



Cimentos ósseos - Desenvolvimento de cimentos ionoméricos parcialmente degradáveis

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Bone Cements – development of partially degradable ionomer cements

Filipa Oliveira Gomes

Orientadores: Professor Doutor Rui Luís Gonçalves dos Reis

Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Doutor Ricardo Alexandre Rodrigues Pires

Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Doutora Maria Isabel Pontes Correia Neves

Departamento de Química da Universidade do Minho

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Resumo

O primeiro cimento de ionómero de vidro (GIC) foi desenvolvido por *Wilson* e *Kent* em 1971. Estes cimentos são normalmente preparados através de uma mistura de um pó de vidro geralmente fluoroaluminossilicatos com ácido poliacrílico (PAA) e água. O PAA ataca as partículas de vidro que liberta alguns dos seus catiões (e.g. Al^{3+} e Ca^{2+}) para a matriz do cimento que vão ligar-se às cadeias do PAA. Os cimentos possuem como vantagens a capacidade para se ligarem à hidroxiapatite presente nos dentes e ossos. Estes sistemas têm sido usados principalmente na área dentária (aplicações não sistémicas). Aplicações que induzem uma absorção sistémica dos componentes do cimento têm sido rejeitadas devido à presença de alumínio (uma neurotoxina conhecida).

A presente tese tem como principal objetivo o desenvolvimento de novas formulações de cimentos de ionómero de vidro para aplicação como cimentos ósseos.

Para este propósito, foram sintetizadas novas composições de vidros sem alumínio com a fórmula geral $0.340SiO_2: 0.300ZnO: (0.250-x-y)CaO: xSrO: yMgO: 0.050Na_2O: 0.060P_2O_5$ (onde x e $y = 0.000$ ou 0.125) e utilizadas na formulação de cimentos através da mistura com PAA e água. Os parâmetros que influenciam a performance mecânica dos cimentos (e.g. tamanho de partícula, peso molecular do PAA, proporção dos constituintes, etc.) foram otimizados. Os cimentos foram analisados *in vitro* para obter informação acerca da sua bioactividade. Para este estudo, amostras de cimentos foram imersas em SBF e a sua capacidade de formar uma superfície de apatite foi avaliada através da: 1) determinação da concentração de cálcio e fósforo presente em SBF (efetuado por ICP); 2) quantificação de cálcio e fósforo presente na superfície dos cimentos (efetuado por EDS); 3) análise morfológica (efetuado por SEM). Micro-CT foi utilizado para avaliar a distribuição de fases poliméricas e inorgânicas. Finalmente, para obtenção de cimentos biodegradáveis foi incorporado amido na sua formulação, com diferentes

percentagens (5% e 25%).

Os resultados obtidos nesta tese demonstraram a possibilidade de algumas composições de vidro (e.g. 0.340SiO₂: 0.300ZnO: 0.125CaO: 0.125SrO: 0.050Na₂O: 0.060P₂O₅) contribuírem para a preparação de cimentos com interesse para aplicação como cimentos ósseos, incluindo uma adequada performance mecânica (*Compressive strength*, CS= 25 MPa; *Compressive modulus*, CM= 492 MPa) para zonas de carga não permanente, bioatividade e 35 % de porosidade. Além disso, após a oitava semana de degradação em condições enzimáticas foram detetados açúcares redutores nas formulações contendo amido confirmando o seu potencial de biodegradação.

Abstract

The first glass-ionomer cement (GIC) was developed by *Wilson and Kent* in 1971. GICs are usually prepared through the mixing of a fluoroaluminosilicate glass powder, polyacrylic acid (PAA) and water. The PAA attacks the glass particles that leach some of its cations (e.g. Al³⁺ and Ca²⁺) to the cement matrix. These cations cross-link the PAA chains yielding the final cement structure. GICs possess as main advantage the ability to bind to hydroxyapatite present in the dentin and bone. These systems have been mainly used in the dentistry field (non-systemic application).

Applications that induce a systemic uptake of the cement components (e.g. bone cements) have been discarded due to the presence of aluminium (a known neurotoxin) on the GIC formulations.

The present thesis targets the development of new glass-ionomer cement (GIC) formulations with potential to be applied as bone cements. To this purpose, new aluminium-free glass compositions of general formula 0.340SiO₂ : 0.300ZnO : (0.250- xy) CaO : x SrO : y MgO: 0.050Na₂O : 0.060P₂O₅ (where x and y = 0.000 or 0.125) were synthesised and tested in the formulation of GICs through their mixing with PAA and water. The different parameters that influence the GIC mechanical performance (e.g. glass particle size, molecular weight of PAA, proportion of the constituents, etc.) were optimized. The GIC prepared with the developed glass compositions were *in vitro* tested for their bioactivity. To this purpose, GIC samples were immersion in SBF and their ability to form a surface apatite layer was evaluated by: 1) determination of the concentration of the calcium and phosphorous in the SBF (executed by ICP); 2) quantification of the calcium and phosphorous present at the surface of the cements (executed by EDS) and 3) morphological analysis (executed by SEM). Micro-CT was also used to evaluate the spatial distribution of the polymeric and inorganic phases.

Finally, in an attempt to enhance the GIC biodegradability it was incorporated starch in the cement formulations, at different weight percentages (5% and 25%).

The results obtained under this thesis proved the suitability of some of the developed glass compositions (e.g. 0.34SiO₂: 0.30ZnO: 0.125CaO: 0.125SrO: 0.05Na₂O: 0.06P₂O₅) to prepare GICs in accordance with its use as bone cements, including: suitable mechanical performance (compressive strength, CS=25 MPa; compressive modulus, CM=492 MPa) for non-load bearing applications; bioactivity; and 35 % porosity. Moreover, after the 8th week of degradation under enzymatic medium it was detected reducing sugars in the degradation solutions of the starch-containing formulations confirming its biodegradation potential at a longer timeframe.