

Síntese e Avaliação de Cimento Ósseo com Diferentes Concentrações de Brushita

O. C. Morúa^{1,2*}; M. J. B. Cardoso^{1,2}; K. A. S. Farias^{1,2}; M. A. R. Barbero³; R. G. Carrodeguas⁴; M. V. L. Fook^{1,2}

¹ Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

² Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais - CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil.

³ Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid, España

⁴ AzureBio SL, Tres Cantos, Madrid, España

(Recebido em 20/7/2017; revisado em 27/07/2017; aceito em 01/08/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste estudo foi sintetizar por via química cimento ósseo com brushita em diferentes composições, e avaliar a formação microestrutural, fases cristalinas presentes e a influência das composições e quantidade de água na propriedade mecânica de resistência à compressão. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e propriedade mecânica. Os resultados de DRX confirmaram a presença da fase brushita e wollastonita. Na MEV foi constatado a presença de aglomerados de partículas de cada fase e uma redução dos tamanhos de partículas. Na propriedade mecânica foi observado que a quantidade de água influenciou tanto na porosidade como na resistência à compressão das composições. Conclui-se que o cimento ósseo com brushita sintetizado apresentou as fases cristalinas e a morfologia esperadas, tanto as composições como a quantidade de água influenciaram na propriedade mecânica do cimento desenvolvido.

Palavras-chave: Biomateriais; Cimentos; Brushita; Wollastonita

Abstract:

The objective of this study was to chemically synthesize brushite bone cement in different compositions and to evaluate the microstructural formation, crystalline phases present and the influence of the compositions and amount of water on the mechanical property of compression resistance. Characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and mechanical properties. The XRD results confirmed the presence of the brushite and wollastonite phases. In the SEM it was verified the presence of particle agglomerates of each phase and a reduction of the particle sizes. In mechanical properties, it was observed that the amount of water influenced both the porosity and the compressive strength of the compositions. It was concluded that the synthesized brushite bone cement presented the expected crystalline phases and morphology, both the compositions and the amount of water influenced the mechanical properties of the developed cement.

Palavras-chave: Biomaterials; Cements; Brushite; Wollastonite.

1. Introdução

A substituição e restauração de tecidos ósseos na área da medicina regenerativa é considerada como um dos procedimentos cirúrgicos mais comuns realizados no mundo todo. Entre as variadas técnicas para a regeneração do tecido ósseo, o uso dos biomateriais como substitutos ósseos foram incorporados para ajudar a regenerar rapidamente os defeitos do tecido [1], [2].

Biomateriais de enchimento como os cimentos ósseos são maioritariamente utilizados nas áreas da odontologia e ortopedia: na reparação da perfuração da raiz do dente,

revestimento da polpa dentária, na cirurgia do quadril, coluna vertebral e como componente principal para fixar as próteses dentro dos ossos. Dentre os cimentos ósseos utilizados estão os cimentos de fosfato de cálcio, fosfatos de magnésio, sulfato de cálcio e de silicato de cálcio devido a suas propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e propriedades osteogênicas [3]–[6].

Os cimentos ósseos baseados em silicato de cálcio são formulados a partir de uma solução de ácido fosfórico e pó de wollastonita (CaSiO_3) (siglas em inglês Wo-CBPC) através de uma reação exotérmica, formando uma pasta que endurece espontaneamente a temperatura corpórea. O produto final

* E-mail: cumberbatch.otto@gmail.com (O. C. Morúa)

dessa mistura é conhecida como brushita (fosfato dicálcico di-hidratado), representada pela equação química (1) [4], [6], [7].



O estudo dos cimentos de brushita tem importância devido sua boa capacidade de reabsorção que é causada principalmente pela solubilidade da brushita nas condições fisiológicas, além de possuírem uma boa degradabilidade, osseointegrabilidade e apoiar às células osteoblásticas à: adesão, proliferação, diferenciação e formação do osso mais rápido do que os cimentos de apatita [1], [7]–[9].

Por outro lado, as desvantagens da utilização dos cimentos de brushita como biomateriais de enchimento ósseo são principalmente a alta porosidade que provoca consequentemente fraca resistência mecânica e a sua rápida reação de cura [10], [11].

De acordo com o exposto o objetivo deste estudo foi sintetizar por via química cimento ósseo de brushita em diferentes composições, e avaliar a formação microestrutural, fases cristalinas presentes e a influência das composições na propriedade mecânica de resistência à compressão.

2. Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados foram CaSiO_3 (VANSIL W-40, Vanderbilt Co.), H_3PO_4 (85%, VETEC) de grau analítico e todas as soluções preparadas com água destilada.

Foi utilizado 6mL de solução, onde as quantidades de ácido orto-fosfórico necessário foram calculadas através da equação química a partir de uma massa fixa de 5g de wollastonita, misturadas manualmente durante um tempo de 40 segundos aproximadamente para obter composições de 30%, 50% e 70% de formação de fase brushita, denominadas de A, B e C respectivamente.

A pasta de cimento foi colocada num molde de teflon, para obtenção de 5 corpos de prova de cada composição com dimensões similares de $5,8 \pm 0,1$ mm de diâmetro e $12,3 \pm 0,1$ mm de altura, conforme à Norma ABNT NBR ISO 5833. Os corpos de prova ficaram por 24 horas para sua cura em um ambiente a temperatura de 25 ± 5 °C e umidade relativa de 80 ± 10 % aproximadamente.

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X – DRX (Shimadzu, modelo - XRD-7000, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40kV, corrente 30mA, ângulo de varrido, $5\text{-}70^\circ$ (2θ) e uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

Para a quantificação das fases foi utilizado o Método de Rietveld e o programa General System Analyzer Structure (GSAS II), com as fichas estruturais CIF code16132 (brushita) e code20571 (wollastonita) do ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Os parâmetros instrumentais foram previamente calculados empregando um padrão NIST660a de LaB6. Os valores de fator de confiança do processo de refinamento R_{wp} (*R-weighted pattern*) atingidos nas amostras A, B e C foram 14.3%, 16.8% e 18.9%

respectivamente que são aceitáveis para amostras com mais de uma fase cristalina.

Espectroscopia Raman Reinshaw (In Via, UK) com um laser vermelho (785 nm), Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (PHENOM, modelo - TM PRO-X) e a Propriedade Mecânica de resistência à compressão em um equipamento (INSTRON, modelo - 3366, com uma velocidade constante de 1 mm/min).

3. Resultados e Discussões

3.1 Difração de Raios X

As amostras obtidas pelo método de dissolução - precipitação foram analisadas por difração de raios x e nos difratogramas se observou a presença das fases cristalinas e os picos correspondentes com os esperados. Na Figura 1 se observam os difratogramas de raios x das amostras sintetizadas com informações detalhas do refinamento Rietveld, onde é possível observar o ajuste entre o difratogramas observado, padrão de DRX calculado pelo refinamento e a diferença entre ambos.

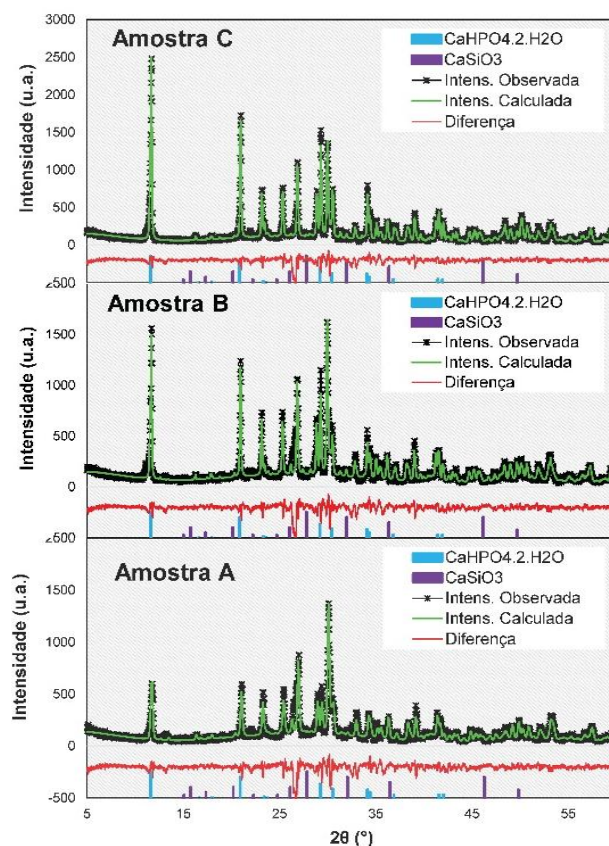


Figura 1. Difratogramas de raios x dos cimentos ósseos nas diferentes composições.

De acordo com os difratogramas da Figura 1 verifica-se os picos característicos de brushita em 12° , 21° , 32° , 34° e picos característicos a wollastonita em 23° , 25° , 27° , 30° , 35° , 39° aproximadamente, os resultados corroboram com outros

autores que realizaram pesquisas com cimentos ósseos [7], [12].

Os valores dos parâmetros cristalográficos obtidos através do refinamento de Rietveld estão apresentados na Tabela 1, onde verificamos que as amostras obtidas possuem duas fases cristalinas; brushita e wollastonita, com seus respectivos sistemas cristalinos, grupo espacial, parâmetros de rede e quantidade de fases cristalinas presentes.

De acordo com os resultados observado na Tabela 1, não foi atingido as quantidades de fases esperadas nas proporções definidas de 30%, 50% e 70% de brushita, isso devido a

quantidade de água presente na solução de ácido fosfórico que reduz a concentração molar aproximadamente 10 vezes menor, com as baixas concentrações do ácido a cinética da reação é lenta e considerando que a reação está controlada por um processo de dissolução-precipitação é possível que toda a fase não se forme, entretanto com o aumento da quantidade de ácido fosfórico há uma acréscimo da concentração molar da solução que consequentemente um aumentou da fase brushita formada.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos das amostras A, B e C.

Fase	Brushita	Wollastonita
Fórmula Química	$(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$	$(CaSiO_3)$
Estrutura Cristalina	<i>Monoclínica centrada</i>	<i>Triclínica</i>
Grupo Espacial	<i>I1a1</i>	<i>P-1</i>
Parâmetros de Rede		
A	$a=5.81287$ $b=15.18339$ $c=6.23897$ $\alpha=90.0$ $\beta=116.36$ $\lambda=90.0$	$a=7.92821$ $b=7.30948$ $c=7.06725$ $\alpha=89.994$ $\beta=95.184$ $\lambda=103.551$
B	$a=5.81383$ $b=15.18627$ $c=6.24435$ $\alpha=90.0$ $\beta=116.382$ $\lambda=90.00$	$a=7.92957$ $b=7.32264$ $c=7.06684$ $\alpha=90.108$ $\beta=95.228$ $\lambda=103.460$
C	$a=5.81467$ $b=15.17438$ $c=6.24271$ $\alpha=90.0$ $\beta=116.377$ $\lambda=90.0$	$a=7.93332$ $b=7.28490$ $c=7.06896$ $\alpha=90.154$ $\beta=95.225$ $\lambda=103.658$
Quantidade de Fases (%)		
A	28,1	71,9
B	45,7	54,3
C	60,9	39,1

3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos cimentos ósseos das amostras sintetizadas com diferentes composições são observados na Figura 2, onde verificamos que as distintas amostras possuem picos característicos do espectro da brushita que se encontram nos comprimentos de onda, 330 e 411 cm^{-1} e os da wollastonita em 636 e 973 cm^{-1} que estão de acordo com o banco de dados online RRUFF-Project website e que corroboram com os trabalhos de pesquisa realizados por [13], [14]. Também constatamos que há alterações dos espectros Raman com o aumento da formação da fase brushita, o que confere com os resultados da difração de raios X.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 3 se observa as micrografias dos cimentos ósseos nas amostras com diferentes proporções de brushita, onde mostra-se uma morfologia superficial irregular formada por aglomerados que exibem um crescimento de partículas com formatos lamelares e esféricas em todas as amostras analisadas, entretanto, a medida que a proporção da formação de brushita aumenta verifica-se uma redução dos aglomerados de partículas com forma de agulhas e um aumento da arredondadas.

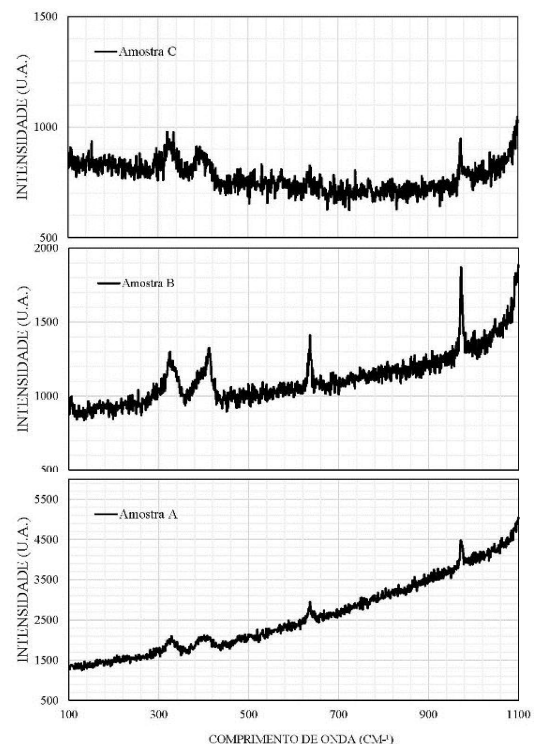


Figura 2. Espectros Raman das composições dos cimentos ósseos.

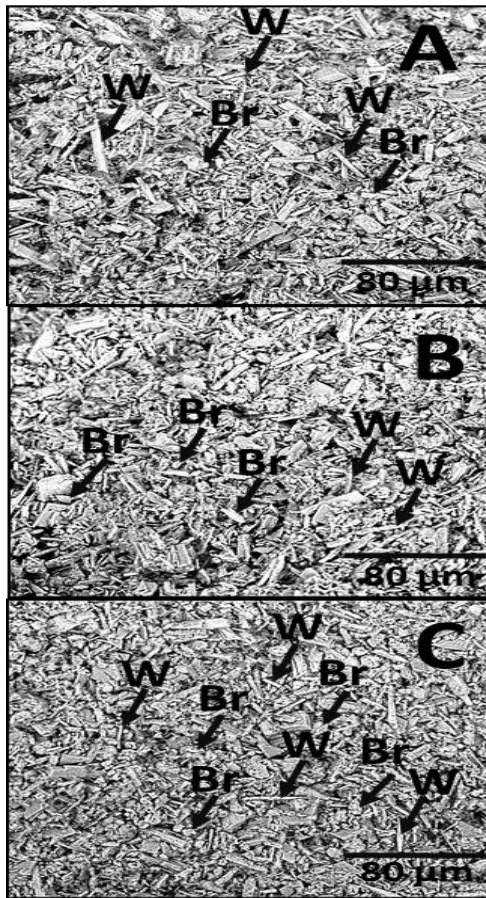


Figura 3. Micrografia dos cimentos ósseos das amostras A, B e C, onde a wollastonita é representada por (W) e a brushita por (Br).

Corroboram com os trabalhos realizados por [15], [16] que confirmou que as partículas de wollastonita apresentam uma morfologia na sua maioria com formas agulhas e [17], [18] nos seus estudos mostrou que as partículas de brushita apresentam morfologia irregular e mais arredondadas, a mudança está de acordo com o mecanismo de dissolução-precipitação.

A partir das micrografias eletrônica de varredura e com auxílio do software livre de tratamento de imagens o “imagem J” foi possível calcular os tamanhos das partículas formadas pelo processo de síntese e formar uma gráfico de distribuição dos tamanhos das partículas normal e acumulada apresentada na Figura 4, onde podemos constatar a forma de distribuição e organização das partículas para as diferentes composições. Além disso, pode-se observar um estreitamento da distribuição das partículas a tamanhos menores, ou seja, um aumento da concentração de partículas de 5 a 25 µm.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos tamanhos de partículas nas porcentagens de 10%, 50% e 90% das amostras A, B e C, onde se observou em todas uma redução dos tamanhos das partículas nas diferentes porcentagens, que está relacionada com a diminuição da quantidade da fase wollastonita e um aumento da fase brushita e da morfologia

apresentadas por estas fases corroborando com os resultados do DRX e do MEV.

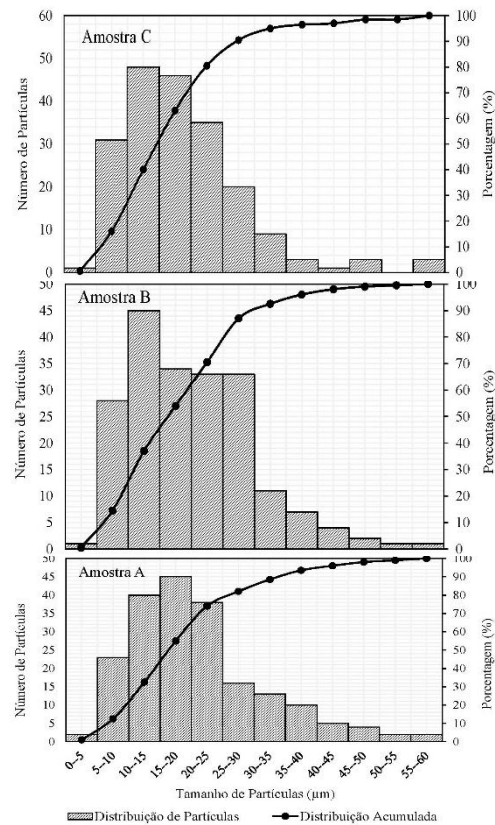


Figura 4. Distribuições dos tamanhos das partículas normal e acumulada das amostras dos cimentos ósseos.

Tabela 2. Tamanhos de partículas nas porcentagens de 10%, 50% e 90% das amostras A, B e C.

Amostra	Tamanho de Partículas (µm)		
	10%	50%	90%
A	7,5	17	35
B	6	16	30
C	5	15	25

3.4 Propriedades Mecânicas (compressão)

Na Tabela 3 são apresentados as médias dos resultados do esforço à compressão (MPa) e a porosidade (%) dos corpos de prova analisados dos cimentos ósseos nas diferentes composições, que apresentaram baixa resistência à compressão e alta porosidade gerada em todas as amostras.

A porosidade formada das amostras esta correlacionado com a quantidade de água adicionada durante a síntese por dissolução-precipitação que com o aumento da quantidade de água ocorre um acréscimo da porosidade, e conseqüentemente uma diminuição da resistência à compressão. Outro fator que pode alterar a resistência à compressão é a quantidade de fase brushita presente na composição, que aumenta a resistência com seu acréscimo, provavelmente devido, a fase brushita

atuar com agente cimentante que liga os constituintes do cimento ósseo.

Tabela 3. Média dos valores da resistência à compressão e porosidade dos corpos de prova.

Amostras	Resistência a Compressão (MPa)	Porosidade (%)
A	0,7	56,5
B	0,8	55,8
C	1,7	55,1

Luo, 2016 [19] fez estudos diferentes tipos de cimentos e constatou que o cimento de brushita apresentou uma alta resistência e menor porosidade entre os cimentos o que corrobora com os resultados. Correa, 2011 [20] e Liu, 2016 [21] fizeram um estudo dos cimentos ósseo utilizando a wollastonita para melhorar a propriedade mecânica, contudo observa-se nas amostras sintetizadas neste estudo que a maior concentração de wollastonita não implica uma melhor propriedade mecânica.

Conclusões

A difração de raios X confirmou com precisão as diferentes proporções formadas das fases cristalinas de brushita e wollastonita das amostras de cimento ósseo sintetizadas por dissolução-precipitação, que foram valores próximos aos definidos na metodologia. Na microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que na morfologia das partículas com forma de agulhas correspondente à wollastonita e as arredondadas à brushita. O tamanho de partículas determinadas a partir das micrografias mostraram a diminuição dos tamanhos com o aumento da fase brushita na composição. As amostras apresentaram alta porosidade como consequência da quantidade de água durante a síntese. O ensaio mecânico de compressão das amostras sintetizadas apresentou um baixo valor inferior aos reportados na literatura para aplicações médicas (10-30 MPa). A amostra C foi a que apresentou melhores resultados durante toda a pesquisa; tendo uma formação e tamanho das partículas uniformes e regular, tendo a maior quantidade de fase brushita que vem associado com a melhor propriedade mecânica composições estudadas.

Referências

[1] T. Sopcak et al., “Effect of phase composition of calcium silicate phosphate component on properties of brushite based composite cements,” *Mater. Charact.*, vol. 117, pp. 17–29, 2016.

[2] M. D. Gimeno, “Sustitutivos óseos en fracturas del radio distal Bone substitutes in distal radius fractures,” *Patol. Del Apar. Locomot.*, vol. 5, pp. 82–90, 2007.

[3] S. V. Dorozhkin, “Calcium orthophosphate cements for biomedical application,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 3028–3057, 2008.

[4] G. Mosselmans et al., “Thermal hardening and structure of a phosphorus containing cementitious model material: Phosphoric acid-wollastonite,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 88, no. 3, pp. 723–729, 2007.

[5] L. L. M. F. P. Pompeu, G. L. Santos, V. C. Pandolfelli, and I. R. Oliveira, “Aluminatos de cálcio e seu potencial para aplicação em endodontia e ortopedia,” *Cerâmica*, vol. 59, pp. 216–224, 2013.

[6] E. Hughes, T. Yanni, P. Jamshidi, and L. M. Grover, “Inorganic cements for biomedical application: calcium phosphate, calcium sulphate and calcium silicate,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 114, no. 2, pp. 65–76, 2015.

[7] H. A. Colorado, C. Hiel, T. Hahn, and J. M. Yang, “Wollastonite-Based Chemically Bonded Phosphate Ceramic Composites,” in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Dr. John C., In Tech, 2011, p. 684.

[8] S. V. Dorozhkin, “Self-Setting Calcium Orthophosphate Formulations: Cements, Concretes, Pastes and Putties,” *Int. J. Mater. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–48, 2011.

[9] S. Padilla et al., “Novel Nanostructured Zn-substituted Monetite Based Biomaterial for Bone Regeneration,” *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 1–11, 2015.

[10] M. P. Hofmann, A. R. Mohammed, Y. Perrie, U. Gbureck, and J. E. Barralet, “High-strength resorbable brushite bone cement with controlled drug-releasing capabilities,” *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 1, pp. 43–49, 2009.

[11] T. Sopcak, L. Medvecky, M. Giretova, A. Kovalcikova, R. Stulajterova, and J. Durisin, “Phase transformations, microstructure formation and in vitro osteoblast response in calcium silicate/brushite cement composites,” *Biomed. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 13–45, 2016.

[12] H. A. Colorado, Z. Wang, and J. M. Yang, “Inorganic phosphate cement fabricated with wollastonite, barium titanate, and phosphoric acid,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 62, pp. 13–21, 2015.

[13] V. Swamy, L. S. Dubrovinsky, and F. Tutti, “High-temperature Raman spectra and Thermal Expansion of Wollastonite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 9, pp. 2237–2247, 1997.

[14] G. Penel et al., “Raman microspectrometry studies of brushite cement: In vivo evolution in a sheep model,” *Bone*, vol. 25, no. 1, pp. 81–84, 1999.

[15] H. A. Colorado, “Mechanical Behavior and Thermal Stability of Acid-Base Phosphate Cements and

- Composites Fabricated at Ambient Temperature,” University of California, 2013.
- [16] X. Hou, H. Ding, Y. Liang, Y. X. Zheng, Z. D. Yang, and H. N. Luo, “Mechanism of surface hydrophobicity modification of wollastonite powder,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 17, no. 1, pp. 260–266, 2013.
- [17] G. Cama et al., “Preparation and properties of macroporous brushite bone cements,” *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 6, pp. 2161–2168, 2009.
- [18] N. Rattanachan and S. T. Srakaewa, “Effect of Apatite Wollastonite Glass Ceramic Addition on Brushite Bone Cement Containing Chitosan,” vol. 506, pp. 106–109, 2012.
- [19] J. Luo, I. Ajaxon, M. Pau, and C. Persson, “Compressive, diametral tensile and biaxial flexural strength of cutting-edge calcium phosphate cements,” vol. 60, pp. 617–627, 2016.
- [20] D. Correa, A. Almirall, R. García, L. A. Santos, A. De Aza, and J. A. Delgado, “Cementos Biomédicos de Fosfato Tricálcico Reforzados con Silicatos y Aluminatos de Calcio-Preparación, Caracterización y Estudios de biodegradación,” vol. 6, no. 3, pp. 100–103, 2011.
- [21] J. Liu, J. Li, J. Ye, and F. He, “Setting behavior, mechanical property and biocompatibility of anti-washout wollastonite/calcium phosphate composite cement,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13670–13681, 2016.