

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO NA ESTABILIZAÇÃO DA FASE BETA NOS FOSFATOS TRICÁLCICOS

Diva M. B. Wolff^{1,4}, José C. Bressiani², Ana H. A. Bressiani², Wilson Acchar³, Peter Greif⁴

¹Departamento de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, C.P. 59.072-970, Natal (RN), Brasil, bessawolff@aol.com

²IPEN-DMC, Departamento de Engenharia de Materiais, Travessa R 400, Cidade Universitária Armando Sales de Oliveira, 05508-900, São Paulo, (SP), Brasil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, C P 59.072-970, Natal (RN), Brasil

⁴Departamento de Engenharia dos Materiais e Cerâmicas Refratárias, Martensstr. 5, D-91058, Alemanha

Resumo. O presente estudo baseia-se na estabilização da fase β dos fosfatos tricálcicos, $[Ca_3(PO_4)_2]$, a partir da adição de 5 % em mol do óxido de magnésio, MgO. As biocerâmicas obtidas foram investigadas em função do tempo e da temperatura de sinterização. Para a obtenção dos pós foi adicionada acetona como solvente. Os pós misturados foram colocados num rotavapor até a completa eliminação do solvente. Logo após, os pós secos foram prensados uniaxialmente com 50 MPa para a produção de peças cerâmicas. Para estudar a influência do MgO nas amostras, as cerâmicas foram aquecidas entre 1100°C até 1200°C efetuando-se uma isoterma por 5 horas em atmosfera oxidante e depois foram determinados os valores da densidade, porosidade e dilatométrica. As fases cristalinas foram analisadas a partir da difração de raios-X. As observações microestruturais foram efetuadas nas amostras fraturadas dos corpos de provas num microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados mostraram que os valores de densidade relativa elevaram-se em função da temperatura durante a sinterização, sem que houvesse uma transformação da fase β do $Ca_3(PO_4)_2$, e as biocerâmicas dopadas com MgO apresentaram uma densidade relativa de 93 % a 1200°C.

Palavras-chave: Biomateriais, óxido de magnésio, fosfatos tricálcicos, sinterização

1. INTRODUÇÃO

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta desde o período de 1894 (Dreesman, H., 1894), porém somente a partir de 1970 houve um avanço mais significativo do uso de materiais cerâmicos e metálicos biocompatíveis para a construção ou substituição de porções do tecido ósseo humano em diversas especialidades médicas. De acordo com a resposta biológica induzida no organismo, os materiais biocompatíveis podem classificar-se em biotoleráveis, bioinertes e bioativos (Vallet-Regí, 1997). Os biomateriais inertes atualmente mais empregados são as cerâmicas de alumina (Al_2O_3) (Hulbert, S. et al. 1970), o polietileno (UHMWPE), as ligas metálicas inoxidáveis como cromo, vanádio, titânio e suas ligas (Park, J., 1980; Aoki, H. 1988). Entretanto, esses biomateriais não interagem com o organismo, somente os materiais bioativos permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material (Hulbert et al. 1970). Neste caso, o tecido é capaz de interagir intimamente com o material depositando-se diretamente sobre a superfície do mesmo sem a intervenção da camada de tecido fibroso. Dentre os materiais bioativos podemos citar: as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio $[Ca_3(PO_4)_2]$, entre as quais a mais difundida é a hidroxiapatita (HA) (Hench, 1991). Apesar dos estudos realizados com os fosfatos tricálcicos, estes ainda não foram utilizados como materiais adequados para implantes.

Com o aumento da temperatura de sinterização esses biomateriais apresentam mudança de fases (β , γ), as quais são algumas das principais desvantagens apresentadas pelas biocerâmicas de fosfatos de tricálcicos, por reduzirem suas propriedades mecânicas e físicas devido a presença de micro-trincas formadas durante a expansão do material pela temperatura de sinterização. O presente estudo inicialmente investigou a estabilização da fase β no sistema dos fosfatos tricálcicos e a influência da presença de um metal-óxido, MgO, como aditivo. O MgO tende a estabilizar a fase β mesmo a altas temperaturas ($\approx 1550^\circ\text{C}$) (Ando, 1958; Kanazawa et al. 1982; Famery et al. 1994), sendo uma promessa na densificação dessas biocerâmicas como materiais de implantes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o fosfato tricálcico comercial, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (Chemische Fabrik, Budenheim) com adição de 5 % em mol do metal-óxido, MgO (Sigma Aldrich) na produção de biocerâmicas densas. Ao pó do fosfato tricálcico foi misturado utilizando-se para uma melhor homogeneização a acetona como solvente. À mistura foi colocada num rotavapor até a completa eliminação do solvente. Logo após, os pós secos foram prensados uniaxialmente a temperatura ambiente sob uma pressão constante de 50 MPa, durante 30 segundos numa matriz de aço com 22 mm de diâmetro. A sinterização das amostras compactadas foram realizadas num forno tubular (Nabertherm) nas temperaturas de 1100°C a 1200°C com intervalos de 50°C em atmosfera oxidante efetuando-se uma isoterma por 5 horas. As biocerâmicas foram caracterizadas efetuando-se determinações de densidade relativa, porosidade e analisadas por difração de raios-X (DRX). As análises morfológicas (MEV) foram efetuadas num microscópio eletrônico de varredura (Stereoscan MK II, Cambridge Instr.) nos corpos fraturados do β -TCP e na superfície das amostras do MgO- β -TCP. As determinações de contração linear e perda de massa foram efetuadas pelas medições iniciais dos corpos verdes cerâmicos pesados, e as medições finais após a sinterização. Os valores da porosidade total dos materiais obtidos determinados por porosimetria de intrusão de mercúrio (Porosimeter 2000 - Carlo Erba Instruments) e as medidas de densidade relativa realizadas pelo método de Arquimedes. As análises por difração de raios-X (DRX) foram efetuadas nas amostras trituradas, após a sinterização em um difratômetro de raios-X (Siemens - modelo D5000) utilizando-se a radiação Cu/K α com uma varredura de 5° a $70^\circ(2\theta)$.

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra a contração linear do β -TCP e MgO- β -TCP. Observa-se que de 850°C a 1250°C a contração linear ocorre rapidamente e acima de 1250°C há uma expansão de volume nas amostras obtidas. Os resultados da dilatometria ilustrados na Fig.1 mostram uma transição das fases β \rightarrow γ iniciando-se acima de 1250°C . Trabalhos descritos na literatura (Ando, 1958; Famery et al. 1994) mostram que a temperatura de mudança dessas fases ocorre a 1180°C (Zhou, J. et al., 1993; Elliott J.C. 1994; Famery et al., 1994) nos fosfatos tricálcicos. Particularmente, tem sido reportado (Famery et al., 1994) que a transformação das fases e a temperatura de sinterização variam dependendo das condições de síntese e pela substituição de íons. Por exemplo, íons Mg são fortemente influenciados pela temperatura de transformação das fases e que o íon Mg^{2+} no Ca^{2+} substitui o Mg-TCP ($\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$).

Segundo trabalhos descritos na literatura (Ando, 1958; Kanazawa et al. 1982; Famery et al. 1994) a transformação das fases β \rightarrow α pode ocorrer a altas temperaturas ($> 1500^{\circ}\text{C}$) favorecendo o MgO livre no β -TCP sem ocorrer transição das fases. Neste trabalho, os resultados apresentados mostram que houve um aumento na faixa da temperatura de transição que foi de 1250°C , provavelmente, pela adição de íons Mg e/ou mesmo pela presença de determinados metais, tais como: Na^+ e K^+ durante o processo de fabricação do TCP que podem interferir na estabilização da fase β .

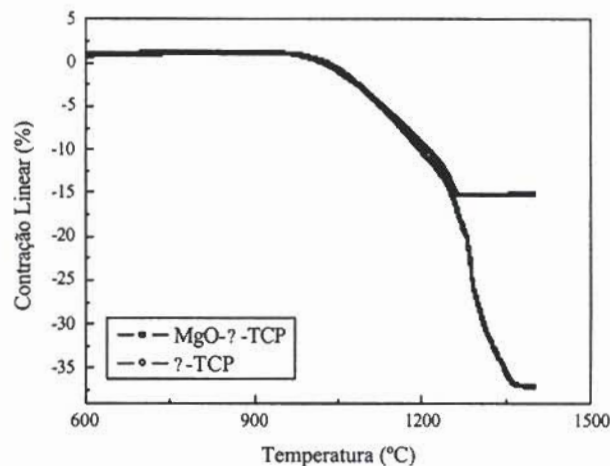


Fig.1. Contração linear do β -TCP e MgO- β -TCP.

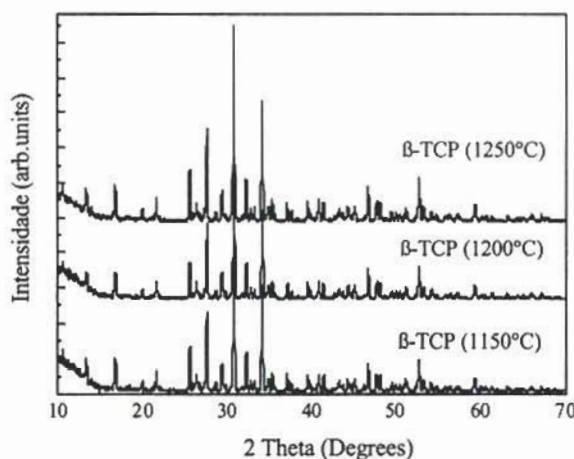


Fig.2. Difratogramas de raios-X das amostras de β -TCP.

A partir dos resultados ilustrados na Fig.1 procurou-se investigar a influência de 5 % em mol de MgO como aditivo. Os resultados apresentados de valores da densidade relativa e porosidade das amostras sinterizadas de 1100°C a 1200°C estão mostradas na Tabela 1. Observa-se que a densidade relativa das cerâmicas obtidas com o dopante aumentou em função da temperatura de sinterização, apenas, o β -TCP apresentou um decréscimo de densificação nas temperaturas de 1150°C a 1200°C .

As análises por difração de raios-X ilustradas na Fig. 2 mostram que até 1250°C não foi encontrada a presença de fase γ nas biocerâmicas. Os resultados encontrados estão compatíveis para os valores da porosidade de 5,18 a 26,76 %. A Figura 3 mostra os valores de densidade relativa das biocerâmicas obtidas. Observa-se na Fig. 3 que a adição de MgO no γ -TCP melhorou o processo de densificação das biocerâmicas com uma variação de 78 a 93 %.

Tabela 1 - Valores da densidade relativa (D.R) e porosidade (P) das amostras.

T (°C)	D.R ^a (%)	P ^a (%)	D.R ^b (%)	P ^b (%)
1100	71	23,13	78	26,76
1150	80	18,11	84	17,02
1200	75	7,55	93	5,18

^a γ -TCP e ^b MgO- γ -TCP .

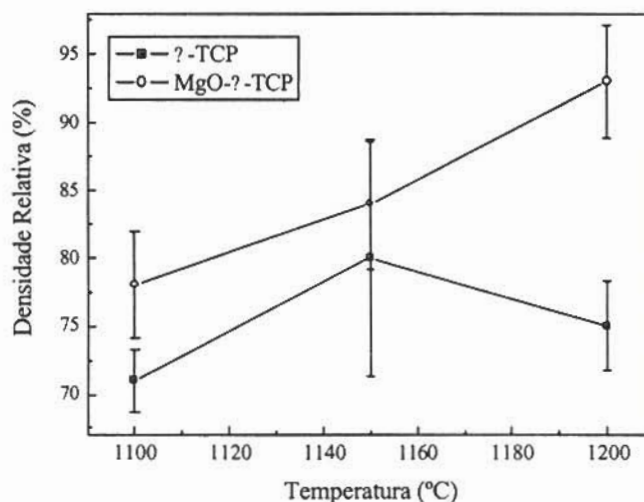


Fig. 3. Densidade Relativa do γ -TCP e MgO- γ -TCP (5 % em mol)

Apesar dos resultados de densificação nas biocerâmicas dopadas com o MgO, as micrografias mostraram a presença de micro-trincas formadas, provavelmente, durante a sinterização. As Figuras 3 (a) e (b) mostram as micrografias do γ -TCP. Essas micrografias indicam que houve uma inibição no crescimento dos grãos durante o processo da sinterização. As Figuras 4 (c) e (d) mostram a superfície das amostras do MgO- γ -TCP a 1150°C e 1200°C. Nas biocerâmicas produzidas observou-se a presença de micro-trincas que podem ter sido causadas pela expansão e/ou transformação das fases durante o resfriamento após a sinterização, apesar dos resultados por difração de raios-X não terem indicado nenhuma mudança das fases até 1250°C. Estudos descritos na literatura (Itatani et al 1994; Hyun-Seung Ryu et al. 2002) apresentaram resultados semelhantes com outros aditivos no fosfato tricálcico.

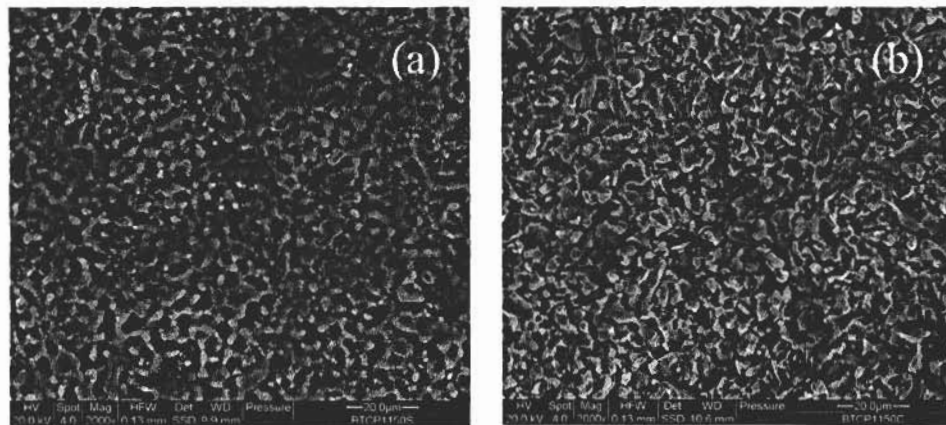


Fig. 3 (a) e (b). Micrografias do β -TCP sinterizado a 1150°C durante 5 h (x2000).
a superfície e b fraturada

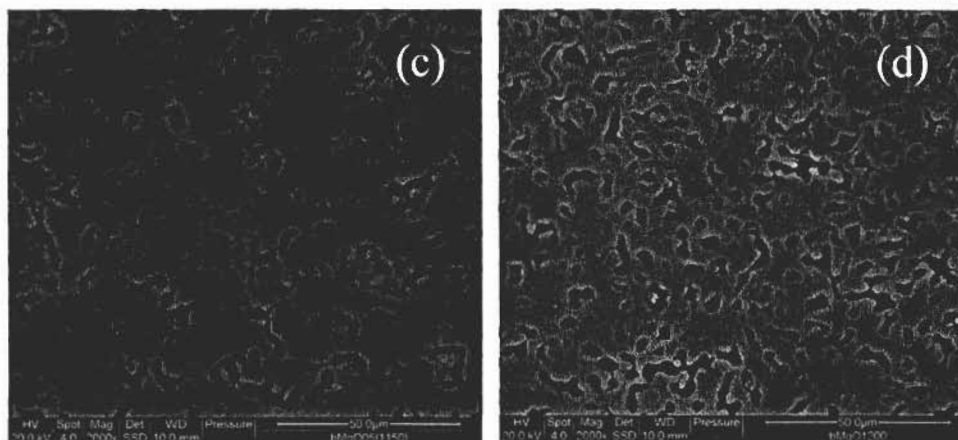


Fig. 4. Micrografias da superfície do MgO- β -TCP sinterizado: (c) 1150°C e (d) 1200°C por 5 h (x2000).

4. CONCLUSÕES

1. Os resultados encontrados com a adição do MgO mostraram valores de densidade relativa na faixa de 93 % a 1200°C;
2. Os resultados obtidos pela análise de dilatométrica indicaram que ocorreu uma transformação das fases β e γ a partir dos 1250°C;
3. Os difratogramas das biocerâmicas analisados por difração de raios-X não identificaram a presença de mudança das fases no TCP até 1250°C;
4. As micrografias mostraram uma inibição no crescimento dos grãos durante o processo de sinterização, e presença de micro-trincas nas biocerâmicas obtidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro na investigação deste trabalho apoiado pela CAPES, dentro do programa PROBAL, no 138/02 e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- Ando, J. (1958), "System β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$? $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ". Bull Chem Soc JPN, 31, 202.
- Aoki, H., *Transactions JWRI* (1988), 17, 107.
- Dreesman, H. (1894), *Beittr. Klin. Chir.* 9, 804.
- Elliot, J. C. (1994), "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates". Amsterdam: Elsevier Science, 34.
- Famery, R. Richard, N. Boch, P. (1994), "Preparation of β and β' tricalcium phosphate ceramics with and without magnesium addition". *Ceram Int.* 20, 327-36.
- Hench, L. L. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1487.
- Hulbert, S. F. e Young, F. A. (1970), *J. Biomed. Mater. Res.* 4, 433.
- Itatani, K. Nishioka, T. Seike, S. Howell, F.S. Kishioka, A. Kinishita, M., (1994) "Sinterability of β -tricalcium orthophosphate powder prepared by spray-pyrolysis", *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 801-5.
- Kanazawa, T., Umegaki, T., Uchiyama, N. (1982), "Thermal crystallization of amorphous calcium phosphate to β -tricalcium phosphate", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, 399-406.
- Ryu, Hyun-Seung., Youn, H-J., Hong, K-S., Chang, B-S., Lee, C-K., Chung, S-S., (2002), "An improvement in sintering property of β -tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate", 23, 909-914.
- Park, J. B., In *Biomaterials: an introduction*, Plenum Press (1980), 4.
- Vallet-Regí, M. (1997), *Anales de Química*, 93, 6.
- Zhou, J. Zhang, X., Chen, J., De Groot, K., (1993), "High temperature characteristic of synthetic hydroxyapatite". *J. Mater. Sci. Mater Med*, 4, 83-5.

INFLUENCY OF MAGNESIUM OXIDE ADDITION TO STABILIZE BETA PHASE TRANSFORMATION IN TRICALCIUM PHOSPHATES

Diva M. B. Wolff^{1,4}, José C. Bressiani², Ana H. A. Bressiani², Wilson Acchar³, Peter Greif⁴

¹Departamento de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, C.P. 59.072-970, Natal (RN), Brasil, bessawolff@aol.com

²IPEN-DMC, Departamento de Engenharia de Materiais, Travessa R 400, Cidade Universitária Armando Sales de Oliveira, 05508-900, São Paulo, (SP), Brasil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, C P 59.072-970, Natal (RN), Brasil

⁴Departamento de Engenharia dos Materiais e Cerâmicas Refratárias, Martensstr. 5, D-91058, Alemanha

Abstract. *The present work studied the stabilization of β phase, tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, using at 5 mol % magnesium oxide, MgO addition. The bioceramics were investigated in function of time and sintered temperature. To obtain the ceramics samples the tricalcium phosphate, TCP, powder was mixed using acetone as solvent. To dry the mixed powders were used rotavapor to eliminate the solvent. The mixed-powders were pressed uniaxially at 50 MPa to produce ceramics samples. To study the influence of ceramics samples were held from 1150°C to 1200°C for 5 h in air temperature. The relative density, porosity and shrinkage were investigated. To verify the β phase transformation of the sintered samples was determined by X-ray diffraction method. The fracture surfaces samples were examined by scanning electron microscope (SEM). The relative density values were increased by sintered temperature without any phase transition of TCP. The MgO-TCP ceramics showed that the relative density reached 93 % at 1200°C.*

Keywords: *Biomaterials, magnesium oxide, tricalcium phosphates, sintering*