

SÍNTESE DE ALUMINATO DE CÁLCIO COM ADIÇÃO DE PRATA PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS.

P. J. Rodrigues¹, F. C. T. Veiga², J. Jurado², L. H. S. Almeida¹, F. G. Pappen¹,
A. S. Ribeiro¹, S. S. Cava¹,

¹ Universidade Federal de Pelotas, Brasil

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Universidade Federal de Pelotas, Engenharia de Materiais. Rua Gomes
Carneiro, 1; CEP:96010-610 - Pelotas, RS – Brasil Telefone: +55 53 3228-3705
e-mail: ati_jg@hotmail.com

RESUMO

Materiais cerâmicos que apresentam biocompatibilidade têm sido estudados, pesquisados e aplicados em diversos tratamentos como endodontia e ortopedia. Este trabalho tem como objetivo realizar a síntese pelo método dos precursores poliméricos para obter pós de trialuminato de cálcio(C3A) e com adição de 1% e 5% de prata, logo os pós foram calcinados na temperatura de 1000°C, realizado um estudo comparativo entre eles. Os pós cerâmicos foram caracterizados por meio de difração de raios -X, apresentando uma composição trifásica, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada com EDS observou a morfologia dos grãos e quantidade dos elementos químicos. As análises de fluxo, pH, liberação de íons cálcio (Ca^{2+}) e íons de prata (Ag^+) foram avaliadas com o cimento endodôntico MTA Fillapex, resultando que o aluminato de cálcio com adição de prata melhorou o fluxo de MTA Fillapex havendo liberação dos íons de Ca^{2+} , sendo um material que possibilita aplicações na área da endodontia.

Palavras-chave: Aluminato tricálcico, biomateriais, prata, síntese, cimento endodôntico.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos que apresentam biocompatibilidade têm sido objeto de inúmeros estudos e pesquisas, visto que são aplicados em diversos tratamentos como, por exemplo, na odontologia e na ortopedia. Os aluminatos de cálcio (CAs) além de apresentarem as propriedades térmicas, possuem bom desempenho em ambientes corrosivos, além disso, possuem fases com

excelente capacidade de hidratação, que conferem ao material uma resistência mecânica considerável em temperatura ambiente ⁽¹⁾.

Em virtude destas características, os CAs estão sendo aplicados no campo da cerâmica avançada, pois podem apresentar, por exemplo, a capacidade de resistir a altas temperaturas, sem fundir ou mesmo deformar, mantendo sua capacidade e seu desempenho de proporcionar isolamento térmico, além de serem quimicamente inertes quando expostos a ambientes rigorosos ^(2,3).

Atento a essa questão, os CAs têm sido objeto de estudos com interesse em diversas aplicações com propriedades interessantes nos biomateriais além das variações de dopagens ⁽⁴⁾.

O mecanismo de estimulação de reparação por deposição de tecido mineralizado, bem como a ação antimicrobiana dos materiais depende do pH e a capacidade de liberação de íons de cálcio (Ca^{2+})⁽⁵⁾. Assim, é desejável que materiais utilizados para obturação de canais radiculares apresentem pH alcalino e alta liberação de Ca^{2+} .

A adição de prata a materiais obturadores tem sido utilizada para inibir o desenvolvimento microbiano e evitar reinfecções, como antissépticos em tratamentos de canal radicular para eliminar produtos bacterianos, e detritos presentes no sistema de canais radiculares ⁽⁶⁾. Outra razão que têm encorajado a utilização de prata reside no fato de que, a prata, sob a forma de nanopartículas, seria menos tóxica para as células e tecidos ⁽⁷⁾. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar a síntese pelo método dos precursores poliméricos e caracterizar os pós de C3A, com adição de prata a 1% e 5%, calcinado na temperatura de 1000°C, possibilitando assim avaliar as propriedades físico-químicas de um cimento para uso endodôntico (MTA Fillapex, Angelus, Londrina, PR, Brasil) com e sem a adição de C3A e C3A + prata (Ag). O escoamento, pH e liberação de íons cálcio (Ca^{2+}) e íons de prata (Ag^+) também foram avaliados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção de pós-monofásicos policristalinos e homogêneos de C3A e C3A com adição de Ag, foi utilizado o método dos precursores

poliméricos por sua simplicidade ⁽⁸⁾. Esta metodologia é baseada na formação de quelatos entre os cátions metálicos e os ácidos carboxílicos (ácido cítrico) dissolvidos em solução aquosa.

Neste trabalho foram obtidas as composições C3A e C3A+ 1% e 5% de Ag, com a adição controlada de nitratos de Ca, Al e Ag. Em seguida, o acréscimo do etileno glicol conduz à formação de um éster orgânico, seguido por polimerização. Logo após foi realizado a calcinação para retirar os materiais orgânicos dos pós cerâmicos e em seguida foi realizado um o tratamento térmico a 1000°C.

Os pós cerâmicos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), onde foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, usando radiação Cu K α 1 ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α 2 ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto. Para as análises de MEV, foi usado o microscópio eletrônico de varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS.

Para avaliar as propriedades físico-químicas do cimento comercial MTA Fillapex, a fim de melhorar as propriedades deste cimento, foram adicionados C3A com e sem a adição de Ag, a composição dos materiais avaliados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Composição dos materiais e os seus fabricantes	
Material	Composição
MTA Fillapex (Angelus, Londrina, PR, Brazil)	Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 5% C3A	Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 10% C3A	Adicionado: aluminato de cálcio Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 5% (C3A + 1%Ag)	Adicionado: aluminato de cálcio Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 10% (C3A + 1%Ag)	Adicionado: aluminato de cálcio e prata Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as

	nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 5% (C3A + 5%Ag)	Adicionado: aluminato de cálcio e prata Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
MTA Fillapex + 10% (C3A + 5%Ag)	Adicionado: aluminato de cálcio e prata Componentes após mistura: resinas (salicilato, diluidor, natural), bismuto radiopaco, as nanopartículas de sílica, agregado trióxido mineral, pigmentos
	Adicionado: aluminato de cálcio e prata

Foi realizado o ensaio de escoamento conforme a ISO 6876/2001, que determina que um disco de, pelo menos 20mm de diâmetro, tem de ser obtido. O volume final de $0,05 \pm 0,005$ mL de cada cimento foi preparado e colocado no centro de uma placa de vidro ($40 \times 40 \times 5$ mm³) utilizando uma seringa de 1,0ml. A 180 ± 5 segundos após o início da mistura, uma segunda placa de vidro pesando 20g e um peso de 100 g foram colocados na parte superior do cimento. Após 10 minutos do início da mistura, a carga foi removida, e os diâmetros mínimo e máximos dos discos de cada amostra foram medidos com um paquímetro digital (Mitutoyo MTI corporação, Santo Amaro, São Paulo, Brasil) com uma resolução de 0,01mm. No caso dos discos não apresentarem distribuição uniformemente circular, o teste era repetido. Cinco amostras de cada grupo ($n = 5$) foram utilizadas, e a média de 3 medições em cada amostra, expressa ao milímetros, foi considerado como sendo o escoamento médio do material.

As avaliações de liberação íons cálcio, liberação íons prata e a avaliação pH foram realizadas em períodos de 3 e 24 horas e 7, 15 e 30 dias. Para avaliação do pH e da liberação de cálcio e prata, os materiais foram preparados e inseridos em tubos de polietileno que foram pesados para verificar padronização da quantidade de C3A em cada tubo. A medição do pH foi realizada com um pHmetro previamente calibrado com soluções de pH conhecido. A liberação de íons de Ca^{2+} e Ag^+ foi medida utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós sintetizados foram calcinados e analisados por meio de difração de raios-X (DRX), visando acompanhar o início da cristalização do C3A e fazer a identificação das fases cristalinas formadas, como pode ser visto nos difratogramas da Figura 1.

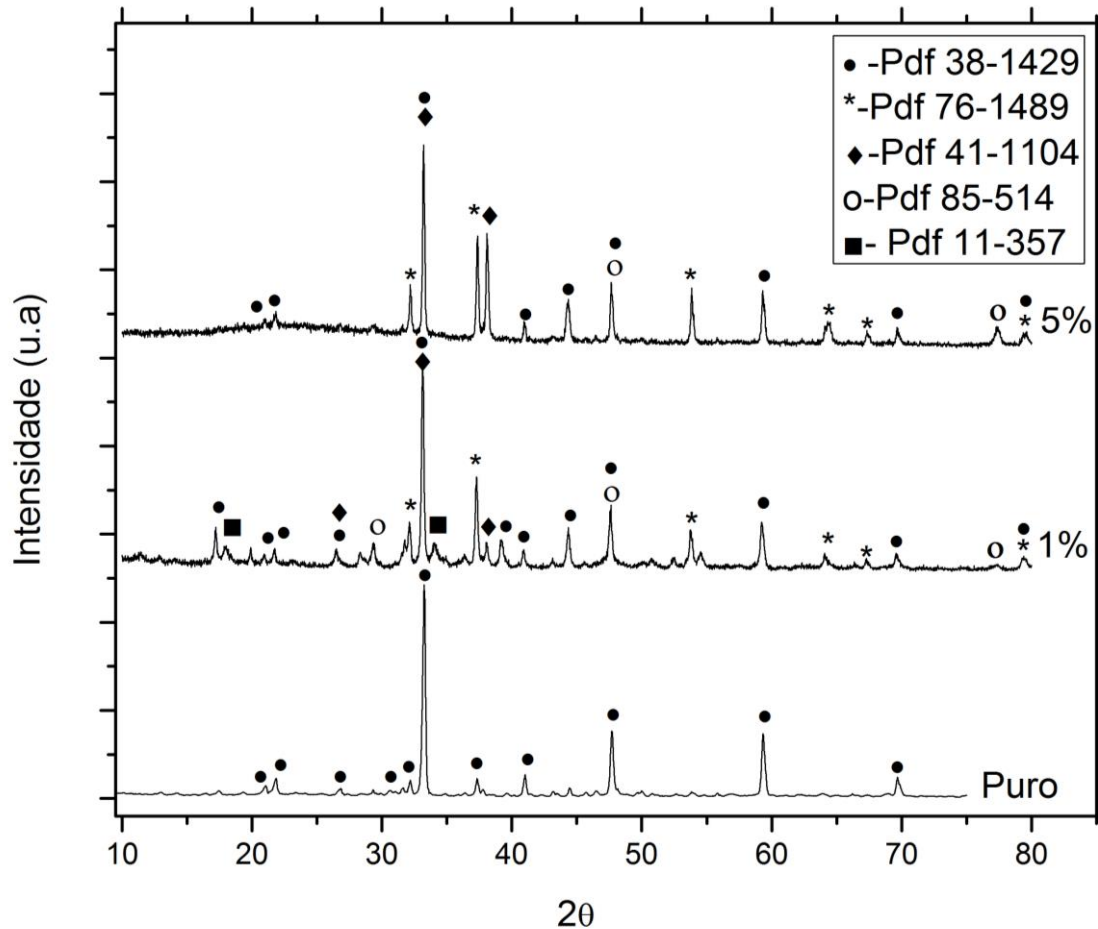


Figura 1 – Difratogramas dos pós calcinados na temperatura de 1000°C, com a concentração pura de C3A, com 1% e 5% de Ag

A Figura 1 (a) apresenta a amostra C3A sem adição de Ag a 1000°C onde se observa a presença apenas de uma fase $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), comprovando resultados apresentados na literatura⁽⁴⁾, referente à síntese desta mesma fase por outros processos. No caso dos pós com adição de 1% e 5% de prata, figura 1, na temperatura de 1000°C a amostra é constituída por quatro fases: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaO_2 , Ag_2O e AgO .

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a morfologia dos grãos e as características dos aglomerados,

ainda possibilitou a análise química (qualitativa e quantitativa) por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

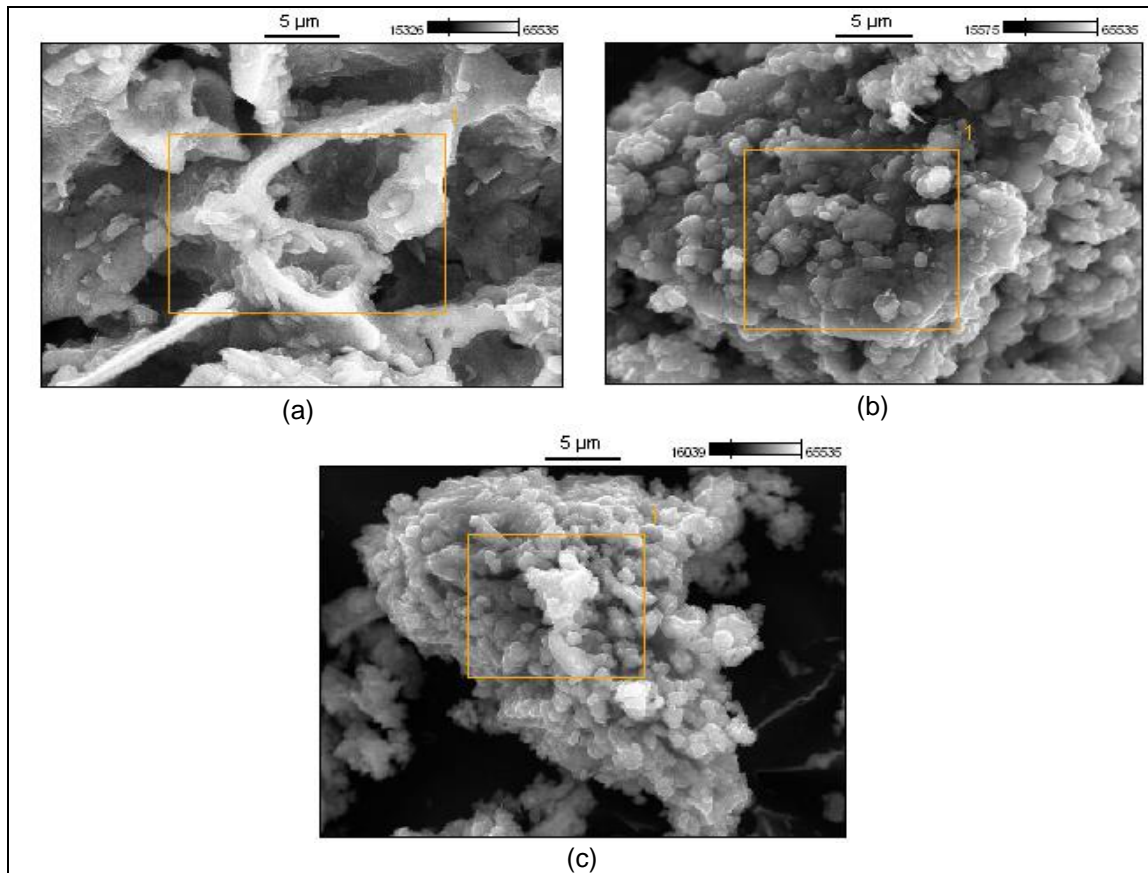


Figura 2- Micrografia dos pós calcinados na temperatura de 1000°; (a) com a concentração pura de C3A; (b) com 1% de Ag e (c) 5% de Ag, obtido na análise no MEV com magnificação de 3500X.

Na Figura 2 (a) pode-se observar o MEV do C3A puro, na temperatura de 1000°C, onde nota-se a formação de uma estrutura de aglomerados de grãos com vazios e poros, além de se observar uma estrutura irregular com formato de bastonete de diferentes tamanhos. Com a análise do EDS, verifica-se que a concentração (%massa) e concentração do composto %, não houve alteração, logo com 17,29% do elemento de Al, 10,60% de oxigênio e com 71,92% do elemento Ca, comprovando a maior quantidade do elemento na formulação química do $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Conforme a Figura 2 (b) e (c) referente a amostra de C3A+1% Ag e C3A+5% de Ag respectivamente, onde nota-se que a prata modificou a morfologia do material quando comparada com o C3A puro, onde se verificou a formação de pequenos grânulos, o que indica a formação da prata na estrutura do C3A.

Também pode-se confirmar o aumento da Ag na estrutura do material pelo do EDS, onde para amostra de C3A+1% Ag acusa 0,09% de Ag, 17,54% do elemento de Al, 14,45% de oxigênio e com 67,92% do elemento Ca. E para a outra amostra C3A+5% de Ag mostra 4,64% de Ag, 20,84% do elemento de Al, 7,53% de oxigênio e com 66,99% do elemento Ca.

A análise de escoamento está descrita na Tabela 2, onde o MTA Fillapex com e sem a adição de C3A e C3A+Ag, mostraram valores superiores a 20 mm, o que está de acordo com as normas exigidas pela ISO para comercialização de cimentos endodônticos. Em geral, a adição de C3A, bem como C3A + Ag melhorou o escoamento do MTA Fillapex.

Tabela 2. Os valores de fluxo (média ± SD)

Material	Fluxo
MTA Fillapex	27.6±4.44 ^{cd}
MTA Fillapex + 5% (C3A)	30.6±1.02 ^{abc}
MTA Fillapex + 10% (C3A)	27.5±0.94 ^{cd}
MTA Fillapex + 5% (C3A + 1%Ag)	34.4±0.74 ^a
MTA Fillapex + 10% (C3A + 1%Ag)	32.8±0.27 ^{ab}
MTA Fillapex + 5% (C3A + 5%Ag)	30.7±0.84 ^{abc}
MTA Fillapex + 10% (C3A + 5%Ag)	28.9±1.82 ^{bc}

Com relação ao pH, a adição de cálcio e prata no MTA Fillapex tornou o seu pH ainda mais alcalino, o que é satisfatório, uma vez que a ação antimicrobiana dos materiais odontológicos depende do pH. A Tabela 3 descreve os cimentos termos de pH nos diferentes tempos experimentais.

Tabela 3. valores de pH (média ± SD) encontrados nos períodos experimentais.

Material	pH				
	3 Horas	24 Horas	7 Dias	15 Dias	30 Dias
MTA Fillapex	6.68 ^{cC}	8.67 ^{bA}	8.56 ^{dA}	8.06 ^{cB}	7.77 ^{eB}
MTA Fillapex + 5% (C3A)	5.71 ^{eC}	7.86 ^{cdeB}	9.01 ^{bcA}	8.15 ^{bcB}	7.88 ^{eB}
MTA Fillapex + 10% (C3A)	5.99 ^{deD}	8.84 ^{bA}	8.72 ^{cdA}	8.34 ^{bcB}	8.03 ^{eC}
MTA Fillapex + 5% (C3A + 1%Ag)	5.91 ^{deC}	8.02 ^{cdB}	8.71 ^{cdA}	8.54 ^{bA}	8.59 ^{dA}
MTA Fillapex + 10% (C3A + 1%Ag)	6.01 ^{deD}	7.74 ^{deC}	7.93 ^{eBC}	8.02 ^{cB}	9.04 ^{cA}
MTA Fillapex + 5% (C3A + 5%Ag)	6.10 ^{dD}	8.17 ^{cC}	8.92 ^{bcdB}	8.44 ^{bcC}	9.64 ^{bA}
MTA Fillapex + 10% (C3A + 5%Ag)	5.87 ^{deD}	7.63 ^{eC}	9.19 ^{bA}	9.04 ^{aA}	8.40 ^{dB}

A respeito da liberação dos íons de Ca²⁺ e Ag⁺ foi constatado que não houve liberação de íons Ag⁺ quando C3A+ 1%Ag e C3A+ 5%Ag foram adicionados ao cimento MTA Fillapex. No entanto, os espécimes de MTA

Fillapex + 10% C3A e MTA Fillapex + 10% (C3A + 5%Ag) apresentaram os valores mais elevados para a liberação de íons de cálcio. A Tabela 4 descreve a quantidade de Ca^{2+} liberação em diferentes momentos experimentais.

Tabela 4. Liberação de íons cálcio (mg / l) Observado em diferentes períodos

Material	Períodos				
	3 Horas	24 Horas	7 Dias	15 Dias	30 Dias
MTA Fillapex	0.82±0.69 ^b	0.06±0.11 ^b	2.08±0.34 ^{bc}	4.47±2.11 ^a	6.07±1.38 ^a
MTA Fillapex + 5% (C3A)	0.43±0.43 ^b	0.02±0.05 ^b	3.66±1.32 ^{abc}	3.98±1.07 ^a	7.44±2.24 ^a
MTA Fillapex + 10% (C3A)	0.24±0.23 ^b	0.41±0.24 ^b	4.73±1.92 ^{ab}	6.34±2.53 ^a	9.54±3.13 ^a
MTA Fillapex + 5% (C3A + 1%Ag)	0.10±0.10 ^b	0.00±0.00 ^b	2.74±0.47 ^{abc}	4.68±1.14 ^a	6.60±2.18 ^a
MTA Fillapex + 10% (C3A + 1%Ag)	0.12±0.10 ^b	0.04±0.08 ^b	4.11±1.67 ^{abc}	4.01±0.73 ^a	9.06±2.41 ^a
MTA Fillapex + 5% (C3A + 5%Ag)	0.03±0.03 ^b	0.10±0.23 ^b	5.85±3.22 ^{abc}	5.31±1.87 ^a	9.35±2.21 ^a
MTA Fillapex + 10% (C3A + 5%Ag)	0.53±0.37 ^b	0.07±0.13 ^b	7.24±3.92 ^a	4.60±1.89 ^a	8.04±1.98 ^a

Estes resultados demonstram que o aumento da liberação de íons Ca^{2+} pelo MTA Fillapex a partir da associação com os aluminatos de cálcio apresentam potencial satisfatório para aplicação em endodontia.

CONCLUSÕES

Com o método dos precursores poliméricos foi possível a obtenção de pós de C3A, C3A+1%Ag e C3A+5%Ag na temperatura de 1000°C, visando a aplicação como biomateriais na área da endodontia.

Através das análises por meio do DRX do material puro, identificou-se em 1000°C a fase pura de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, já o material com 1% e 5% de prata apresentou um sistema polifásico complexo, com indício de solução sólida somente à temperaturas mais elevadas.

Por meio do EDS comprovou-se que os elementos químicos utilizados para a síntese dos materiais estão presentes nas amostras, além disso, o EDS mostrou a proporção de cada elemento químico nas amostras.

Na morfologia notou-se uma mudança quando foi acrescida a prata. Ainda com adição com C3A e C3A+Ag aumentou o escoamento do MTA

Fillapex, sendo os valores superiores a 20 mm, o que está de acordo com os requisitos para materiais endodônticos.

A liberação de íons de Ag^+ não foi observada. No entanto, a adição de C3A proporcionou um aumento da liberação de íons de cálcio do cimento MTA Fillapex, melhorando, portanto, suas propriedades físico-químicas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CEME-SUL da FURG pelas medidas do MEV e EDS realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MERCURY, J.M. et al. The synthesis mechanism of $Ca_3Al_2O_6$ from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to $1000^\circ C$. **Journal of solid state chemistry**, Elsevier, v.177, n.1, p.866-874, 2004.
- (2) YANG, J. et al. Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 32, n. 2, p. 283–289, 2012.
- (3) JANA, P.; GANESAN, V. Processing of low-density alumina foam. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 75–78, 2011
- (4) VEIGA, F. C. T. et al. Chemical Synthesis and Sintering Behaviour of $Ca_3Al_2O_6$ Obtained by Polymeric Precursor Method. **Materials Science Forum**. 2015. p. 143-148
- (5) OKABE T, SAKAMOTO M, TAKEUCHI H, MATSUSHIMA K. Effects of pH on mineralization ability of human dental pulp cells. **J Endod** 2006;32:198–201.
- (6) SAMIEI M, FARJAMI A, DIZAJ SM, et al. Nanoparticles for antimicrobial purposes in endodontics: a systematic review of in vitro studies. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl** 2016;58:1269–78.
- (7) EDWARDS-JONES V. The benefits of silver in hygiene, personal care and healthcare. **Lett Appl Microbiol** 2009;49:147–52
- (8) CHOI, S.; HONG, S. Size and morphology control by planetary ball milling in $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ phosphors prepared by pechini method and their luminescence properties. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 171, n. 1, p. 69 – 72, 2010

ABSTRACT

Ceramic materials have biocompatibility have been studied, researched and applied in various treatments such as endodontics and orthopedics. This study aims to carry out the synthesis by the polymeric precursor method for post calcium trialuminato (C3A) and with addition of 1% and 5% silver, then the powders were calcined in de temperature 1000°C, carried out a comparative study between them. The ceramic powders were characterized by X-ray diffraction, having a phase composition, scanning electron microscopy (SEM) associated with EDS observed grain morphology and quantity of the chemical elements. The analysis flow, pH, release of calcium ions (Ca^{2+}) and silver ions (Ag^+) were evaluated with the sealer MTA Fillapex result that calcium aluminate addition of silver improved the MTA Fillapex stream with the release of ions Ca^{+2} , being a material that allows applications in the field of endodontics.

Keywords: Tricalcium aluminate, biomaterial, silver, synthesis, cement endodontic.