

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO BETA FOSFATO TRICÁLCICO DOPADO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO

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 investigou a densificação de biocerâmicas a partir de fosfatos tricálcicos, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dopado com óxido de magnésio, MgO, e a resistência à flexão das biocerâmicas obtidas. As biocerâmicas foram dopadas com composições de 1,5, 2,5 e 3,5 % em mol de MgO. Para a mistura dos pós utilizou-se 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 resistência mecânica as amostras compactadas foram sinterizadas nas temperaturas de 1150°C a 1250°C efetuando-se uma isoterma por 5 horas em atmosfera oxidante. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas por medidas de densidade relativa pelo método de Arquimedes. As observações microestruturais foram efetuadas nas amostras fraturadas num microscópio eletrônico de varredura (MEV). As medidas de resistência à flexão tiveram seu potencial avaliado por testes de flexão de três pontos. Os resultados mostraram uma densidade relativa de 93 % a 1250°C para as biocerâmicas dopadas com 2,5 e 3,5 % em mol de MgO. As medidas de resistência à flexão apresentaram um valor máximo de 41,3 MPa na composição de 2,5 % em mol de MgO a 1200°C.

Palavras-chave: Biomateriais, aditivo, óxido de magnésio, fosfatos tricálcicos, propriedades mecânicas

1. INTRODUÇÃO

A utilização de implantes temporários com resistência mecânica adequada e bio-reabsorvíveis são de extrema importância, principalmente em relação à diminuição dos riscos de uma nova cirurgia, na redução de custos no tratamento de defeitos e fraturas de ossos no campo buco-maxilo-facial (Wintermantel, E., 1998). Implantes temporários e resistentes, por exemplo, na forma de placas ou parafusos devem funcionar como osteo-indutores e suportar a carga a que são submetidos até que haja a regeneração do osso e, este possa reassumir totalmente as suas funções. Os primeiros trabalhos de desenvolvimento foram feitos com materiais poliméricos, por exemplo, à base de poliéster. Nas regiões dos implantes submetidas à cargas, os baixos módulos elástico e de resistência mecânica dos materiais poliméricos ($E < 1\text{-}3\text{ GPa}$, resistência à tração $< 50\text{ MPa}$) em comparação com os dos ossos corticais ($E < 5\text{-}30\text{ GPa}$, resistência à tração $\sim 80\text{-}120\text{ MPa}$) (Fischman, G. et al. 1995) levam a problemas de compatibilidade biomecânica, que podem influenciar prejudicialmente os processos de regeneração. Cerâmicas à base de fosfatos tricálcicos, assim como, em sistemas ligados de cerâmica/polímero, visando a obtenção de boas propriedades biomecânicas e bioquímicas são de extrema importância no desenvolvimento de materiais para implantes temporários. Enquanto $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ (hidroxiapatita – HAp) é caracterizada por sua bioatividade, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfatos tricálcicos, TCP) é tido como bio-reabsorvível (Hanker, J. S., 1988).

O comportamento metabólico do TCP pode ser alterado por modificações químico/cristalinas, por exemplo, substituições parciais de Ca^{2+} por Na^+ e K^+ , como também de OH^- por CO_3^{2-} , levam a um aumento da velocidade de reabsorção (Okazaki, M. et al. 1998). A utilização de cerâmicas à base de fosfatos de cálcio como materiais de regeneração de ossos (por exemplo, hidroxiapatita porosa ou granulada) é atualmente limitada pela sua baixa resistência mecânica para uso em condições que exijam esforços (LeGeros, R. Z. 1996). Em amostras densas, produzidas em laboratórios, é possível obter-se valores de resistência à tração entre 530 a 700 MPa (Ito, A. et al. 1998), no entanto, utilizando-se peças de qualidade técnica os valores obtidos são significativamente inferiores (100-150 MPa). Cerâmicas à base de fosfatos tricálcicos são de grande interesse para implantes temporários devido as propriedades de bioreabsorção e, não tiveram ainda analisado o seu potencial em relação às propriedades mecânicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o fosfato tricálcico comercial, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Chemische Fabrik, Budenheim) e o metal-óxido, MgO (Sigma Aldrich) como dopante na produção de biocerâmicas densas. Ao pó do fosfato tricálcico foram acrescentadas as seguintes composições: 1,5, 2,5 e 3,5 % em mol de MgO, utilizando-se para uma melhor homogeneização a acetona como solvente. As misturas foram colocadas num rotavapor (EL Bücki 168) até a completa eliminação do solvente. Os pós secos foram compactados utilizando-se uma prensa uniaxial a temperatura ambiente sob uma pressão constante de 50 MPa, durante 30 segundos numa matriz de aço com 22 mm de diâmetro. As amostras compactadas foram sinterizadas num forno tubular (Nabertherm) nas temperaturas de 1150°C a 1250°C com intervalos de 50°C em atmosfera oxidante permanecendo no patamar por 5 horas. As medidas de densidade relativa foram determinadas pelo método de Arquimedes. As análises morfológicas (MEV) foram efetuadas num microscópio eletrônico de varredura (Stereoscan MK II, Cambridge Instr.) nos corpos fraturados e na superfície das amostras. As medidas de resistência à flexão tiveram seu potencial avaliado somente nas amostras dopadas com óxido de magnésio por testes de flexão de três pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios Instron (Model 4202) de 105 Kgf, equipada com uma célula de carga de 500 Kgf. A média para os valores de resistência mecânica das amostras sinterizadas de 1150°C a 1250°C foram efetuadas entre 20-40 MNm^{-2} $\pm$ 5 % em 8 amostras.

3. RESULTADOS

3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO MgO- γ -TCP

Os resultados encontrados para os valores de densidade relativa estão ilustrados na Tabela 1. Esses valores apresentam uma variação de 70 a 93 %.

Tabela 1 - Valores da densidade relativa (D.R) dos MgO- γ -TCP.

T (°C)	D.R ^a (%)	D.R ^b (%)	D.R ^c (%)
1150	70	87	86
1200	83	89	90
1250	77	93	93

^a 1,5, ^b 2,5 e ^c 3,5 (% em mol)

As cerâmicas dopadas com 1,5 % em mol de MgO apresentaram um decréscimo para os valores de densidade relativa de 1200°C a 1250°C. Nas amostras dopadas com 2,5 e 3,5 % em mol ocorreu um acréscimo nos valores de densidade relativa em função do aumento da temperatura de sinterização. Famery et al. (1994) estudaram composições de 1 a 3 % em mol de MgO e calcularam que para cada célula unitária há um decréscimo contínuo com a adição do íon Mg^{2+} , e que com adições ≥ 5 % em mol, entretanto, os parâmetros das células são os mesmos. Trabalhos descritos na literatura (Famery et al. 1994; Itatani et al. 2002) indicaram não haver grandes variações nos valores encontrados de densificação nas biocerâmicas de fosfatos tricálcicos com adição superior à 5 % em mol de MgO como dopante. Itatani et al. (2002) observaram que uma concentração superior à 4 % em mol de diferentes metais-óxidos não mostraram resultados significativas para os valores de densidade. Neste trabalho, os resultados apresentaram uma densidade relativa máxima de 93 % com 2,5 e 3,5 % em mol a 1250°C. A Figura 1 ilustra os valores de densidade relativa das biocerâmicas obtidas.

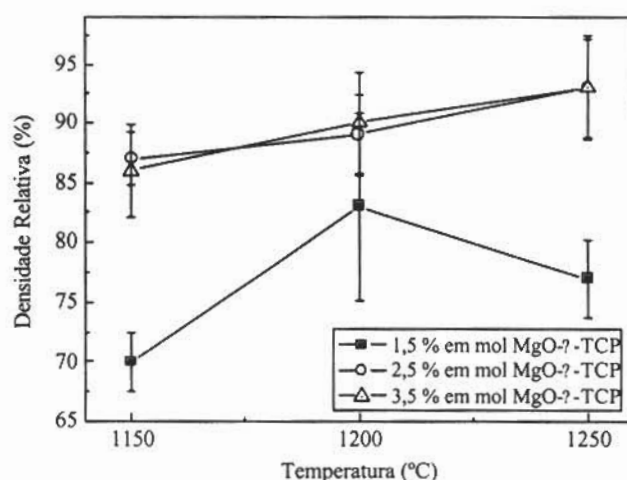


Fig.1. Densidade relativa dos MgO-?-TCP.

A partir dos resultados de densificação encontrados procurou-se avaliar a resistência mecânica dessas biocerâmicas. A Tabela 2 mostra os dados obtidos de resistência à flexão em função da temperatura de sinterização e as diferentes composições adotadas com o MgO. Os baixos valores encontrados de resistência à flexão de 12,5 a 41,3 MPa, foram justificados pelos defeitos originados pela presença de micro-trincas e confirmadas pelas microestruturas das amostras fraturadas na faixa de temperatura de 1200°C e 1250°C.

Tabela 2 - Valores da Resistência à flexão (σ_F) em MPa dos MgO-?-TCP.

T (°C)	σ_F^a (MPa)	σ_F^b (MPa)	σ_F^c (MPa)
1150	13,70	34,9	16,9
1200	15,28	41,3	13,9
1250	12,50	26,8	17,1

^a 1,5, ^b 2,5 e ^c 3,5 (% em mol)

A Figura 2 mostra a resistência à flexão dessas biocerâmicas, e suas micrografias estão representadas nas Fig.3. A temperatura de sinterização máxima de 1250°C foi o limite para o estudo das propriedades mecânicas neste trabalho. Amostras compactadas de MgO- γ -TCP foram sinterizadas na temperatura de 1270°C para uma melhor comparação dos resultados, entretanto, apresentaram a presença de fase líquida, por isso foram descartadas neste estudo. Cerâmicas de fosfato de cálcio contêm fase γ conforme ocorre aumento da temperatura de sinterização, o que não favorece a aplicação desse material como implantes cirúrgicos que requerem alta resistência mecânica, tendo em vista que na mudança de fase ocorre a presença de trincas. Os resultados encontrados neste trabalho, provavelmente, foram devido a expansão volumétrica e/ou a presença de fase γ . Trabalhos descritos na literatura (Itatani et al. 2002; Hyn-Seung Ryu et al. 2002) utilizando o TCP apresentaram resultados semelhantes dopados com outros aditivos.

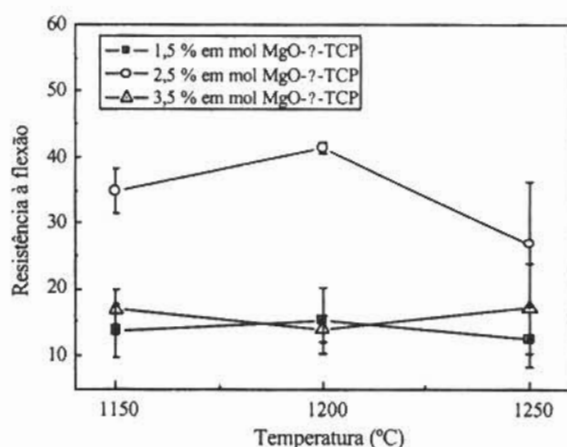


Fig. 2. Resistência à flexão dos MgO- γ -TCP.

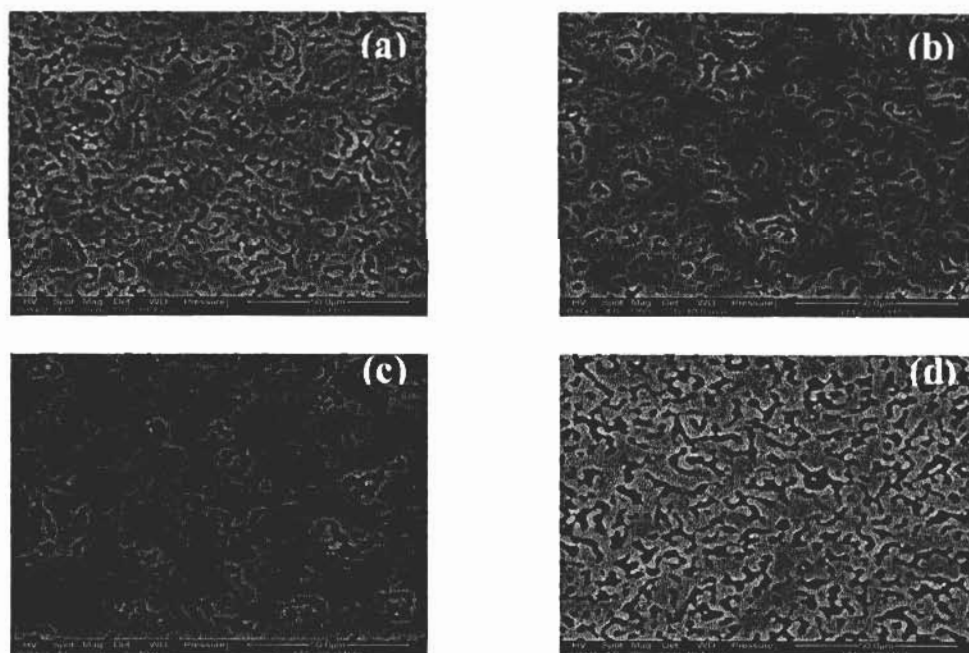


Fig.3. Micrografias do MgO- γ -TCP sinterizadas a 1150°C durante 5 h (x2000)
^a γ -TCP, ^b 1,5, ^c 2,5 e ^d 3,5 (% em mol).

4. CONCLUSÕES

1. Os resultados encontrados para os valores de densidade relativa com adição de 2,5 e 3,5 de MgO (% em mol) apresentaram uma variação de 86 a 93 %;
2. Os valores para a resistência à flexão variaram de 12,5 a 41,3 MPa para as diferentes cerâmicas estudadas;
3. As biocerâmicas com 2,5 de MgO (% em mol) sinterizadas a 1200°C apresentaram um valor máximo para a resistência à flexão de 41,3 MPa.

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

- Fischman, G., Clare, A., Hench L. L. (1995), "Bioceramics: Materials and Applications, *Ceram.Trans.*" vol. 48, The Am.Ceram.Soc., Westerville, OH.
- Hanker, J. S., Giammara, B. L. (1988), Biomaterials and biomedical devices, *Science*, 242, 885.
- Hench, L. L. (1991), Bioceramics: from Concept to Clinic, *J.Am.Ceram.Soc.* 74, 1487.
- Ito, A., Teraoka, K., Maekawa, K., Onuma, K., Tateishi, T. (1998), "Effects of carbonate substitution on the strength of single crystal hydroxyapatite", in *Bioceramics* 11, ed R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, World Scient.Publ., London, 97.
- Okazaki, M., Matsumoto, T., Taira, M., Takahashi, J., LeGeros, R. Z. (1996), "Calcium Phosphate Biomaterials in Medical Applications, in *Bioceramics* Vol. 9, ed T. Kokubo, T. Nakamura, F. Miyaji, Pergamon Press, Cambridge, 7.
- Okazaki, M., Matsumoto, T., Taira, M., Takahashi, J., LeGeros, R. Z. (1998), "CO₃-Apatite preparations with solubility gradient: Potential degradable biomaterials, in *Bioceramics* 11, ed R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros, World Scient.Publ., London, 85.
- Wintermantel, E. e Ha, S-W. (1998), "*Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen*", Springer Verlag Heidelberg.

THE STUDY OF TRICALCIUM PHOSPHATES MECHANICAL PROPERTIES DOPING WITH MAGNESIUM OXIDE

Diva M. B. Wolff^{1,4}, José C. Bressiani², Ana H. A. Bressiani², Wilson Acchar³, Peter Greil⁴

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 described the densification of β -TCP-doped with MgO, and the results of mechanical property as flexural strength was also investigated. The β -tricalcium phosphate was doped with different compositions as : 1,5, 2,5 and 3,5 mol % of MgO. To obtain the ceramics samples the tricalcium phosphate powder was mixed using acetone as solvent. To dry the mixed powders was used rotavapor to eliminate the solvent. The mixed-powders were pressed uniaxially at 50MPa to produce ceramics samples. The compacts samples were sintered in air temperature for 5 h from 1150°C to 1250°C. The sintered ceramics were examined by relative density and the surfaces using a scanning electron microscope (SEM). The mechanical property was also investigated by flexural strength using three-point bend tests. In this work, the results showed 93 % of relative density at 1250°C ceramics samples with 2,5 and 3,5 mol % of MgO. The flexural strengths results showed maximum value of 41,3 MPa with 2,5 mol % of addition at 1200°C.*

Keywords: *Biomaterials, additives, magnesium oxide, tricalcium phosphates, mechanical properties*