

## CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO DE FOSFATO TRICÁLCICO PARA PROTOTIPAGEM RÁPIDA EM IMPRESSORA 3D COM ADIÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO

Coelho, W. T., Thürmer, M. B., Demétrio, K. B., Pigatto, C., Santos, L.A.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPG3M –LABIOMAT

[trajano@ufrgs.br](mailto:trajano@ufrgs.br)

### Resumo

*Os Cimentos de Fosfato de Cálcio (CFC) são substitutos ósseos com grande potencial de utilização em ortopedia, traumatologia e odontologia devido à sua biocompatibilidade, bioatividade, osteocondução e osteotransdutividade. O CFC foi misturado com 1, 2 e 3% de Alginato de Sódio(AS) e aspergido com líquido de cura obtendo-se corpos de prova. Verificou-se a porosidade aparente, fases cristalinas e resistência à compressão depois de imersos em SBF (Simulated Body Fluid) por 1, 7, 14 e 21 dias. Os resultados obtidos demonstram um significativo incremento da resistência à compressão adicionando-se AS ao CFC. O sistema de CFC com AS possibilitou a prototipagem de corpos de prova com resistência mecânica adequada ao manuseio.*

Palavras-chave: Cimento de Fosfato de Cálcio, prototipagem e Alginato de Sódio.

### 1. INTRODUÇÃO

Os Cimentos de Fosfato de Cálcio (CFC) são substitutos ósseos com grande potencial de utilização em ortopedia, traumatologia e odontologia devido à sua biocompatibilidade, bioatividade, osteocondução e osteotransdutividade.

Atualmente o interesse em verificar as novas possibilidades geradas pela utilização de Cimento de Fosfato de Cálcio (CFC)<sup>(1)</sup> e a ampla gama de compostos que podem ser adicionados na sua formulação para proporcionar diferentes propriedades<sup>(2-4)</sup>, vem despertando a busca por composições que apresentem resultados com porosidade semelhante à do tecido ósseo e com alta resistência mecânica<sup>(5)</sup>. Assim, existe a necessidade de maximizar as propriedades mecânicas de fosfato tricálcico, adequado para aplicações biomédicas. Vários autores sugerem a adição de polímeros como catalisadores desse objetivo<sup>(6-8)</sup>, entre eles estão os hidrogéis, mais especificamente o Alginato de Sódio<sup>(9-10)</sup> por apresentar uma excelente biocompatibilidade.

Sendo que o tratamento de pacientes portadores de deformidades faciais é um desafio à equipe cirúrgica pela sua alta complexidade e considerando o recente desenvolvimento das tecnologias de prototipagem rápida e do diagnóstico por imagens (tomografia computadorizada), utilizou-se este processo de fabricação para a produção de modelos a base de CFC que podem reproduzir a complexidade anatômica craniofacial servindo de alternativa aos processos de produção de próteses atualmente empregados.

O objetivo deste trabalho foi o estudo de adições de AS ao CFC e o uso das composições destes cimentos compósitos em prototipagem rápida por impressão 3D.

## **2 - MATERIAIS E MÉTODOS**

Inicialmente foi preparado o Pirofosfato de Cálcio através da queima do Fosfato de Cálcio Dibásico, DCPD, a temperatura de 550°C durante 5h. O Pirofosfato de Cálcio foi triturado com um almofariz de porcelana, e peneirado em uma peneira malha 60 ABNT. Adicionou-se Carbonato de Cálcio, ao Pirofosfato na proporção Ca/P 1.5 e a mistura foi homogeneizada a seco em um frasco de polipropileno contendo esferas de alumina, na proporção em massa de 1:2 entre carga e meio de moagem, durante o tempo de 3 horas a 500 RPM. A mistura foi aquecida a 1500°C por 3 horas com taxa de 10°C/min até 1000°C e 5°C/min até 1500°C, para obtenção da fase alfa no cimento. O resfriamento foi realizado com taxa de 10°C/min até a temperatura ambiente. O material foi moído com pistilo e almofariz e peneirado até a malha 60 ABNT. A seguir procedeu-se à moagem a

úmido utilizando-se álcool etílico, em um frasco de polipropileno com capacidade volumétrica de 1L e bolas esféricas de alumina por 3 horas em 500 RPM. O material moído contendo álcool etílico foi colocado em uma estufa a 60°C durante 72h para evaporação do álcool, restando no final somente o cimento. O cimento foi passado novamente em uma peneira malha 60 ABNT. O CFC obtido foi misturado mecanicamente com 1, 2 e 3% de AS e aspergido com líquido de cura ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) para obtenção dos corpos de prova.

Para obter os corpos de prova por impressão 3D foi utilizada o equipamento ZPRINT 310 PLUS – Z310 3D PRINTER do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Biofabricação - Biofabris UNICAMP. Nesta impressora, o cilindro transfere uma fina camada de pó a partir do silo de alimentação da câmara de construção. A seção transversal do componente é produzida através do fluido de impressão, ligante, depositado no pó através uma cabeça de impressão de jato de tinta. A câmara de construção desce e a próxima camada fina de pó é adicionada pronta para receber o fluido de impressão. Os testes foram realizados com o AS sólido misturado ao CFC na mesa da impressora 3D. As peças foram prototipadas na forma de cilindros de 6 milímetros de diâmetro e 12 milímetros de altura para compressão simples e cilindros com 20 mm de diâmetro e 12 mm de altura para compressão diametral, dispostos em fileiras. O arquivo no formato STL foi gerado pelo programa do fabricante da máquina ZPRINT. Escolhendo-se 150% para o core e 150% para o shell, parâmetros de aspensão do líquido na cabeça de impressão, obteve-se uma vazão compatível com a necessidade do cimento para curar rapidamente e não umedecer os rolos de distribuição. Amostras prototipadas, após ensaiadas por compressão, foram moídas e peneiradas em malha 400 mesh e após secas em estufa por 24 horas antes da caracterização por raios X. Para obtenção das curvas de difração das fases cristalinas presente no CFC foi empregado um difratômetro da marca XPERT Phillips MPD, com tubos com alvo de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com 40kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos utilizando a geometria  $\theta/2\theta$  no intervalo de 20-50° ( $2\theta$ ), com um incremento de 0,05° em um tempo de 3 seg/passos. A configuração do aparelho contou com uma máscara com abertura de 10 mm na saída do tubo, uma corrente no filamento de 40mA e uma tensão de aceleração dos elétrons de 40kV. Utilizou-se o software X'PERT High Score da empresa Phillips, fabricante do difratômetro e comparou-se os resultados

principalmente com as fichas do alfa-TCP (009-0348), beta-TCP (009-0169) e CDHA (0046-0905) fornecidos pelo International Center for Diffraction Data (ICDD). Os procedimentos para o cálculo da porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água basearam-se na norma internacional ASTM C 20 (*Standart test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water*) através da determinação das massa das amostras secas, úmidas e imersas. Para o cálculo da porosidade aparente foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição. A massa seca foi determinada após secagem dos corpos de prova por um período de tempo não inferior a 24 horas em estufa a 37°C. Os corpos de prova de CFC prototipados foram ensaiados na máquina de ensaios universal Instron modelo 3369, com velocidade de 1 mm/min utilizando-se a célula de carga de 2kN. Cinco (5) amostras foram imersas em SBF a 37°C durante 01, 07, 14, e 21 dias, sendo ensaiadas ao fim do tempo estipulado. Para a caracterização microestrutural das diversas composições, realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras analisadas foram recobertas com uma fina camada de ouro via sputtering, sendo analisados no aparelho marca JEOL - JSM 6060.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 – Prototipagem do CFC

Na figura 1 observa-se a diferença de umidade nos locais designados pelo programa para aspersão do líquido de cura, apesar do líquido ser translúcido.



Figura 1 - Foto de uma camada aspergida nos locais das peças.

Após o término da operação, esperou-se 30 minutos, que é o tempo de cura para manuseio dos corpos de prova. Todas as amostras apresentaram manuseabilidade após o processamento.

Na sequência das figuras abaixo se observa o aspecto das peças prototipadas com CFC e adição de 0, 1, 2 e 3% de AS. A adição de até 2% de AS não afetou a estabilidade dimensional das peças. Com 3% de adição de AS ao CFC houve desagregação do material devido ao inchamento excessivo do AS ocasionando um esforço de dentro para fora no material.



Figura 2 - Peças prototipadas em impressora 3D mantidas a 100% de umidade relativa por 1 dia.

As peças que foram imersas unicamente em SBF, não apresentaram a desagregação inclusive para a composição com 3% de AS.

### **3.2 - Difração de Raios X**

O espectro de raios X para as peças que ficaram 07 dias em SBF apresentaram, sem exceção a presença de CDHA. A presença de AS nas proporções aqui sugeridas não interferiu na formação de CDHA.

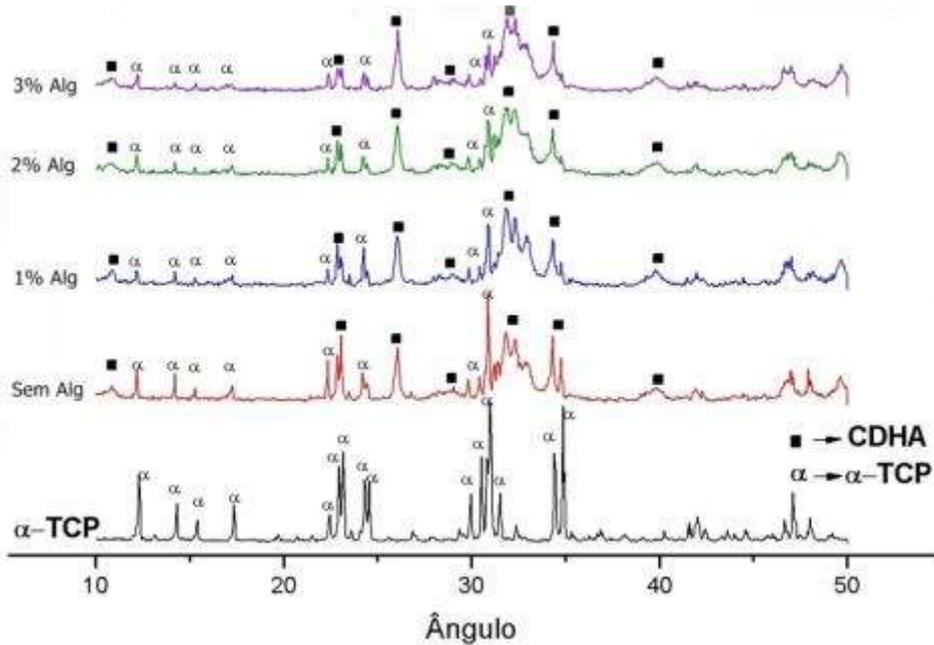


Figura 3 - RX de CFC com 0, 1, 2 e 3% de AS imersos 7 dias em SBF.

### **3.3 - Porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água**

A figura 4 apresenta os resultados de porosidade aparente das amostras obtidas. Devido ao processo de fabricação obteve-se um valor médio de 55% na porosidade aparente, mas isto somente para a peça recém fabricada. Após permanecer 1 dia imersa em SBF houve aumento para 65% de porosidade aparente. O máximo ocorreu na peça de 2% de AS imersa 21 dias em SBF apresentando uma média de 70% de porosidade aparente.

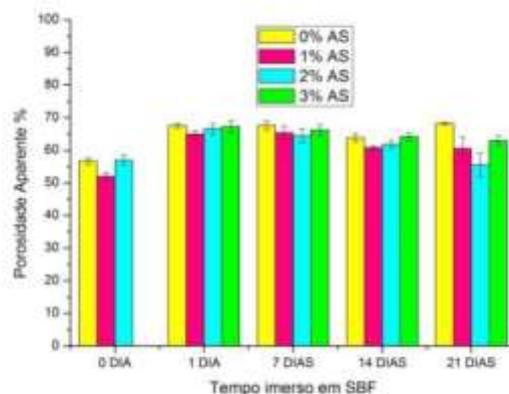


Figura 4 - Porosidade aparente das peças confeccionadas na impressora 3D com diferentes percentuais de AS e imersas em SBF por diferentes períodos.

Este resultado merece destaque, pois um substituto ósseo deve ter alta porosidade aparente, o que facilita o crescimento ósseo em direção ao enxerto.

Os resultados para densidade aparente (fig. 5) apresentaram um valor médio de 0,9 g/cm<sup>3</sup> após prototipagem e permanência por 24 hs em 100% de umidade relativa. Há uma discrepância no valor da densidade aparente para as peças com 3% de AS, pois há uma diminuição no valor para 21 dias de imersão em SBF, que pode ser interpretada como um inchamento do material, desagregação, solubilização ou o somatório destes. As outras composições apresentaram aumento de densidade aparente para o tempo de 21 dias de imersão em SBF. Este incremento da densidade aparente das peças com 1, 2 e 3% de AS pode ser atribuído à transformação do CFC, com densidade de 2,81 g/cm<sup>3</sup> (International Center for Diffraction Data – ICDD, ficha 9-0169) em CDHA, densidade de 2,97 g/cm<sup>3</sup> (ICDD ficha 46-0905).

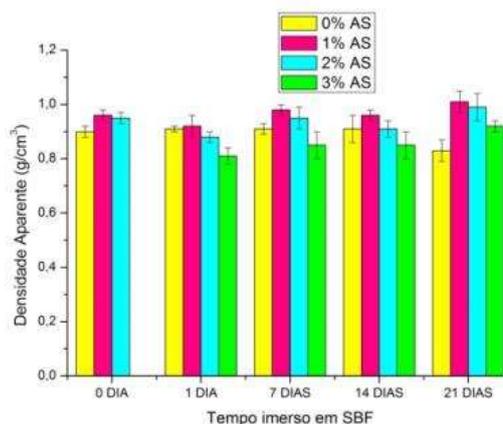


Figura 5 - Densidade Aparente das peças confeccionadas na impressora 3D com diferentes percentuais de AS e imersas em SBF por períodos pré-determinados.

O elevado valor nos resultados nos ensaios de absorção de água (fig. 6) obtido nas peças imersas em SBF desde 1 até 21 dias é significativo, pois demonstra que um enxerto produzido de CFC em impressão 3D deve favorecer a absorção dos fluidos corpóreos, fator este que beneficia a osteocondução.

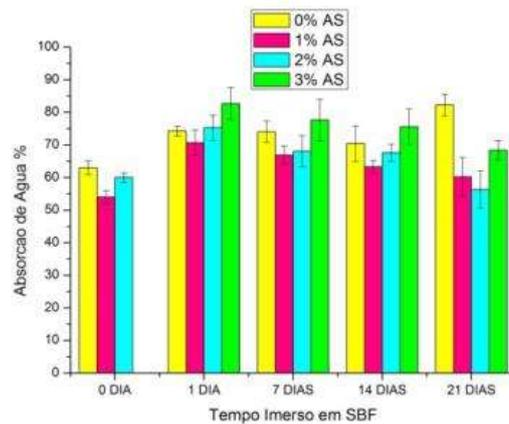


Figura 6 - Absorção de Água das peças confeccionadas na impressora 3D com diferentes percentuais de AS e imersas em SBF por períodos pré-determinados.

### **3.4 Resistência Mecânica**

No geral, os valores de resistência mecânica (fig. 7) apresentaram um máximo para 7 dias imerso em SBF, sucedido por uma diminuição em 14 dias de imersão em SBF e o posteriormente o aumento desta resistência aos 21 dias, confirmando a literatura <sup>(1)</sup>.

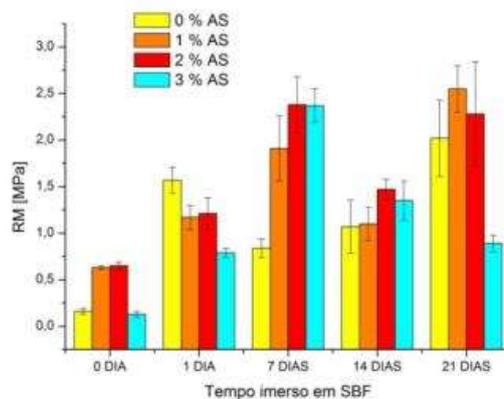


Figura 7 - Ensaio de compressão simples das peças confeccionadas na impressora 3D com diferentes percentuais de AS e imersas em SBF por períodos pré-determinados.

A composição com 3% de AS não correspondeu às expectativas sobre sua resistência mecânica ao se contrastar com as demais composições e apresentar redução para todos os períodos e ensaio. A diminuição de resistência pode ser devido a uma saturação e inchamento do AS com a água na composição do CFC.

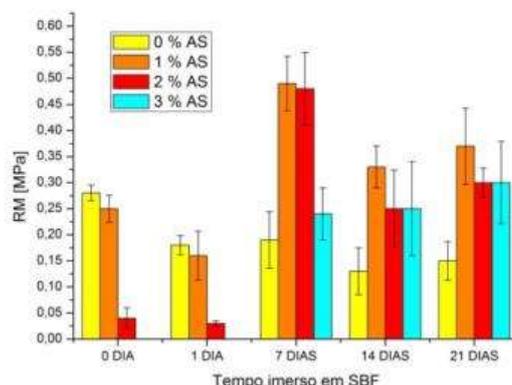


Figura 8 - Ensaio de Compressão Diametral das peças confeccionadas na impressora 3D com diferentes percentuais de AS e imersas em SBF por períodos pré-determinados.

Os resultados dos ensaios de compressão diametral (fig. 8) confirmaram a variação dos valores de resistência mecânica à compressão em função dos dias em que os corpos de prova ficaram imersos em SBF, exceto para a composição de CFC com adição de 3% de AS que apresentou invariância na média dos valores.

### **3.5 - Análise por MEV**

Após ensaios de resistência mecânica os corpos de prova foram preparados para a MEV com o objetivo de observar a superfície de fratura e também a superfície externa dos corpos de prova.

Na fotomicrografia (fig. 9) verificamos a textura bastante uniforme do material e podemos observar microporos em toda extensão distribuídos uniformemente.

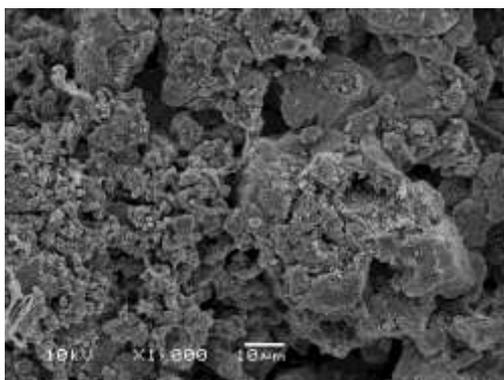


Figura 9 - MEV da região da fratura.

Na fotomicrografia com elevada ampliação da superfície de fratura (fig. 10) como na superfície externa do corpo de prova observa-se a formação de cristais de CDHA.

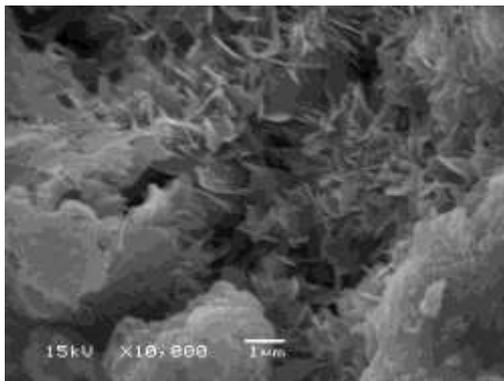


Figura 10 - MEV da região da fratura com grande aumento.

Comprova-se nas figuras 10 e 11 a presença dos cristais de CDHA e o crescimento orientado destes. Nota-se também, a elevada porosidade deste material.

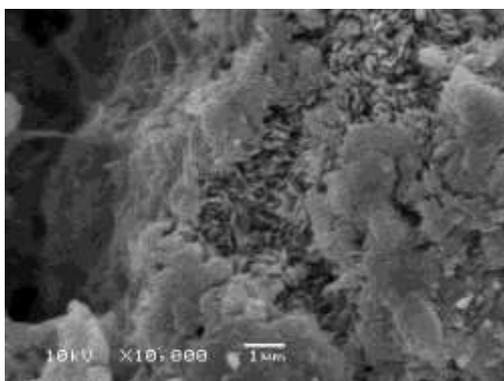


Figura 11 - MEV da superfície da amostra .

#### 4.- CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de peças prototipadas de cimento de fosfato de cálcio adicionado de AS. As peças prototipadas apresentaram boa manuseabilidade após retiradas da impressora. A exposição a um ambiente com 100% de umidade foi prejudicial para a amostra composta pela adição de 3% de AS no CFC. O CFC sem adição de AS apresentou o maior valor de porosidade aparente e absorção de água após imerso 21 dias em SBF. Todas as composições apresentaram comportamento similar quanto às propriedades mecânicas em função do tempo imersas em SBF, com variação da propriedade em função do tempo de imersão. O maior valor de resistência à compressão foi obtido para a composição com 1% de adição de AS imersa 21 dias em SBF que apresentou 2,5 MPa. Nos difratogramas evidencia-se

que a presença de AS não interferiu na formação de CDHA nas peças imersas em SBF.

## 5 – REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, L. A. Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 249 p. Tese (Doutorado)
- (2) ALVES, H. L. R. Influência de aditivos na injetabilidade de cimento ósseo de fosfato tricálcico (2006). Dissertação de Mestrado.
- (3) MING-YOU S.; DAVID C. C.; CHUAN-YEH WANG ; TING-YI C.; SHINN-JYH DING. Immersion behavior of gelatin-containing calcium phosphate cement, *Acta Biomaterialia*, Volume 4, Issue 3, May 2008, Pages 646-655.
- (4) ATSURO Y.; SATORU Y.; TAKAO K.; TAKAO K.; MASANORI NAKASU, Development of calcium phosphate cement using chitosan and citric acid for bone substitute materials, *Biomaterials*, Volume 23, Issue 4, 15 February 2002, Pages 1091-1101.
- (5) SHIE, M.Y.; CHEN, D.C. H.; WANG, C.Y.; CHIANG, T.Y.; DING, S.J. Immersion behavior of gelatin-containing calcium phosphate cement.(2008) *Acta Biomaterialia*, 4 (3), pp. 646-655
- (6) FUJISHIRO Y.; TAKAHASHI K, S. T. Preparation and compressive strength of  $\alpha$ -tricalcium phosphate/gelatin gel composite cement. *J.Biomed Mater Res* 2001;54:525–30.
- (7) BIGI A.; BRACCI B.; PANZAV. Effect of added gelatin on the properties of calcium phosphate cement. *Biomaterials* 2004;25:2893–9.
- (8) SANTOS, L. A.; OLIVEIRA, L. C.; RIGO, E. C. S.; CARRODEGUAS, R. G.; BOSCHI, A. O.; ARRUDA A. C. F. Influence of polymeric additives on the mechanical properties of  $\alpha$ -tricalcium phosphate cement Original Research Article *Bone*, Volume 25, Issue 2, Supplement 1, August 1999, Pages 99S-102S
- (9) KUNIO I.; YOUJI M.; MASA Y.; MASARU NAGAYAMA; KENZO A. Non-decay type fast-setting calcium phosphate cement: composite with sodium alginate, *Biomaterials*, Volume 16, Issue 7, May 1995, Pages 527-532.

(10) TAJIMA S; NISHIMOTO N; KISHI Y; MATSUYA S; ISHIKAWA K. Effects of added sodium alginate on mechanical strength of apatite cement. Dent Mater J 2004; 23:329–34.

(11) C20-00(2010) Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.

## CHARACTERIZATION TRICALCIUM PHOSPHATE CEMENT FOR RAPID PROTOTYPE PRINTER IN 3D WITH ADDITION OF SODIUM ALGINATE

### **Abstract**

The Calcium Phosphate Cement (CFC) are bone substitutes with great potential for use in orthopedics, traumatology and dentistry due to its biocompatibility, bioactivity, osteoconduction and osteotransductivity. The CFC was mixed with 1, 2 and 3% of sodium alginate and sprayed with liquid curing obtaining specimens. It is apparent porosity, crystalline phases and compressive strength after immersion in SBF (Simulated Body Fluid) for 1, 7, 14 and 21 days. The results show a significant increase of the compressive strength by adding sodium alginate to CFCs. The system with CFC and sodium alginate enable the prototyping specimens with adequate mechanical resistance to handling.

Keywords: Calcium Phosphate Cement, prototyping and Sodium Alginate.