

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO COMPÓSITO β -TCP/ Al_2O_3 ¹Paula Lopes Rodrigues, ²Fernanda dos Santos de Almeida, ²Vanessa Guido,
³Eliandra de Sousa¹ Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, paulal.r.vix@terra.com.br² Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo - FEAU – Engenharia de Materiais,fernanda_sa2007@yahoo.com.br, vanessa_guido42@yahoo.com.br³ Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IP&D, eliandra@univap.br

Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, Av. Shishima Hifumi, 2911

Urbanova/São José dos Campos - SP

Resumo- Dentre as cerâmicas à base de fosfato de cálcio, destaca-se o fosfato tricálcico (TCP) em sua forma polimórfica β (β -TCP), que é uma cerâmica bioabsorvível, e tem se mostrado mais adequada para aplicações como implantes temporários, pois apresenta boa estabilidade química e taxa de bioabsorção mais adequada. Entretanto, uma das desvantagens apresentadas por esta biocerâmica é a sua reduzida resistência mecânica. Uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do β -TCP é o desenvolvimento de materiais compósitos através da adição de uma fase de reforço. Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho concentra-se na preparação de compósitos do tipo β -TCP/ Al_2O_3 para aplicações biomédicas. As amostras foram caracterizadas fisicamente por meio de medidas de densidade e porosidade aparente e as fases cristalinas formadas durante sinterização foram determinadas por difração de raios X. A adição de alumina estabilizou a fase β -TCP em temperaturas mais elevadas.

Palavras-chave: Biocompósito, β -fosfato tricálcico, Alumina**Área do Conhecimento:** Engenharias - Engenharia de Materiais**Introdução**

Nas últimas décadas os biomateriais têm sido largamente utilizados para melhorar a qualidade de vida das pessoas, como consequência dos avanços da medicina moderna. Os biomateriais podem ser definidos como sendo uma substância ou combinação de duas ou mais substâncias, de natureza sintética ou natural, que podem ser utilizados por um período de tempo para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos ou órgãos [BORETOS e EDEN, 1984]. Esses materiais devem apresentar propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades resultam em características de biocompatibilidade. Os biomateriais sintéticos utilizados para fins biomédicos são metais, polímeros, cerâmicas e compósitos [KAWACHI et al., 2000, DEE et al., 2002].

Dentre os biomateriais, as biocerâmicas a base de fosfato de cálcio são as mais utilizadas na substituição e regeneração de tecidos ósseos, devido a sua boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, além da ausência de toxicidade local ou sistêmica e uma capacidade de ligar-se ao tecido hospedeiro ou ser absorvida

pelo tecido vivo. (ZHANG et al, 2007; HENCH e WILSON, 1993).

O fosfato tricálcico possui três fases polimórficas: uma romboédrica estável até temperaturas próximas a 1180 °C denominada de fase beta (β -TCP); uma fase monoclinica, estável na faixa de temperatura entre 1180 a 1430 °C chamada de fase alfa (α -TCP); e uma fase de alta temperatura (acima de 1430 °C), denominada de super alfa ou alfa' (α' -TCP) [KALITA, 2007]. Dentre as três 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 na qual ocorre a transformação ($\beta \rightarrow \alpha$). Ao sofrer a transformação polimórfica, da fase β para a fase α , o fosfato tricálcico passa de uma estrutura romboédrica ($\rho = 3,07 \text{ g/cm}^3$) para uma estrutura monoclinica ($\rho = 2,87 \text{ g/cm}^3$), ocorrendo uma expansão na sua estrutura [ELLIOT, 1994]. Essa transformação polimórfica ocasiona uma série de microtrincas na estrutura do material, reduzindo assim a sua resistência mecânica. Uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do β -TCP, é o desenvolvimento de materiais compósitos através da adição de uma fase de reforço [CHIBA,

et al., 2003, EVIS e DOREMUS, 2007, FIDANCEVSKA et al., 2007]. Entre as diferentes fases de reforço (alumina, dióxido de titânio, óxido de zircônio), 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 (AYED e BOUAZIZ, 2008; CHIBA et al., 2003).

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho concentra-se na obtenção de compósitos cerâmicos, visando a melhora das propriedades mecânicas da matriz β -fosfato tricálcico (β -TCP), pela incorporação de partículas de alumina (Al_2O_3).

Metodologia

As diferentes composições do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 foram preparadas através da mistura a seco das matérias-primas em uma almofariz de ágata (Tabela 1).

Tabela 1: Diferentes composições estudadas do biocompósito β -TCP/ Al_2O_3 .

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

Após a realização da etapa de mistura e homogeneização, cada mistura de pó foi conformada por compactação uniaxial em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro sob pressão constante de 50 MPa, seguida de prensagem isostática, com pressão de 200 MPa. Foi utilizado como lubrificante uma solução de 0,5%-vol de ácido esteárico. As amostras compactadas foram aquecidas ao ar, com uma taxa de aquecimento inicial de 1 °C/min até 450 °C, na qual permaneceram por 1 hora para a eliminação do aditivo. Por fim, aplicou-se uma taxa de 5 °C/min até as temperaturas de sinterização 1100, 1200 e 1300 °C, onde permaneceram por 2 h. Para a sinterização das amostras foi utilizado um forno Lindberg/Blue M, modelo BF51524C 1700 °C, o qual encontra-se disponível na UNIVAP/FEAU. O resfriamento seguiu-se inercialmente até a temperatura ambiente. As medidas de densidade e porosidade aparente dos biocompósitos cerâmicos sinterizados foram obtidas através do princípio do método de Arquimedes, em água. Para os cálculos de densidade e porosidade aparente foram utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$P(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} 100 \quad (2)$$

onde: DA é a densidade aparente (g/cm^3), P é a porosidade aparente (%), 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 da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 (disponível na UNIVAP/IP&D) 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°, tempo de interação de 1 s e intervalo de medida em 2θ , de 10 a 80°. Para identificação das fases cristalinas formadas foram utilizadas as fichas contidas no banco de dados JCPDS.

Resultados

Os valores de densidade e porosidade aparente obtidos através do método de Arquimedes estão ilustrados na Figura 1. Para o β -TCP puro e as diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 observa-se que a medida que a temperatura de sinterização aumenta, os valores de densidade também aumentam. Porém, uma diminuição nos valores de densidade ocorreu quando diferentes quantidades da fase de reforço foram adicionadas ao β -TCP. Os resultados de porosidade estão de acordo com os resultados de densidade. Para todas as temperaturas de sinterização estudadas observa-se um aumento de aproximadamente 9% nos valores de porosidade na presença da fase de reforço. Tal porosidade pode comprometer as propriedades mecânicas dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 estudados, inviabilizando sua aplicação em situações onde elevadas cargas são aplicadas. Porém, o comportamento mecânico desses biocompósitos ainda será avaliado para comprovar tal evidência.

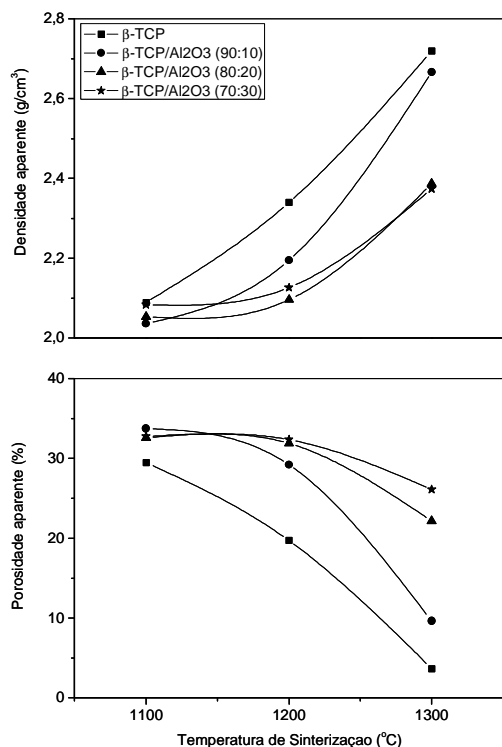


Figura 1 – Densidade e porosidade aparente do β -TCP e das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 .

A Figura 2 apresenta os difratogramas do β -TCP e 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), óxido de alumínio (Al_2O_3 , JCPDS 10-0173), alumínio (Al, JCPDS 4-0787). Verifica-se que para a temperatura de sinterização de 1300°C ocorreu transformação da fase β -TCP para α -TCP na ausência da fase de reforço. Na presença das diferentes quantidades de alumina, a fase α -TCP não foi verificada, indicando que a adição da fase reforço deslocou a temperatura de transformação de fase para temperaturas mais elevadas. O pico de difração associado ao alumínio está relacionado com o porta-amostra utilizado para a realização das análises.

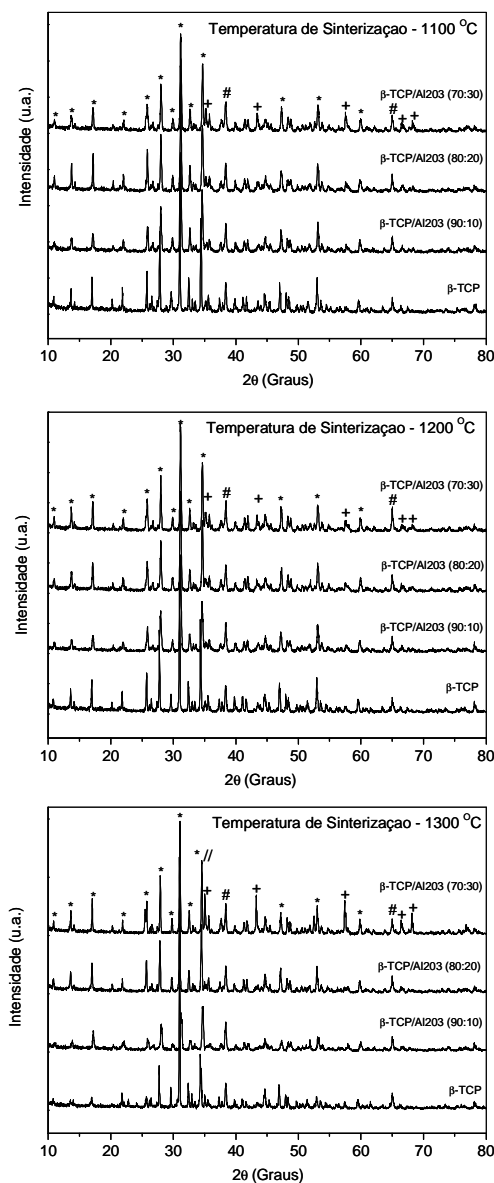


Figura 2: Difratogramas de raios X do β -TCP e das diferentes composições dos biocompósitos β -TCP/ Al_2O_3 sinterizadas em diferentes temperaturas. * β -TCP; // α -TCP; + Al_2O_3 ; # Al.

Discussão

A adição da fase de reforço não contribui no processo de sinterização, uma vez que valores de densidade menores foram alcançados para as diferentes composições do compósito β -TCP/ Al_2O_3 . Isto provavelmente ocorreu devido à diferença nas temperaturas de sinterização de ambos os materiais (β -TCP \rightarrow 1200 °C e alumina

→ 1550 °C). Uma maneira de melhorar esses resultados seria através da diminuição do tamanho de partícula da alumina.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a apesar da adição da fase de reforço não ocasionar uma melhora na densificação das amostras esta conseguiu estabilizar a fase β -TCP em temperaturas mais elevadas (avaliado até 1300 °C).

Referências

AYED, F.B.; BOUAZIZ, J. Sintering of tricalcium phosphaste-fluorapatite composites by addition of alumina. **Ceramics International**, v. 34, p. 1885-1892, 2008.

BORETOS, J.W.; EDEN, M. **Contemporary biomaterials, materials and host response, clinical applications, new technology and legal aspects**. New Jersey: Noyes Publications, Park Ridge, 1984. p. 232-233.

CHIBA, A.; KIMURA, S.; RAGHUKANDAN, K.; MORIZONO, Y. Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction. **Materials Science Engineering A**, v. 350, p. 179-183, 2003.

DEE, K.C; PULEO, D.A; BIZIOS, R. **An introduction to tissue-biomaterial interactions**. Hoboken, N.J.: Wiley-Liss, 2002. p. 1-11.

ELLIOT, J.C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994. (Studies in inorganic chemistry, v. 18).

EVIS, Z. DOREMUS, R.H. A study of phase stability and mechanical properties of hydroxyapatite-nanosize α -alumina composites. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 421-425, 2007.

HENCH,L.L.; WILSON,J. **Introduction to bioceramics**. Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 1-15, 1993.

FIDANCEVSKA, E.; RUSESKA, G.; BOSSERT. J.; LIN, Y.M.; BOCCACCINI, A.R. Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxyapatite and titania. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 95-100, 2007.

KALITA, S.J.; BHARDWAJ, A.; BHATT, H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 441-449, 2007.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.

ZHANG, F.; CHANG, J.; LU, J.;LIN, K.; NING, C. Bioinspired structure of bioceramics for bone regeneration in load-bearing sites. **Acta Biomaterialia**, v. 3, 6, p. 896-904, 2007.