

Efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do β -fosfato tricálcico

(Effect of alumina addition on the physical and mechanical properties of β -tricalcium phosphate)

P. L. Rodrigues¹, F. S. de Almeida¹, M. Motisuke², E. de Sousa²

¹Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Graduação em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo - FEAU, Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, S. José dos Campos, SP 12244-000

²Instituto de Ciência e Tecnologia, Departamento de Ciência e Tecnologia - DTC, Universidade Federal de S. Paulo - UNIFESP, Campus S. José dos Campos, S. José dos Campos, SP 12231-280

Resumo

Dentre as biocerâmicas de fosfato de cálcio, o fosfato tricálcico (TCP) em sua forma polimórfica β , tem recebido grande atenção dos pesquisadores devido à sua excelente bioatividade e elevada taxa de reabsorção *in vivo* tornando-o candidato em potencial para a fabricação de implantes ortopédicos temporários. Entretanto, esta biocerâmica apresenta uma limitação em seu processamento que está associada com a transformação da fase β para a fase γ . Desta forma se faz necessário o uso de aditivos de sinterização para se obter corpos de provas com boa densificação e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do β -fosfato tricálcico. As amostras foram conformadas por compactação uniaxial, seguida da prensagem isostática e, submetidas a tratamento térmico durante 2 h em varias temperaturas (1100, 1200 e 1300 °C). Os resultados mostraram que apesar da alumina não ocasionar uma melhora nas propriedades mecânicas dos biocompósitos nas temperaturas estudadas, esta conseguiu estabilizar a fase β -TCP.

Palavras-chave: fosfato tricálcico, alumina, propriedades mecânicas.

Abstract

Among calcium phosphate bioceramics, tricalcium phosphate (TCP), in its polymorphic form β , receives many research efforts due to its excellent bioactivity and high resorbability rate making it suitable for the development of temporary orthopedic implants. However, this bioceramic presents a limitation in its processing which is associated with the β - γ phase transition. Then, it is necessary to use sintering additives for obtaining samples with higher densification and, consequently, higher mechanical properties. The aim of this work was to evaluate the effect of alumina addition on the physical and mechanical properties of β -tricalcium phosphate. Samples were prepared by uniaxial pressing followed by isostatic pressing. Afterwards, samples were submitted to heat treatments during 2 h at different temperatures (1100, 1200 and 1300 °C/2 h). Even though alumina was not responsible for increasing β -TCP/ Al_2O_3 biocomposite mechanical strength, it acted as a good β phase stabilizer.

Keywords: tricalcium phosphate, alumina, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

A busca na melhora da qualidade de vida de pessoas que sofreram algum tipo de lesão no tecido ósseo tem despertado o interesse de pesquisadores no que diz respeito ao desenvolvimento de novos biomateriais. Dentre esses materiais, as biocerâmicas a base de fosfato de cálcio são as que apresentam potencial aplicabilidade na substituição e regeneração do tecido ósseo, pois apresentam características específicas tais como, composição química semelhante à fase mineral de ossos e dentes, boa biocompatibilidade, bioatividade, ausência de toxicidade local ou sistêmica e capacidade de ligar-se ao tecido hospedeiro ou ser absorvida pelo tecido vivo [1]. Dentro desta classe de biocerâmicas destaca-se o fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$, TCP), devido a

sua característica de ser bioativo e reabsorvível “in vivo”. Este material possui quatro fases polimórficas: uma romboédrica estável até temperaturas próximas a 1125 °C denominada de fase beta (β -TCP); uma fase monoclinica, estável na faixa de temperatura entre 1125 a 1430 °C chamada de fase alfa (α -TCP); uma fase de alta temperatura (acima de 1430 °C), denominada de super alfa ou alfa’ (α' -TCP); e a fase γ que é obtida em elevadas pressões [2, 3]. Dentre as quatro fases polimórficas, a que desperta maior interesse é a fase β -TCP, pois apresenta estabilidade química e velocidade de reabsorção mais adequada para aplicações em implantes ósseos. Entretanto, este material apresenta uma limitação em seu processamento, a qual está relacionada com a temperatura de transformação da fase β (romboédrica, $\rho = 3,07 \text{ g/cm}^3$) para a fase α (monoclinica,

$\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$). Ao sofrer essa transformação polimórfica, ocorre uma expansão na sua estrutura resultando em uma série de microtrincas que, conseqüentemente, provocam uma redução em suas propriedades mecânicas [4]. Uma alternativa para evitar a ocorrência desses defeitos, está na sinterização do β -TCP em temperaturas mais baixas que a temperatura de transformação de fase. No entanto, a sinterização em temperaturas mais baixas não permite a obtenção de corpos de prova com boa densificação.

Na literatura encontram-se várias discussões que buscam superar este comportamento, ou seja, buscam o deslocamento da temperatura de transformação de fase para temperaturas mais elevadas ou a formação de fase líquida por meio da adição de aditivos de sinterização ao β -TCP [5-9]. Entre os diferentes aditivos (alumina, titânia, pirofosfato de cálcio, zircônia, magnésio, entre outros), a alumina se destaca devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste, alta resistência mecânica à compressão e alta dureza [10]. Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho é a avaliação física e mecânica de um biocompósito obtido a partir da adição de variadas quantidade de alumina a uma matriz de β -fosfato tricálcico.

METODOLOGIA

As diferentes composições do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 foram preparadas por meio da mistura a seco das matérias-primas comerciais β -TCP ($d_{50} = 7,0 \text{ }\mu\text{m}$, Sigma-Aldrich) e Al_2O_3 ($d_{50} = 3,9 \text{ }\mu\text{m}$, Alcoa), em um almofariz de ágata (Tabela I).

Tabela I: Diferentes composições do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 .

[Table I: Different compositions of the biocomposite β -TCP/ Al_2O_3 .]

Amostras	β -TCP (%massa)	Al_2O_3 (%massa)
1	90	10
2	80	20
3	70	30

Após a mistura e a homogeneização, cada amostra foi conformada por compactação uniaxial em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro sob pressão de 50 MPa, seguida de prensagem isostática, com pressão de 200 MPa. Como lubrificante foi utilizada uma solução de 0,5% de estearato de zinco. As amostras compactadas foram aquecidas ao ar, com uma taxa de aquecimento inicial de $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até $450 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual permaneceram por 1 h para a eliminação do lubrificante. Por fim, aplicou-se uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ até as temperaturas de sinterização de 1100, 1200 e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, nas quais as amostras permaneceram por 2 h. Para a sinterização das amostras foi utilizado um forno Lindberg/Blue M. O resfriamento seguiu-se inercialmente

até a temperatura ambiente.

As medidas de densidade e porosidade aparente dos corpos de prova cerâmicos sinterizados foram obtidas por meio do método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes. Tais medidas foram realizadas em 6 amostras por temperatura de queima e composição do biocompósito. Para os cálculos de densidade e porosidade aparente foram utilizadas as equações A e B, respectivamente.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O} \quad (A)$$

$$P(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} 100 \quad (B)$$

em que DA é a densidade aparente (g/cm^3), P(%) é a porosidade aparente em porcentagem, M_s é a massa seca (g), M_u é a massa da amostra após permanecer imersa em água durante 24 h, M_i é a massa da amostra imersa em água e ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida (g/cm^3).

Para monitorar as transformações de fases ocorridas nas diferentes composições dos biocompósitos cerâmicos após a sinterização, análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000 utilizando um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), potência de 40 kV e 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de $0,02^\circ$, tempo de interação de 1 s e intervalo de medida em 2θ , de 10 a 60° . Para identificação das fases cristalinas formadas foram utilizadas as fichas contidas no banco de dados JCPDS.

A microestrutura das diferentes composições dos biocompósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss EVO-40).

A resistência mecânica foi avaliada por ensaio de compressão uniaxial utilizando-se 6 corpos cilíndricos (12 mm de diâmetro e 7 mm de altura) por temperatura de queima e composição do biocompósito, em uma máquina de ensaios universal (Instron 5500R) à temperatura ambiente, com velocidade de carregamento de $0,5 \text{ mm/min}$. As amostras foram submetidas a um processo de acabamento superficial, o qual consiste em lixamento de suas faces. Este procedimento tem o objetivo de minimizar os defeitos que podem influenciar o comportamento das amostras submetidas ao ensaio de compressão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de densidade e porosidade aparente para o β -TCP sem adição de alumina e as diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 são apresentados na Fig. 1. À medida que a temperatura de sinterização aumenta, os valores de densidade também aumentam. Entretanto, para uma mesma temperatura de sinterização, ocorreu uma diminuição nos valores de densidade quando diferentes quantidades da fase de reforço foram adicionadas ao β -TCP. Os resultados de porosidade estão de acordo

com os resultados de densidade, ou seja, quanto maior o valor de porosidade, menor a densidade do compósito. Para a temperatura de sinterização de 1100 °C observa-se um aumento de aproximadamente 3,4% nos valores de porosidade na presença das diferentes proporções da fase de reforço. Para as temperaturas de 1200 °C e 1300 °C, o aumento foi de 11,5 e 15,6%, respectivamente. Este aumento na porosidade das amostras se deve ao fato da alumina encontrar-se pré-sinterizada nas temperaturas estudadas já que não foi atingida sua temperatura de sinterização (1500-1600 °C). Também foi possível observar que para todas as condições estudadas, a porosidade do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 foi maior que a porosidade do β -TCP sem adição de alumina. Resultados semelhantes de densidade e porosidade aparente foram encontrados quando foi avaliado o efeito da adição de alumina na matriz de fosfato tricálcico-fluorapatita [5]. Para quantidades menores que 2,5 e 5% em peso de alumina foi observada uma pequena redução na porosidade das amostras sinterizadas a 1300 °C. No entanto, quantidades superiores a 10% em peso provocaram um aumento na porosidade das amostras.

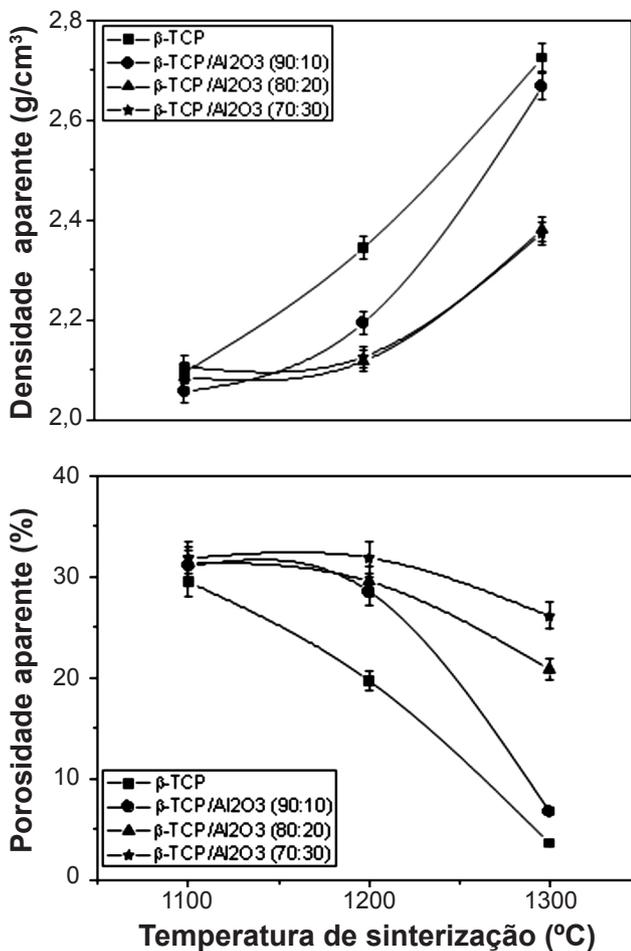


Figura 1: Densidade e porosidade aparente do β -TCP sem adição de alumina e das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 .

[Figure 1: Apparent density and porosity of β -TCP without alumina addition and β -TCP/ Al_2O_3 biocomposites.]

A Fig. 2 apresenta os difratogramas do β -TCP sem adição de alumina, sinterizado em diferentes temperaturas. Os picos identificados estão associados com as fases cristalinas β -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS 09-0169) e α -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS 09-0348). A fase α -TCP apenas foi detectada na temperatura de sinterização de 1300 °C. Estes resultados corroboram com os dados encontrados na literatura [11, 12]. Entretanto, é importante ressaltar que a temperatura de transformação de fase β - α está diretamente associada com as quantidades de impurezas (Na, Mg, Si, Li, Al, K, entre outras) presentes nas matérias-primas [13-19].

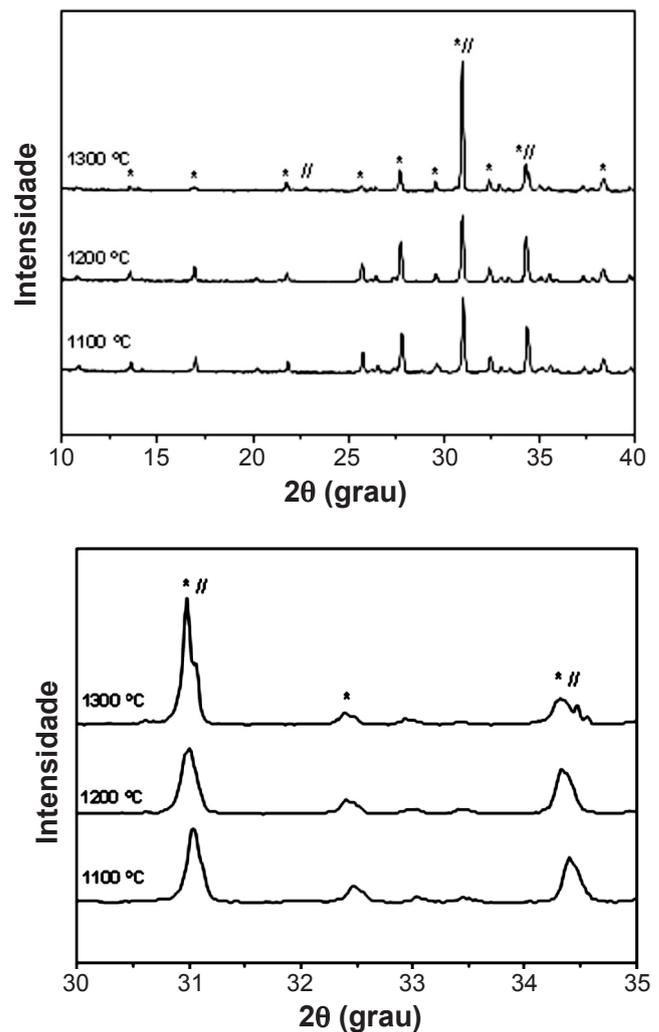


Figura 2: Difratogramas de raios X do TCP sinterizado em diferentes temperaturas. * β -TCP; // α -TCP.

[Figure 2: XRD patterns of sintered TCP at different temperatures. * β -TCP; // α -TCP.]

A Fig. 3 apresenta os difratogramas das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 sinterizadas em diferentes temperaturas. Os picos identificados estão associados com as fases cristalinas β -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS 09-0169), α -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, JCPDS 09-0348) e óxido de alumínio (Al_2O_3 , JCPDS 10-0173). Para as diferentes composições dos biocompósitos

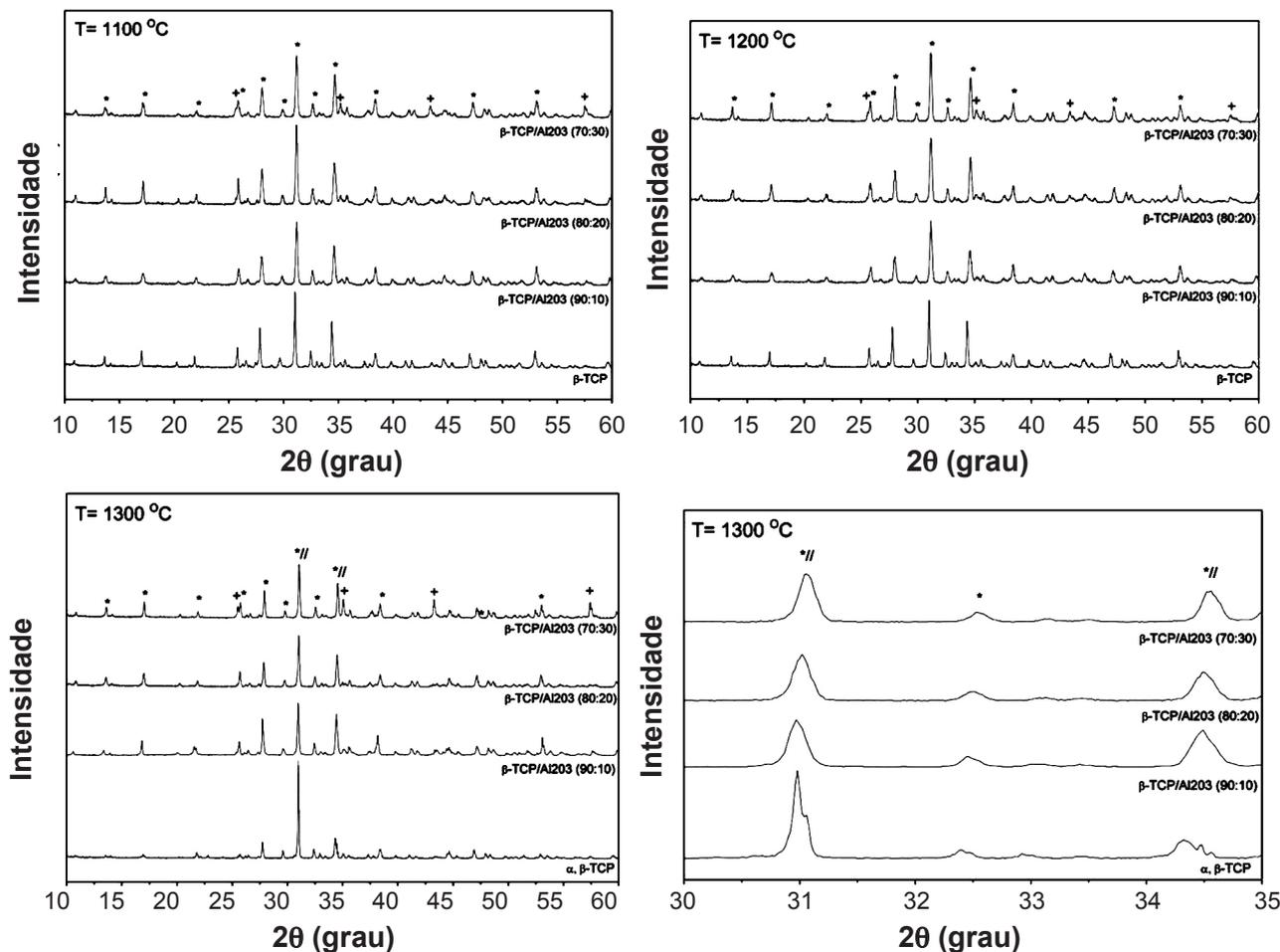


Figura 3: Difratoformas de raios X das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 sinterizadas em diferentes temperaturas. * β -TCP; // α -TCP; + Al_2O_3 .

[Figure 3: XRD patterns of β -TCP/ Al_2O_3 biocomposites sintered at different temperatures. * β -TCP; // α -TCP; + Al_2O_3 .]

β -TCP/ Al_2O_3 não foi observada a presença da fase α -TCP, mesmo para a temperatura de sinterização de 1300 °C. Isso sugere que a Al_2O_3 deslocou a temperatura de transformação de fase ($\beta \rightarrow \alpha$) do TCP para temperaturas mais elevadas. Como não foi observada a formação de novos compostos, sugere-se que a Al_2O_3 encontra-se presente como segunda fase nos contornos de grão do β -TCP, e dessa forma dificulta a mobilidade atômica necessária para que ocorra a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ [9].

A Fig. 4 apresenta a micrografia da composição 70:30 β -TCP/ Al_2O_3 sinterizada a 1100 °C juntamente com os espectros de EDS. Para todas as composições estudadas foi possível observar uma distribuição homogênea das partículas de alumina na matriz de β -fosfato tricálcico. O espectro 1 revelou a presença de átomos de alumínio e oxigênio, enquanto que o espectro 2 revela a presença dos átomos de fósforo e cálcio.

A microestrutura das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 sinterizados em 1100, 1200 e 1300 °C é mostrada na Fig. 5. Para cada composição estudada (90:10, 80:20 e 70:30) observa-se um aumento no tamanho do grão à medida que a temperatura de sinterização

aumenta. Também é possível notar que uma diminuição na porosidade intergranular com o aumento da temperatura de sinterização.

O comportamento mecânico do β -TCP sem adição de alumina e das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 é mostrado na Fig. 6. Para as amostras de TCP sem adição de alumina observa-se um aumento significativo na resistência mecânica quando a temperatura de sinterização passa de 1100 °C para 1200 °C. Este aumento está associado ao processo de densificação que ocorre em temperaturas mais elevadas e está em acordo com os valores de porosidade apresentados anteriormente. No entanto, para a temperatura de 1300 °C verifica-se uma redução drástica no valor de resistência mecânica. Esta redução está relacionada com a formação de microtrincas na estrutura do material advindas da transformação de fase β - α que leva à expansão da rede cristalina do material. A diminuição na densidade do material não foi observada pois parte do material ainda continua na fase β -TCP. Para as composições 90:10 e 70:30 é possível afirmar com 95% de confiabilidade ($p < 0,05$) que a medida que a temperatura de sinterização aumenta, os valores de resistência mecânica também aumentam. No entanto, para

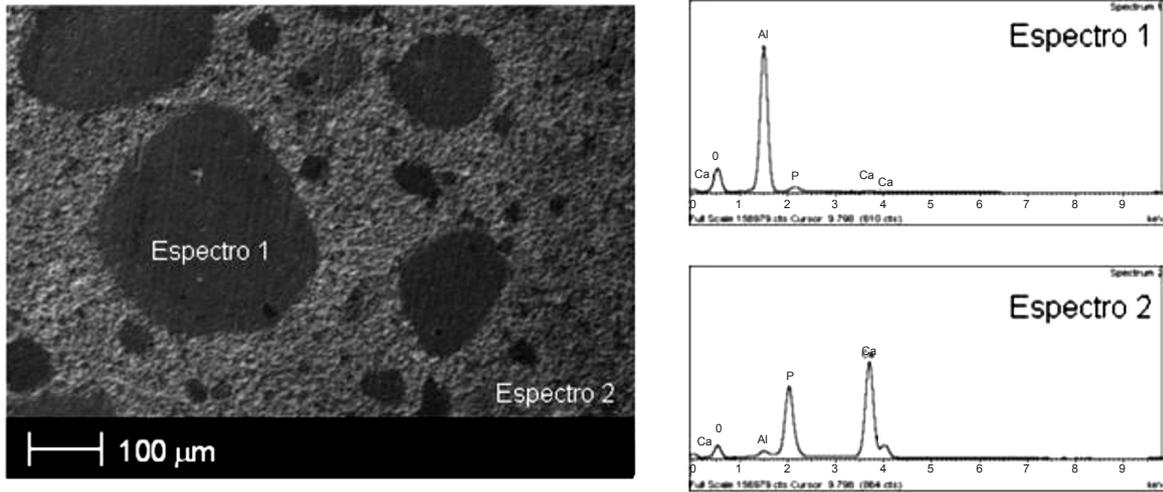
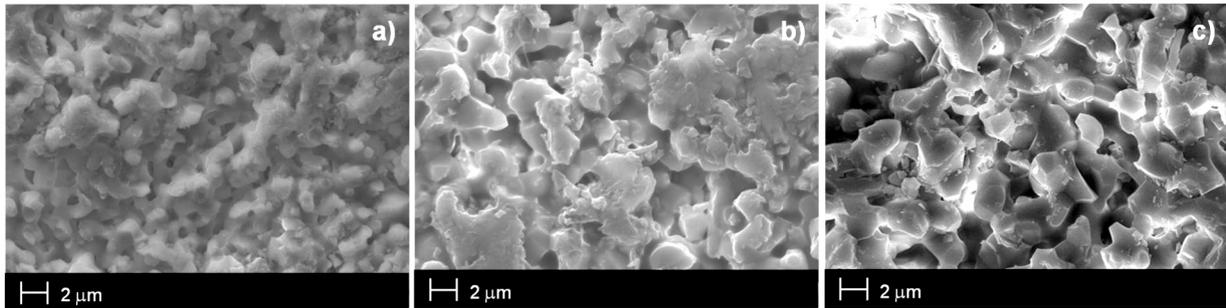
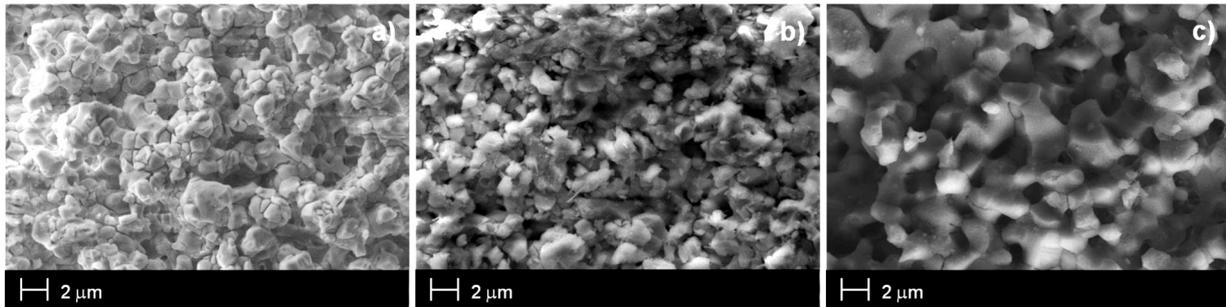


Figura 4: Micrografia da amostra 70:30 β -TCP/ Al_2O_3 sinterizada a 1100 °C e microanálise por EDS (aumento: 900x).
 [Figure 4: SEM micrograph of 70:30 β -TCP/ Al_2O_3 sample sintered at 1100 °C and microanalysis by EDS (900x magnification).]

β -TCP/ Al_2O_3 (90:10)



β -TCP/ Al_2O_3 (80:20)



β -TCP/ Al_2O_3 (70:30)

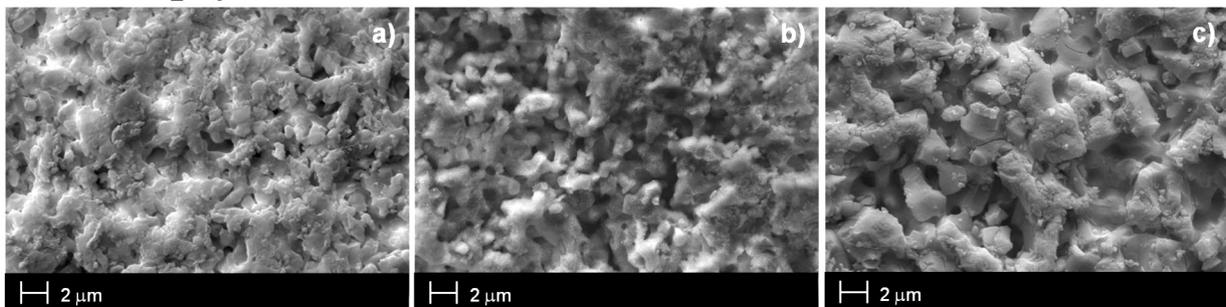


Figura 5: Micrografias das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 . Temperaturas de sinterização: a) 1100 °C; b) 1200 °C e c) 1300 °C.
 [Figure 5: SEM micrographs of β -TCP/ Al_2O_3 biocomposites. Sintering temperatures: a) 1100 °C; b) 1200 °C and c) 1300 °C.]

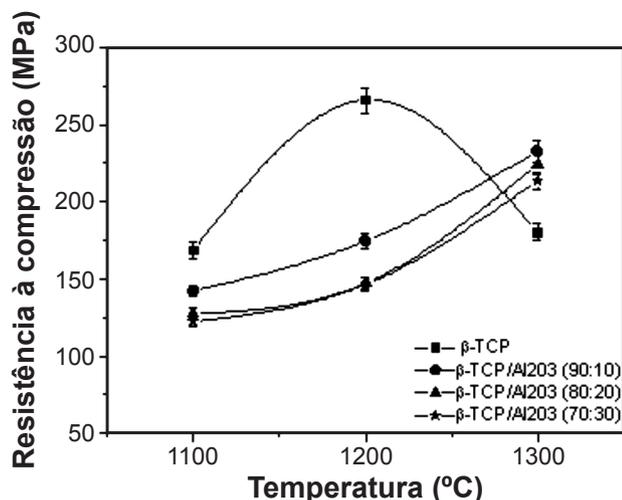


Figura 6: Resistência à compressão do β -TCP e das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 sinterizadas em diferentes temperaturas.

[Figure 6: Compressive strength of β -TCP and β -TCP/ Al_2O_3 biocomposites sintered at different temperatures.]

a composição de 80:20 apenas quando a temperatura passa de 1200 °C para 1300 °C é que se pode afirmar que há um aumento nos valores de resistência mecânica ($p < 0,05$). Porém, uma diminuição nas propriedades mecânicas é observada quando diferentes quantidades de alumina são adicionadas a matriz de fosfato de cálcio para as temperaturas de sinterização de 1100 e 1200 °C. Apenas para a temperatura de 1300 °C, as diferentes composições do biocompósito apresentaram melhora na resistência mecânica quando comparado com o TCP sem adição de alumina. Entretanto, a adição de diferentes quantidades de alumina ao β -TCP não afetou significativamente a resistência mecânica dos biocompósitos. Diante disso, para o compósito β -TCP/ Al_2O_3 , temperaturas de sinterização mais elevadas são necessárias. Além disso, é importante ressaltar que a alumina atuou como um estabilizador da fase β -TCP.

CONCLUSÕES

Tanto a composição quanto a temperatura de sinterização influenciaram no processo de densificação do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 . Para cada temperatura estudada a porosidade das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/

Al_2O_3 aumenta à medida que o aditivo é incorporado na matriz. Apesar da alumina não ocasionar uma melhora nas propriedades mecânicas dos biocompósitos nas temperaturas estudadas, esta mostrou ser bom estabilizador da fase β -TCP, pois deslocou a temperatura de transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$.

REFERÊNCIAS

- [1] L. L. Hench, J. Wilson, *Introduction to bioceramics*, World Scientific, Singapore (1993) 1-15.
 - [2] J. H. Welch, W. Gutt, *J. Chem. Soc.* (1961) 4442.
 - [3] C. Calvo, R. Gopal, *Am. Mineral.* **60** (1975) 120.
 - [4] J. C. Elliot, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier Science, Amsterdam, Holanda (1994).
 - [5] a-) F. B. Ayed, J. Bouaziz. *Ceram. Int.* **34** (2008) 1885.
 - [6] b-) F. B. Ayed, J. Bouaziz. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 1995.
 - [7] H. S. Ryu, H. J. Youn, K. S. Hong, B. S. Chang, C. K. Lee, S. S. Chung. *Biomater.* **23** (2002) 909.
 - [8] R. Enderle, F. Gotz-Neunhoffer, M. Gobbels, F. A. Muller, P. Greil, *Biomater.* **26** (2005) 3379.
 - [9] K. Itanini, M. Takahashi, F. S. Howell, M. Aizawa, J. Mater. Sci: Mater. Med. **13** (2002) 707.
 - [10] Y. X. Pang, X. Bao, L. Weng. *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 6311.
 - [11] W., Acchar, E. G. Ramalho, *Mater. Sci. Eng. C.* **28** (2008) 248.
 - [12] M. Motisuke, R. G. Carrodeguas, C. A. C. Zavaglia, *Key Eng. Mater.* **361-363** (2008) 199.
 - [13] R. G. Carrodeguas, A. H. de Aza, X. Turrillas, P. Pena, S. de Aza, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (2008) 1281.
 - [14] A. P. Pietak, J. W. Reid, M. J. Stott, M. Sayer, *Biomater.* **28** (2007) 4023.
 - [15] J. Marchi, A. C. S. Dantas, P. Greil, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, F. A. Muller, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 1040.
 - [16] J. W. Reid, K. Fargo, J. A. Hendry, M. Sayer, *Mater. Lett.* **18** (2007) 3851.
 - [17] X. Wei, O. Ugurlu, A.; Ankit, A. Yagci, M. Akinc, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 126.
 - [18] P. N. Aza, F. Guitán, S. de Aza, *Phase Diagram of Wollastonite-Tricalcium Phosphate*, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1653.
- (Rec. 10/03/2011, Rev. 30/09/2011, Ac. 02/12/2011)