

INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA INJETABILIDADE DO CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO E DA MISTURA DAS FASES CA:CA₂

T. L. Andrade, D. C. Matsuo, R. M. Parreira, I. R. Oliveira

Universidade do Vale do Paraíba – Univap

Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos – SP, 12244-000

andrade_talita@hotmail.com

RESUMO

Materiais usados comumente em cirurgias de preenchimento ósseo na odontologia e ortopedia requerem procedimentos extremamente invasivos. No entanto, as melhorias impostas às propriedades dos materiais devem favorecer ao cirurgião a utilização de técnicas cirúrgicas minimamente invasivas, com o uso de materiais injetáveis. Neste sentido, o cimento de aluminato de cálcio vem sendo estudado bem como a síntese de suas fases componentes. Neste trabalho, a injetabilidade do cimento de aluminato de cálcio comercial (CAC) e da mistura das fases CA:CA₂ (50:50) foi avaliada em função da presença de aditivos usando um aparato composto por um suporte, um trilho, um peso cilíndrico e uma seringa descartável suprida de uma agulha. Também foi avaliada a influência dos aditivos sobre a resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade aparente dos materiais utilizados. Por meio do uso da combinação das fases sintetizadas CA:CA₂ não foi possível a obtenção de melhores propriedades quando comparado ao uso de CAC comercial. A adição de Hidroxiapatita (HA) propicia a obtenção de um material com maior resistência mecânica. Entretanto, para a injetabilidade do sistema ainda é necessário ajustes na distribuição de tamanho de partículas a fim de evitar um maior consumo de água.

Palavras-chave: cimento, fases, injetabilidade, resistência, porosidade.

INTRODUÇÃO

Um biomaterial a base de cimento de aluminato de cálcio (CAC) vem sendo estudado com grande potencial na Endodontia^(1,2). Este material é composto principalmente pelas fases $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) e dialuminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_2$) as quais são responsáveis pelo seu processo de endurecimento hidráulico⁽³⁾. A dissolução dessas fases em contato com a água promove a liberação dos íons Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e OH^- , o que é seguido pela precipitação de hidratos de aluminato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de alumínio (AH) devido a saturação da solução⁽⁴⁾.

A aplicação do CAC como biomaterial na endodontia preserva as propriedades positivas e supera algumas limitações apresentadas pelo material de maior aceitação no mercado, o MTA (Mineral Trioxide Aggregate). Algumas características que indicam as vantagens do CAC são: a sua coloração branca, o desenvolvimento de pega hidráulica não necessitando de campo seco para sua aplicação, baixa temperatura durante a pega e um tempo de reação que pode ser controlado pela adição de aditivos específicos⁽²⁾.

Rotas de produção do cimento de aluminato de cálcio foram estudadas previamente⁽⁵⁾ com a finalidade de conhecer os processos de síntese e indicar a melhor rota para a produção isolada das fases CA e CA_2 , e assim desenvolver uma composição mais adequada, visando à obtenção de um material com maior pureza, atendendo as necessidades do cimento para aplicações na área da saúde, e assim potencializando o uso do CAC na Endodontia⁽⁵⁾.

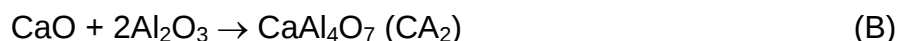
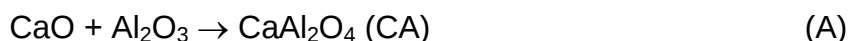
Algumas propriedades importantes para essas aplicações dizem respeito à injetabilidade e resistência mecânica do material. A injetabilidade visa favorecer ao cirurgião a utilização de técnicas cirúrgicas minimamente invasivas. Para tal aplicação faz-se necessário a preparação de materiais com elevada fluidez e coesão, que possam ser aplicados com facilidade e sejam capazes de preencher a área afetada. Isso pode ser obtido por meio da adição de aditivos dispersantes e plastificantes favorecendo uma boa injetabilidade do material^(6,7). A vantagem da utilização de um cimento injetável está na preparação *in-situ*, redução do tempo de cirurgia, mínima cavidade para a implantação e perfeito ajuste à geometria óssea do defeito, tendo como consequência menores traumas e melhoria da qualidade de vida do paciente⁽⁸⁾. Quanto à resistência mecânica à compressão, o material endodôntico deve resistir aos esforços de mastigação ao longo do tempo de vida útil da

restauração, além de apresentar uma adequada capacidade seladora a fim de evitar uma infecção por invasão de bactéria e subseqüentes cirurgias de revisão⁽⁹⁾.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de aditivos sobre a resistência mecânica à compressão, porosidade aparente e injetabilidade do CAC comercial e da mistura das fases CA:CA₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram o cimento de aluminato de cálcio (CAC) comercial (Kerneos) e as fases CA e CA₂. As fases de cimento de aluminato de cálcio foram previamente sintetizados por meio da calcinação de CaO (Vetec) e Al₂O₃ (Almatis), utilizando-se um forno Lindberg Blue, em diferentes temperaturas por uma hora. As reações envolvidas na síntese das fases CA e CA₂ são apresentadas abaixo:



Após a síntese das fases, o pó foi moído usando moinho de bolas durante 17 horas, mantendo-se uma razão bola de Al₂O₃/pó de 5:1 e posteriormente em um moinho de alta energia (Pulverisette 5, Fritsch) fixando-se rotação em 300 rpm por 40 minutos.

O CAC comercial bem como a mistura das fases (50:50) foram caracterizados quanto a sua resistência mecânica, porosidade aparente e injetabilidade na presença de aditivos, mantendo-se o MTA como material de controle.

Suspensões aquosas de CAC comercial e da mistura das fases (77 %-p de sólidos) foram preparada na presença de dispersante (0,6%-p) e plastificante (2,8%-p) contendo ou não outros aditivos hidroxiapatita e microsílica 920U (20%-p) e radiopaco Bi₂O₃ (25%-p). Tais suspensões foram usadas na preparações de amostras (16 mm de diâmetro x 18 mm de altura) as quais foram mantidas a 37°C em uma estufa em ambiente saturado durante 12 horas, em seguida foram desmoldadas e imersas em solução de fluido corporal (Rigo 1,5, Tabela 1) e retornados para a estufa a 37°C. Após determinados intervalos de tempo (1, 3, 7, 15 e 30 dias), as amostras úmidas foram submetidas a ensaios de resistência mecânica

enquanto outras amostras foram secas a 110°C durante 48 horas e submetidas a medidas de porosidade aparente.

A preparação da solução de fluido corporal simuladora seguiu procedimento de preparação descrito na literatura por Rigo⁽¹⁰⁾, como apresentado na Tabela 1. A solução foi preparada utilizando-se uma quantidade dos reagentes 1,5 vezes superior (SBF 1,5) a concentração de íons (mM) inorgânicos presentes no plasma humano, a fim de acelerar a formação de apatita.

Tabela 1: Preparação de solução de fluido corporal simulado de acordo com Rigo (1L).

Reagente	Ordem	SBF 1,5 Rigo
Água	#0	400 ml
NaCl	#1	11.992 g
KCl	#2	0.529 g
K ₂ HPO ₄	#3	0.335 g
NaHCO ₃	#4	0.261 g
Na ₂ SO ₄	#5	0.458 g
HCl 0.1M	#6	15 ml
CaCl ₂ .2H ₂ O	#7	0.551 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	#8	0.107 g
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ 0.05M	#9	Teor necessário para ajuste pH= 7.25
HCl 0.1M	#10	Teor necessário para ajuste pH= 7.25

A resistência à compressão uniaxial foi medida usando uma máquina de ensaios EMIC (DL10000) utilizando-se uma velocidade de deslocamento de 0,15 mm/min para pelo menos cinco amostras de cada composição. A tensão de ruptura σ_R (MPa) foi calculada de acordo com a equação:

$$\sigma_R = \frac{4P}{\pi D^2} \quad (C)$$

onde $P(N)$ é a carga máxima requerida para fraturar cada amostra e D (mm) é o diâmetro médio das amostras.

A porosidade aparente foi avaliada de acordo com o método de imersão (princípio de Archimedes) usando querosene como líquido de imersão (ASTM C830). As amostras em triplicata são inicialmente pesadas a seco (M_s) e após 1 hora de imersão em querosene sob vácuo, as amostras são novamente pesadas quando imersas no líquido (M_i) e úmidas (M_u). Assim, a porosidade aparente é calculada pela massa de líquido retida em seus poros abertos como apresentado pela equação:

$$PA = \left[\frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \right] \times 100 \quad (D)$$

Quanto aos ensaios de injetabilidade suspensões foram preparadas como descrito anteriormente e vertidas em seringas sobre uma mesa vibratória visando à eliminação de bolhas de ar e posteriormente foram colocadas no aparato de injetabilidade.

O aparato de injetabilidade é composto por um suporte, um trilho, um peso cilíndrico e uma seringa descartável suprida de uma ponteira plástica como apresentado na Figura 1.



Figura 1: Aparato para avaliação da injetabilidade do cimento de aluminato comercial e das fases CA e CA_2 .

O ensaio consistiu em quantificar as massas residuais de cimento retidas em seringa após a aplicação instantânea de uma força de 50N durante 5s. Foram usadas seringas poliméricas de 5 ml, conectadas a uma ponteira plástica aplicadora com “0,019” de diâmetro. Para cada injeção foi realizada a pesagem da seringa vazia (M_0), da seringa preenchida (M_1) e da seringa após injeção (M_2). A injetabilidade foi calculada através da equação:

$$Injetabilidade(\%) = \left[\frac{(M_1 - M_0) - (M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \right] \times 100 \quad (E)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência mecânica e porosidade aparente para o CAC comercial e para a mistura das fases CA:CA₂ na presença de hidroxiapatita e microssílica 920U são apresentados na Figura 2.

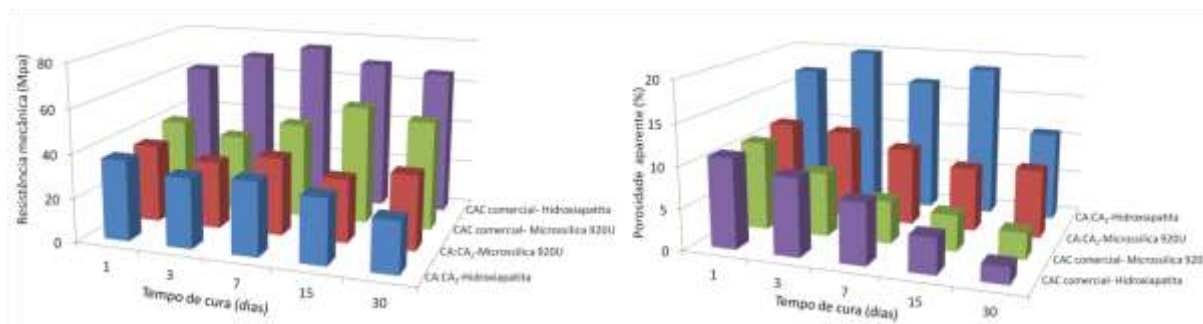


Figura 2: Resistência mecânica e porosidade aparente em função do tempo de cura para amostras de CAC comercial e das mistura das fases CA:CA₂ na presença de dispersante, plastificante e dos aditivos hidroxiapatita e microssílica 920U (20%-p).

Observa-se que o CAC comercial apresenta resistência mecânica superior a mistura das fases. Com relação a influência dos aditivos hidroxiapatita e microssílica observa-se que ambos resultaram em porosidades baixas, mas a hidroxiapatita contribuiu para um aumento significativo da resistência mecânica. Efeito oposto foi verificado para a mistura das fases uma vez que embora tenha sido observada uma diferença significativa na porosidade, os aditivos resultaram em resistências próximas.

A influência do aditivo radiopaco é apresentada na Figura 3 para o sistema no qual a resistência mecânica foi otimizada, CAC-HA. Observa-se uma queda da resistência do sistema na presença de Bi_2O_3 . A presença do aditivo radiopaco resultou no aumento da quantidade de poros o que deve prejudicar a capacidade seladora do material diminuindo a sua capacidade de evitar uma infecção por invasão de bactéria e subsequentes cirurgias de revisão. Entretanto, ainda apresenta melhor resultado quando comparado ao MTA.

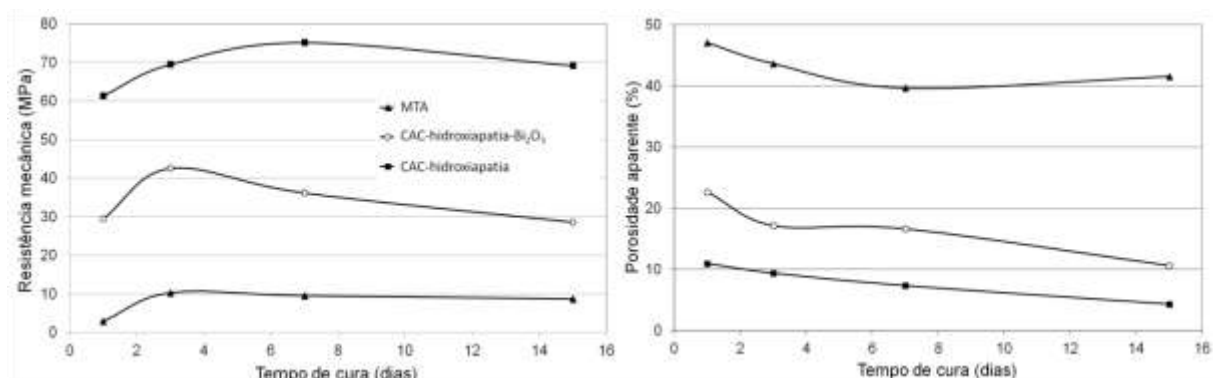


Figura 3: Resistência mecânica e porosidade aparente em função do tempo de cura para amostras de CAC na presença de dispersante (0,6%-p), plastificante (2,8%-p) e dos aditivos hidroxiapatita (20%-p) e óxido de bismuto (25%-p). MTA é usado como controle.

Os resultados quanto à injetabilidade são apresentados na Tabela 2 e Figura 4.

Tabela 2: Avaliação da influência dos aditivos hidroxiapatita (HA, 20%-p), microssílica 920U (MS, 20%-p) e óxido de bismuto (Bi_2O_3 , 25%-p) na injetabilidade do CAC comercial e da mistura das fases CA:CA₂ contendo dispersante (0,6%-p) e plastificante (2,8%-p).

Composição	Seringa vazia, M ₀ (g)	seringa preenchida, M ₁ (g)	seringa após injeção, M ₂ (g)	Injetabilidade (%)
CAC 77%-p sólidos	4,962	14,932	13,521	16,75
CAC 67%-p sólidos	4,968	15,007	5,380	95,89
CAC-HA 77%-p sólidos	5,014	16,185	15,879	2,73

CAC-HA 67%-p sólidos	5,014	15,283	8,278	68,21
CAC-HA-Bi ₂ O ₃ 67%-p sólidos	5,014	15,554	9,035	61,85
CAC-MS 67%-p sólidos	5,014	14,153	12,783	14,99
CAC-MS-Bi ₂ O ₃ 67%-p sólidos	4,934	15,842	14,885	8,77
MTA 67%-p sólidos	4,995	15,885	15,867	1,81
CA:CA ₂ -HA 67%-p sólidos	5,014	15,269	13,863	13,71
CA:CA ₂ -HA-Bi ₂ O ₃ 67%-p sólidos	5,063	15,382	14,678	6,82
CA:CA ₂ -MS 67%-p sólidos	4,962	15,275	15,230	4,36
CA:CA ₂ -MS-Bi ₂ O ₃ 67%-p sólidos	4,962	16,865	16,454	3,45

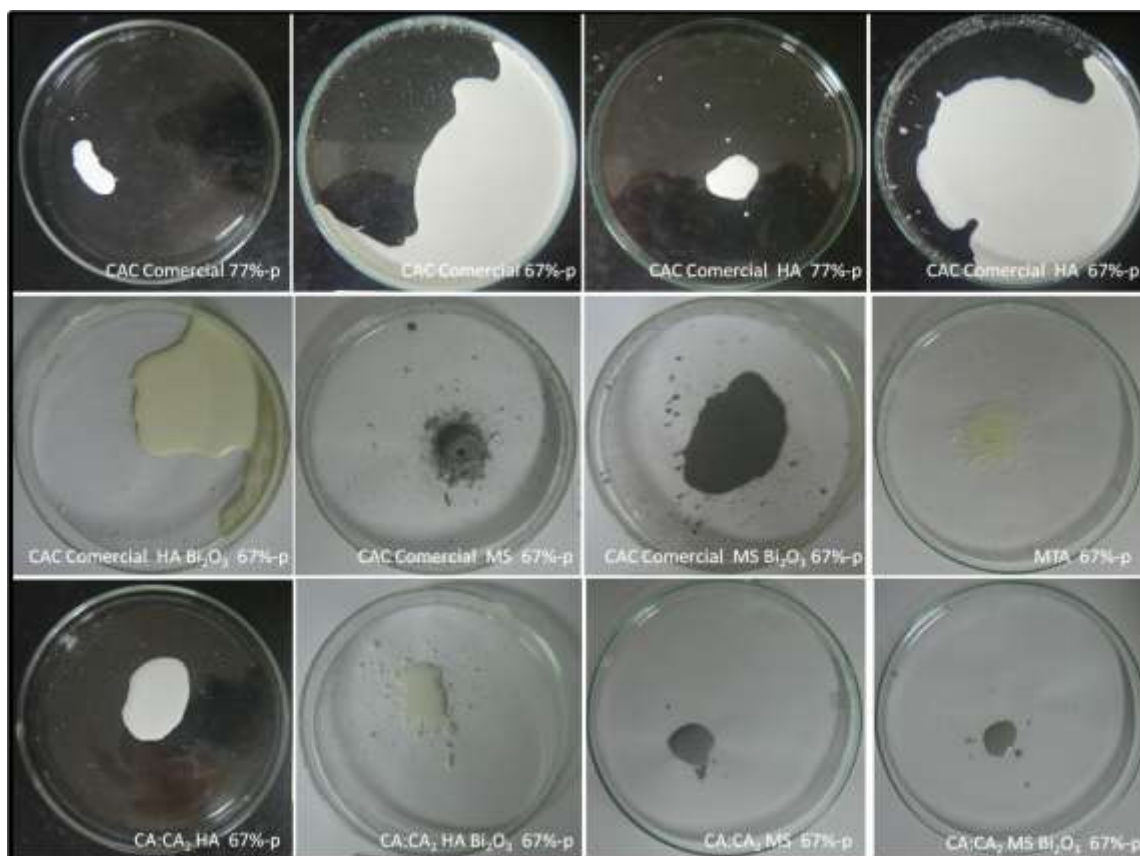


Figura 4: Fotos mostrando a influência dos aditivos hidroxiapatita (HA, 20%-p), microsilica 920U (MS, 20%-p) e óxido de bismuto (Bi_2O_3 , 25%-p) na injetabilidade do CAC comercial e da mistura das fases CA:CA₂ contendo dispersante (0,6%-p) e plastificante (2,8%-p)

Quando avaliada a injetabilidade dos materiais usando mesmo teor de sólidos dos ensaios de resistência mecânica (77%-p) não foi possível obter uma suspensão injetável. Assim, foi necessário um ajuste no teor de água resultando em 67%-p de sólidos. Nesta concentração obteve-se um aumento na injetabilidade de 79%. Em relação aos aditivos, a adição de hidroxiapatita também se mostrou mais eficiente quando comparado a microsilica, resultando em maior injetabilidade, mas menor quando comparado ao CAC puro. A adição de óxido de bismuto também promoveu queda de injetabilidade. Com relação a mistura das fases, a injetabilidade obtida foi muito inferior ao CAC comercial.

Entretanto, os materiais avaliados ainda exibiram injetabilidade superior a apresentada pelo material de maior aceitação no mercado (MTA), onde ocorreu o fenômeno de segregação. O fenômeno de segregação (separação das fases sólida e líquida) é indesejado e depende das propriedades de cada aditivo. Este fenômeno

permite migração do líquido pressurizado durante a injeção e consequente purga de parte da fase líquida, causando compactação indesejada da fase sólida, que leva ao entupimento da seringa⁽⁸⁾.

Por fim, foi avaliada a influência do aumento do teor de água necessário para a injetabilidade sobre a resistência mecânica do CAC comercial na presença da hidroxiapatita que promoveu maior resistência mecânica com 77%-p sólidos como apresentado na Figura 5. O aumento do teor de água resulta num grande decréscimo da resistência mecânica do cimento comercial. A porosidade aumenta de 6,8% (77%-p sólidos) para 22% (67%-p sólidos), após 7 dias de cura. Dessa forma, ainda se faz necessário uma redução do tamanho de partículas do cimento uma vez que o material ideal para as aplicações pretendidas deve aliar injetabilidade com alta resistência mecânica.

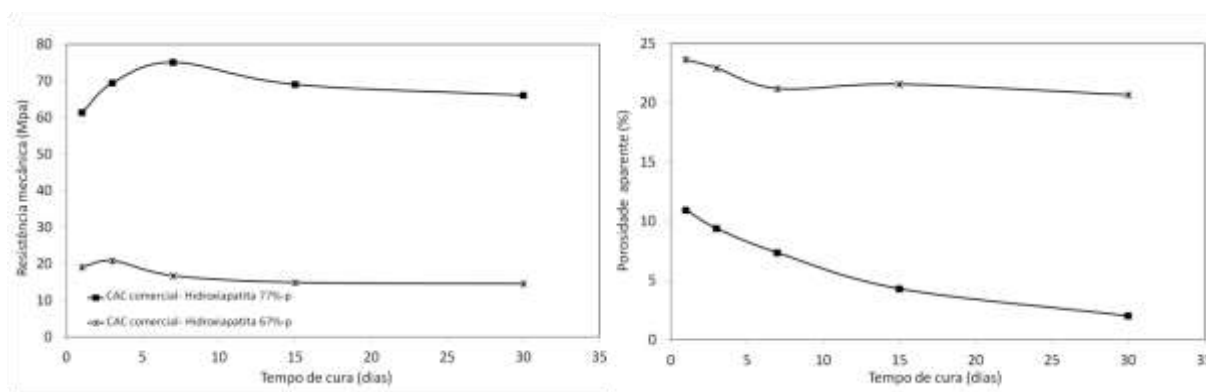


Figura 5: Resistência mecânica e porosidade aparente em função do tempo de cura para suspensões de CAC comercial na presença de dispersante (0,6%-p), plastificante (2,8%-p) e Hidroxiapatita (20%-p), variando-se a concentração de sólidos (77 e 67%-p).

CONCLUSÕES

Por meio do uso da combinação das fases sintetizadas $CA:CA_2$ não foi possível a obtenção de melhores propriedades quando comparado ao uso de CAC comercial. O principal problema verificado é atribuído a dificuldade quanto ao ajuste granulométrico dos pós. As fases obtidas são muito difíceis de moer e a preparação de suspensões a partir dessas fases sintetizadas apresenta uma limitação quanto a dispersão das partículas o que prejudica a sua resistência mecânica.

Contudo, por meio do uso do cimento comercial foi possível verificar que a adição de Hidroxiapatita (HA) propicia a obtenção de um material com maior resistência mecânica. Entretanto, para a injetabilidade do sistema ainda é necessário ajustes na distribuição de tamanho de partículas a fim de evitar um maior consumo de água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro e as empresa Kerneos e Almatiss pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

- (1) Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R., Rossetto, H.L., Jacobovitz, M.; Composição a base de cimento aluminoso para aplicações em endodontia e produto cimentício obtido. Registro de patente INPI 0704502-6. Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- (2) Oliveira, I.R., Pandolfelli, V.C., Jacobovitz M.; Chemical, physical and mechanical properties of a novel calcium aluminate endodontic cement. *International Endodontic Journal*, 43, 1069-1076, 2010.
- (3) Parker, K.M., Sharp, J.H.; Refractory calcium aluminate cements. *British Ceramic Transitions Journal*, 81, 35-42, 1982.
- (4) Alt, C., Wong, L., Parr, C.; Measuring castable rheology by exothermic profile. *Refractories Applications and News*, 8, 15-8, 2003.
- (5) Andrade, T.L., Santos, G.L., Pandolfelli, V.C., Oliveira, I.R.; Avaliação da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio. *Revista Cerâmica*, aceito para publicação, 2011.
- (6) Parr, C., Wohrmeyer, C., Valdelievre, B., Namba, A.; Effect of formulation parameters upon the strength development of calcium aluminate cement containing castables, *J. Techn. Assoc. Refractories* 23, 4, 231-238, 2003.
- (7) Fryda, H., Scrivener, K., Bier, T., Espinosa, B.; "Relation between setting properties of low cement castables and interactions within the binder system (CAC-fillers-admixtures-water)", *Proc. UNITECR 95 (Unified International Technical Conference on Refractories)*, Kyoto, Japão, 1315-1323, 1995.

- (8) Alves, H.L.R., Santos, L.A., Bergmann, C.P.; Influência de aditivos na injetabilidade de cimento ósseo de fosfato tricálcico, *Matéria* (Rio J.) vol.11 no.3 Rio de Janeiro July/Sept. 2006
- (9) Torabinejad M., Hong C.U., McDonald F., Pitt Ford T.R. Physical and chemical properties of a new root-end filling material. *Journal of Endodontics*, 21, 349-353, 1995.
- (10) Rigo, E.C.S., Boschi, A.O., Yoshimoto, M.; Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants. *Materials Science and Engineering*, 24, 647-651, 2004.

THE INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE INJECTABILITY OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT AND MIXTURE OF CA:CA₂ PHASES

ABSTRACT

Materials commonly used in bone filling in dentistry and orthopedics require extremely invasive procedures. However, improvement on the material properties should allow the surgeon to use minimally invasive surgical techniques, by using injectable materials. In this work, the injectability of commercial calcium aluminate cement (CAC) and mixture of CA:CA₂ (50:50) phases was evaluated as a function of presence of additives using an apparatus that consisted of a support, a rail, a cylindrical weight, and a disposable syringe with a needle. The influence of additives on the mechanical strength in uniaxial compression and porosity of the materials was also evaluated. The combination of the synthesized CA:CA₂ phases did not result in better properties compared to commercial CAC. With the hydroxyapatite addition, a material with higher mechanical strength was obtained. However, adjustments in particle size distribution are still required to avoid increased water consumption and improve the injectability of the system.

Key-words: cement, phases, injectability, mechanical strength, porosity.