(6,7). Cada novo biomaterial deve ser submetido aos estudos de caracterização mecânica. Os principais parâmetros que determinam a resistência dos cimentos são a porosidade total, a distribuição de tamanho de poros, a presença de defeitos no sistema e a homogeneidade ou heterogeneidade do sistema ⁽⁸⁾.

Os cimentos de fosfato de cálcio têm seus usos limitados a aplicações de baixa carga, devido principalmente à sua baixa resistência mecânica, além da cinética lenta da reação de cura. O desenvolvimento de cimentos mais resistentes expandiria o uso desses materiais ⁽⁹⁾. Os cimentos de fosfato de cálcio têm sido modificados constantemente na busca de propriedades mais atrativas. Uma das alterações mais comuns que retorna resultados satisfatórios no aumento da resistência mecânica e aceleração da reação de pega é a utilização de aditivos na solução de pega.

A sílica é um material inerte quando interage com os fluídos corpóreos e com os compostos de fosfato de cálcio, quando presente nas formulações dos fosfatos *melhora sua biocompatibilidade e bioatividade*, devido a essas características pode ser empregada como aditivo nas biocerâmicas ⁽¹⁰⁾.

O objetivo principal deste trabalho foi à obtenção de novas formulações de biocimentos, mediante a adição 5%, 10% e 15% em peso de sílica nanométrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção dos biocimentos

Os biocimentos foram obtidos pela reação de β -fosfato tricálcio sintetizado em laboratório e sílica nanométrica com uma solução de ácido fosfórico com

concentração molar igual a 2,0M. A mistura dos sólidos foi realizada em um almofariz de ágata e então transferida para um becker onde o líquido e o pó foram misturados. Logo em seguida, antes que o cimento perdesse sua plasticidade, foi adicionado em moldes. Os moldes foram deixados em temperatura ambiente por 24 horas para secagem. Após esse período os corpos de prova foram retirados para serem realizados os ensaios de caracterização.

Caracterizações

Difração de raios X - As amostras foram caracterizadas em um difratômetro Rigaku (DMAXB) com tubo de cobre operando com voltagem de 40KV e uma corrente de 40mA, os difratogramas foram obtidos varrendo a faixa de 0° - 70°, para identificar as fases cristalinas presentes no material.

Espectroscopia de Infravermelho - Os espectros das amostras foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Nicolet 800 associado a uma célula MTech PAS. Os espectros foram obtidos a 128 varreduras em resolução de 4 cm⁻¹. Os biocimentos foram analisados adotando intervalos de 4000 – 400 cm⁻¹. Isto possibilita a caracterização dos grupos funcionais característicos presentes nas amostras.

Ensaio de Flexão - Para o ensaio de flexão em três pontos dos biocimentos foram confeccionados corpos de prova com geometrias retangulares, com 45 mm de comprimento e 6,4 mm de altura e largura segundo a norma ASTM C 1421-99 com adaptações ⁽¹¹⁾, preparados sem e com entalhes diferentes, de modo a analisar os diferentes comportamentos do material.

Espectroscopia Raman – Os espectros Raman das amostras de biocimentos puro e com sílica foram analisados em um espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon, a temperatura ambiente num intervalo de 0 a 4000 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

A difração de raios X serviu como apoio na identificação das fases presentes nos biocimentos. Os difratogramas de raios X revelou a presença de uma fase majoritária de Brushita e uma fase minoritária de β-fosfato tricálcio (β-TCP), como pode ser visto nas Figuras 1 e 2, não foi possível observar a fase da sílica nos biocimentos.

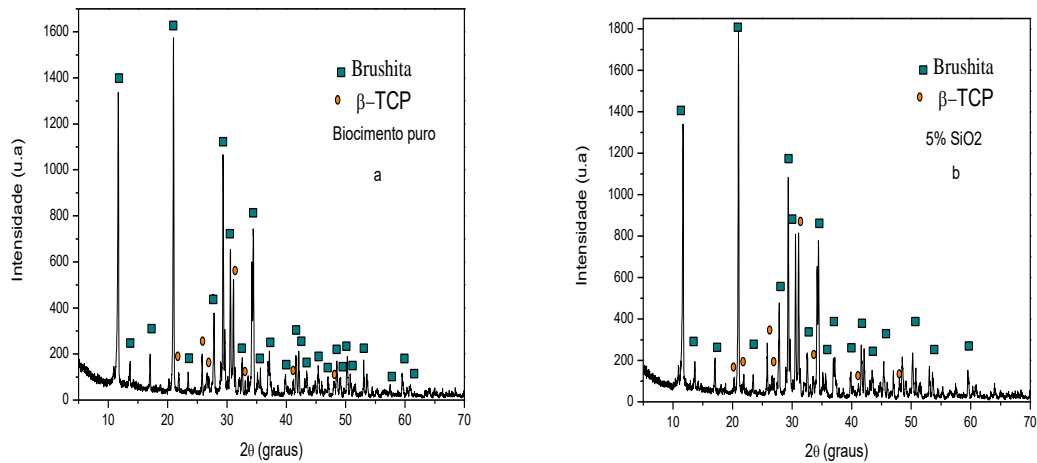


Figura 1 Difratomogramas de raios X do Biocimento puro (a) e com 5% de sílica (b).

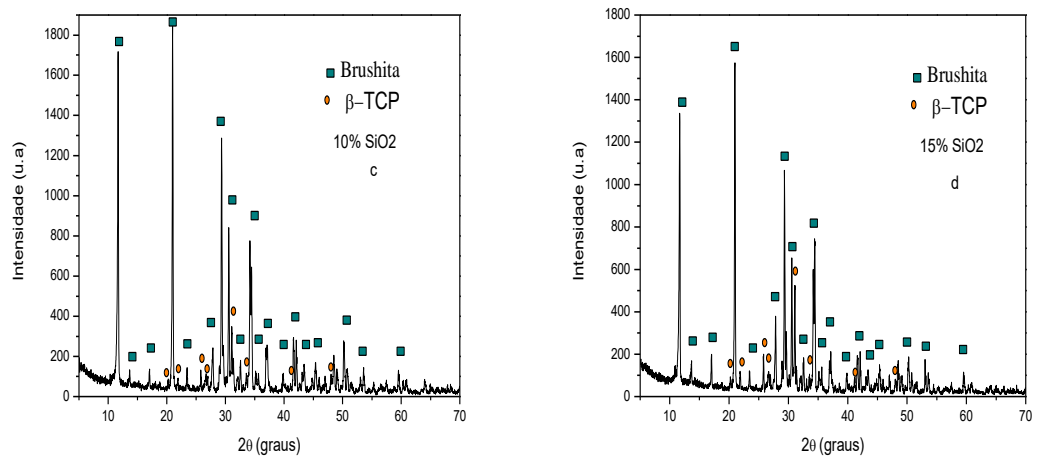


Figura 2 Difratomogramas de raios X do Biocimentos com 10% (c) e 15% (d) de sílica.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros do infravermelho foi possível observar as bandas mais significativas em relação ao fosfato de cálcio, Figuras 3 e 4. A banda larga que aparece na região entre 3700 e 2600 cm^{-1} está associada à água fisicamente adsorvida. A banda em torno de 1649 cm^{-1} é derivada do modo de deformação das moléculas de água $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$. A região entre $700 - 500\text{ cm}^{-1}$ apresenta bandas em 529 cm^{-1} , referentes ao modo de deformação anti-simétrica dos fosfatos $\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$. A banda em 983 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico dos fosfatos $\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$.

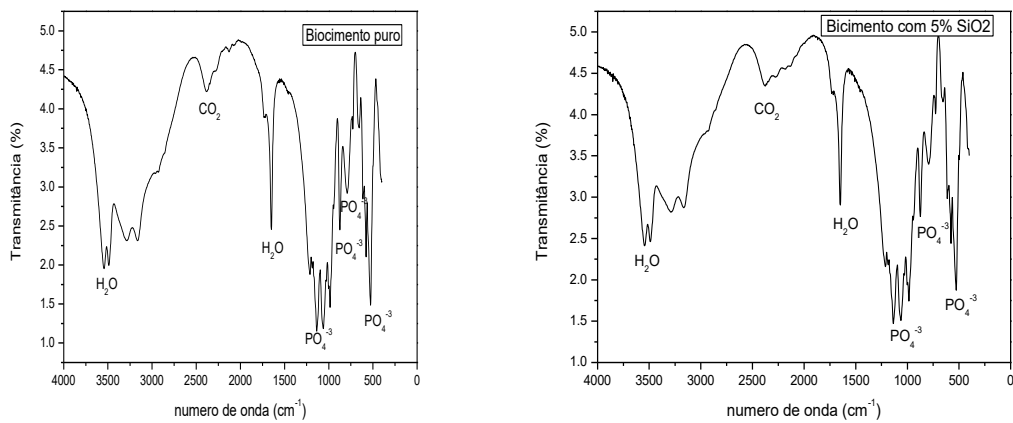


Figura 3 Espectrogramas de FTIR do Biocimentos puro e com 5% de sílica

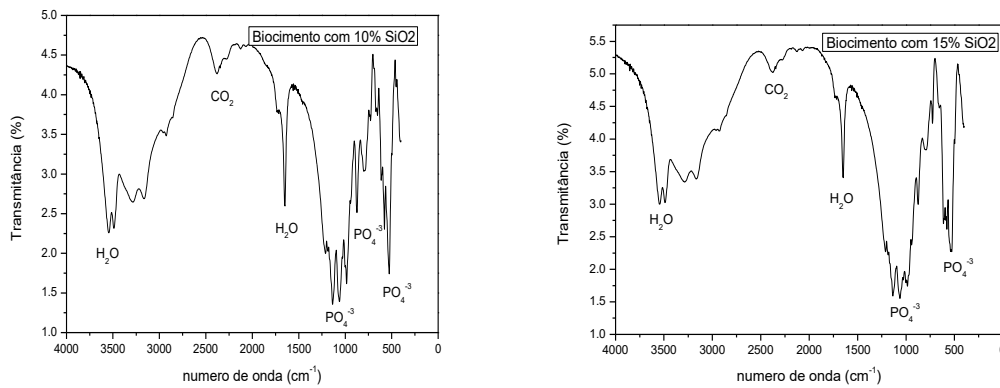


Figura 4 Espectrogramas de FTIR do Biocimentos com 10 e 15% de sílica.

O gráfico da Figura 5 apresenta o resultado do ensaio de flexão em três pontos dos biocimentos, é possível observar no gráfico que a velocidade de propagação da trinca do material é tão rápida que não depende se existe ou não entalhe no biocimento, devido o material ser considerado frágil.

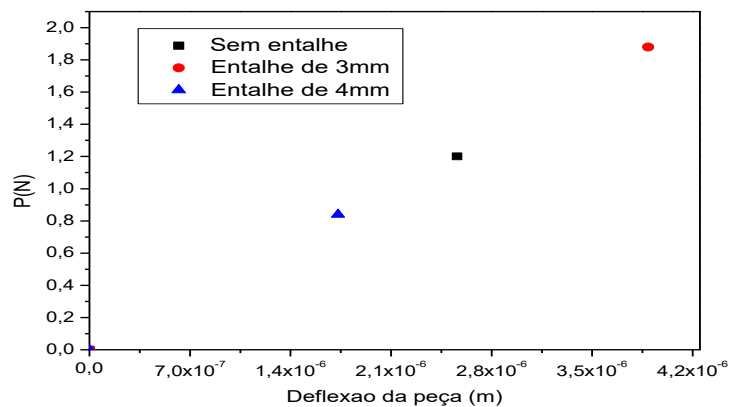


Figura 5 Ensaio de flexão três pontos do biocimento.

Espectroscopia Raman

Visto que cada amostra possui seu conjunto vibracional molecular, o espectro Raman consistirá de uma série de picos, cada um deslocado pela sua frequência vibracional característica da ligação química da molécula presente na amostra, fornecendo assim a sua identificação. Desta forma no espectro do dos biocimentos foram identificados os modos vibracionais ν_1 (963 cm^{-1}), ν_4 (587 cm^{-1}), ν_3 (1046 cm^{-1}) e ν_2 (433 cm^{-1}) do PO_4^{-3} característico da molécula, ver Figura 6.

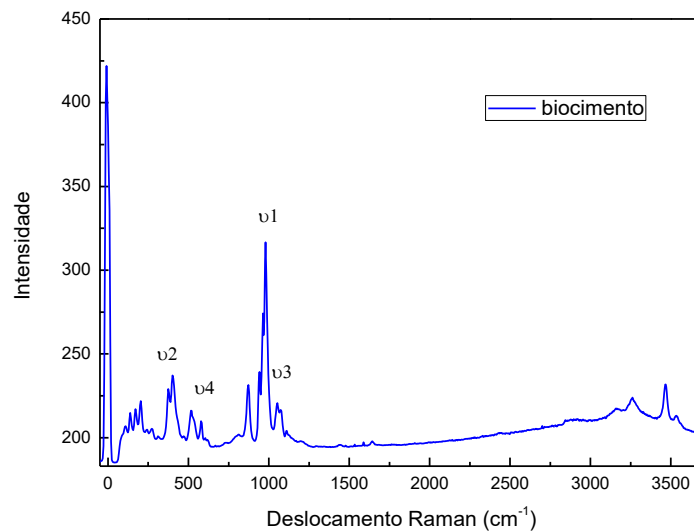


Figura 6 Espectrograma do biocimento.

CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos pode-se observar que os biocimentos são constituídos pelas fases DCPD/ β -TCP mesmo com a adição de sílica. Os resultados também mostraram que as medidas feitas no ensaio de flexão, que a incorporação da sílica não influenciou nos valores de resistência, provavelmente devido a existência de defeitos muito pequenos presentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. ALBUQUERQUE, J. S. V. **Produção de biocimentos de apatitas nanométricas aplicadas como sistema de liberação controlada de fármaco**. 2012, 221p. Tese (Doutorado em Engenharia e ciência de materiais) - Universidade Federal do Ceará UFC, Ceará.
2. CHOW, L.C. Development of self-setting calcium phosphate cements, **J. Ceram. Soc. Jap. v. 99(10), p. 954-964, 1991**.
3. DRIESSENS, F.C.M., FERNÁNDEZ, E., GINEBRA, M.P., BOLTONG, M.G., PLANELL, J.A. Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements, **Anal. Quim. Int, v. 93, p. 38 - 43, 1997**.
4. DRIESSENS, F.C.M., BOLTONG, M.G., BERMÚDEZ, O., PLANELL, J.A. Formulation and setting times of some calcium orthophosphate cements: a pilot study, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 4, p. 503-508, 1993**.
5. HENCH, L.L., WILSON, J. **An Introduction to bioceramics**, Advanced Series in Ceramics, v. 1, World Scientific, London, UK, 1999.
6. NURIT, J., MARGERIT, J., TEROL, A., BOUDEVILLE, P. pH-metric study of the setting reaction of monocalcium phosphate monohydrate/calcium oxide-based cements, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 13, p. 1007-1014, 2002**.
7. CAMARGO, N.H.A., SOARES, C., GEMELLI, E. Síntese e caracterização de biocimentos nanoestruturados para aplicações cirúrgicas ortopédicas-odontológicas, **In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1-14, 2006**.
8. SANTOS, L.A. **Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para uso na Área Médico-Odontológica**, Tese Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
9. Bohner, M. 2000. *Calcium Orthophosphates in Medicine: from Ceramics to Calcium Phosphate Cements*. **Injury, Int. J. Care. Vol. 31**.
10. Pietak, A. M., et al. Silicon Substitution in the Calcium Phosphate **Bioceramics. Biomaterials. 2007, Vol. 28**.
11. ASTM C 1421-99, Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, **ASTM Committee C-28 Annual Book of ASTM Standards, p. 1-32, 1999**.

BIOCIMENTOS OF PHOSPHATE TRICÁCIO REINFORCED WITH NANOCRYSTALLINE SILICA PARTICLES

ABSTRACT

The great advantage of biocimentos calcium phosphate is due to ease of handling and molding, maintaining the response bioactive and osteoconductive. The objective of this study was to obtain new formulations biocimentos by adding 5%, 10% and 15% by weight of silica nanometer. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and bending test on three points. The XRD analysis showed the presence of brushita and β -phosphate tricácio. In FTIR analysis identified the presence of bands that correspond to functional groups phosphate, hydroxyl and water. The Raman spectrum showed the range of the spectral region involved vibrational modes ν_1 , ν_4 , ν_3 ν_2 and phosphate. In the bending test at three points was observed that the rate of crack propagation of the material is fast, because the material is considered brittle.

K

e
y

w
o
r
d
s
:

B
i
o
c
i
m
e
n
t
o
s

c
a
l
c
i
u
m