

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSITO POROSO DE ALUMINA-ZIRCONIA A SER UTILIZADO PARA CRESCIMENTO DE CÉLULAS

Sandra M.S.O. Araújo¹, Cecília A. de C. Zavaglia².

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará, Belém (PA)

²Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP)

Travessa Vileta, 2585 ap.303 Belém-Pará, CEP: 66093-380, E-mail: samsoa@uol.com.br

RESUMO

O compósito de Al_2O_3 - ZrO_2 faz parte dos materiais investigados na obtenção de dispositivos que possam substituir ou co-existir com os tecidos do corpo humano de forma permanente. Este trabalho tem o objetivo de investigar as propriedades mecânicas de um compósito ZTA, poroso, produzidos com matérias primas comerciais moídas em moinho vibratório que pudesse ser testado como meio de crescimento celular. As matérias primas, Al_2O_3 e ZrO_2 -3% Y_2O_3 foram cominuídas em moinho vibratório seguida de mistura e homogeneização da zircônia em alumina. O corpo poroso apresentou resistência à compressão próxima da resistência do osso esponjoso, poros interconectados e de tamanho compatíveis aos exigidos pela engenharia tecidual. A biocompatibilidade do compósito, confirmada no teste de citotoxicidade, resistência e tamanho dos poros habilitam o compósito assim obtido como material a ser testado para crescimento de células.

Palavras chaves: alumina – zircônia – moinho vibratório – biomaterial

INTRODUÇÃO

Hoje, um dos desafios da ciência dos materiais é disponibilizar para a área médica, compósitos que permitam a obtenção de dispositivos para substituir ou co-existir com os tecidos do corpo humano- os biomateriais- de forma permanente ou por um tempo mais longo que os da primeira geração de implantes. Além das propriedades mecânicas (resistência à fadiga, resistência à deformação, tenacidade e resistência ao desgaste) e propriedades químicas (resistência à corrosão) há que ser considerada sua biocompatibilidade uma vez que a implantação de qualquer tipo de material no organismo humano origina uma resposta característica do organismo humano que depende, dentre outras, da composição do biomaterial.

Um dos materiais fruto destas investigações é a cerâmica ZTA, biocerâmica inerte de larga aplicação em ortopedia em função da elevada resistência ao desgaste e à propagação de trincas além das propriedades inerentes de um material cerâmico, como por exemplo, a elevada resistência à compressão e o elevado módulo de elasticidade. Fazendo jus ao nome a biocerâmica inerte possui baixo

nível de reatividade e dela fazem parte os materiais usados, na engenharia tecidual ou medicina regenerativa, como base para crescimento de células ou de tecidos. Tais materiais devem ser capazes de dar origem às estruturas porosas nas quais possa acontecer o intercrescimento do material biológico e ao mesmo tempo apresentar propriedades mecânicas adequadas para resistir às cargas experimentadas no local.

Nas últimas décadas aumentou significativamente, o interesse pelo potencial oferecido por materiais nanocristalino porque podem fornecer propriedades físicas e mecânicas incomuns, incluindo o superplasticidade na cerâmica, a transparência para materiais geralmente opacos, e uma dureza e uma resistência mais elevadas em ambos, metais e cerâmicos⁽¹⁾.

Para alcançar um melhor desempenho nessas aplicações, pesquisas tem sido direcionadas para a redução do tamanho das partículas do compósito alumina-zircônia, morfologia final do grão e aumento na dispersividade. Com isso, várias metodologias de obtenção de pós foram desenvolvidas, tais como o método sol-gel, síntese via rota coloidal modificada, co-precipitação, ablação à laser, do líquido precursor, síntese por combustão⁽²⁾, além de técnicas avançadas de densificação tal como sinterização por plasma^{(3),(4)}. A síntese por sol-gel⁽⁵⁾, rota coloidal^{(6),(7)} e do líquido precursor estão entre as mais utilizadas na obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia⁽⁸⁾. Uma redução no tamanho de grão em nível nanométrico proporciona uma vantagem sobre os materiais de granulação grosseira porque conduz a um aumento de resistência à fadiga, dureza, maior homogeneidade, aumento em temperaturas relativamente mais baixas^{(9),(5)}. O desafio se constitui neste fato: obter nanoestruturas em temperaturas de sinterização reduzidas devido ao inevitável crescimento do grão durante a densificação segundo os processos convencionais que reúnem alta temperatura e baixa taxa de aquecimento.

Neste sentido o objetivo deste trabalho é partir de matérias primas comerciais de alumina e zircônia e através do processo de moagem em moinho vibratório com elementos de moagem de mesma composição do material de partida, obter um material nanoparticulado que possibilite a obtenção de corpos porosos com matriz cerâmica de alumina e inclusões de zircônia, visando a otimização das propriedades mecânicas e a utilização destes como biomaterial considerando que alumina e zircônia (estabilizada com ítria) estão entre os materiais mais inertes ou quase inertes usados na medicina e de comportamento mecânico compatível com

aplicações estruturais. Com a utilização da moagem em moinho vibratório para obtenção das partículas há uma simplificação na execução dos procedimentos e uma redução no custo quando comparado com a obtenção deste material por reações químicas de condensação, precipitação química (sol gel), pirólise por plasma e etc.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a validação da proposta foram selecionados os óxidos de alumina e zircônia usados em cerâmica avançada e comercialmente disponíveis que foram moídos em moinho vibratório em meio alcoólico com meios de moagem de igual composição a dos óxidos por diferentes tempos.

Os pós de alumina e de zircônia foram processados no moinho vibratório por 2h, 4h, 6h e 10h. Considerando as informações da microscopia eletrônica e da difração de raios X decidiu-se usar os pós com 6h de moagem. Nesta escolha também foi considerado a relação tamanho de partícula X aglomeração; quanto menor o tamanho da partícula maior e mais forte serão os aglomerados e por isso menor a probabilidade de se obter as nanoestruturas. A desaglomeração foi feita com auxílio do defloculante PABA (ácido para aminobenzóico- $C_7H_7NO_2$)⁽¹⁰⁾ na proporção de 0,2 % para alumina e 0,5% para a zircônia, em moinho durante 12 horas, usando como meio de moagem bolas de alumina de 5 mm e bolas de zircônia de 5mm respectivamente ⁽¹¹⁾.

Após a separação das bolas e evaporação do álcool foram calculadas as quantidades de cada um dos óxidos para a obtenção de misturas com 70% v/v de alumina. Para a inclusão utilizou-se o moinho vibratório, as bolas de zircônia, MgO e ácido oleico. O tempo de inclusão foi de 24 horas. Inicialmente foi colocado nos frascos os pós cerâmicos devidamente pesados, as bolas e um volume de álcool suficiente para cobrir as bolas e devidamente aferido. Este material foi levado ao moinho. Decorrido 22 horas foi acrescentado o MgO, na forma de solução de $MgCl_2 \cdot 5H_2O$, em quantidade tal que em cada 100ml da mistura são encontrados 0,01g de óxido além de 0,5% de ácido oleico em relação à massa do pó cerâmico (alumina e zircônia) que foram deixados no moinho por mais 2 horas.

Os corpos porosos foram obtidos via utilização de um molde de esponja volatilizável na temperatura de sinterização. Para produção da barbotina utilizou-se a relação 18g da mistura de composição A70 para cada 20ml de uma solução

alcoólica a 40% e 1% de darvan C, em relação à massa do compósito que em seguida foi colocado, para homogeneizar, em um moinho de bola por 24 horas. Para formar o corpo, a esponja foi embebida na barbotina que após secagem em temperatura ambiente por 24 horas foi submetida à temperatura de 1600°C. Inicialmente a taxa de aquecimento foi de 0,5°C/min até 400°C e nesta temperatura permaneceu durante 2 horas. Em prosseguimento a temperatura foi elevada à taxa de 5°C/min até 1050°C, onde permaneceu por 1 hora. Para finalizar, a temperatura foi elevada até 1600°C, à 5°C/min e patamar de 2 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tamanho das partículas

O pó de zircônia apresenta tamanho na escala nanométrica e por isso se pode afirmar que a moagem produziu nanopartículas de zircônia enquanto as partículas de alumina apresentaram tamanhos na escala micrométrica, 148 nm e 1360 nm, respectivamente, conforme determinado pela equação (A).

$$d = \frac{6}{a_{sBET}\rho} \quad (A)$$

onde,

d é o diâmetro da partícula, a_{sBET} é a superfície específica determinada pelo método BET e ρ é a densidade do material que constitui a partícula.

Difração de raios X

A fig.1 mostra os difratogramas de raios X dos pós de alumina, A16SG e de zircônia estabilizada com itria, TZ-3Y-E como recebidos.

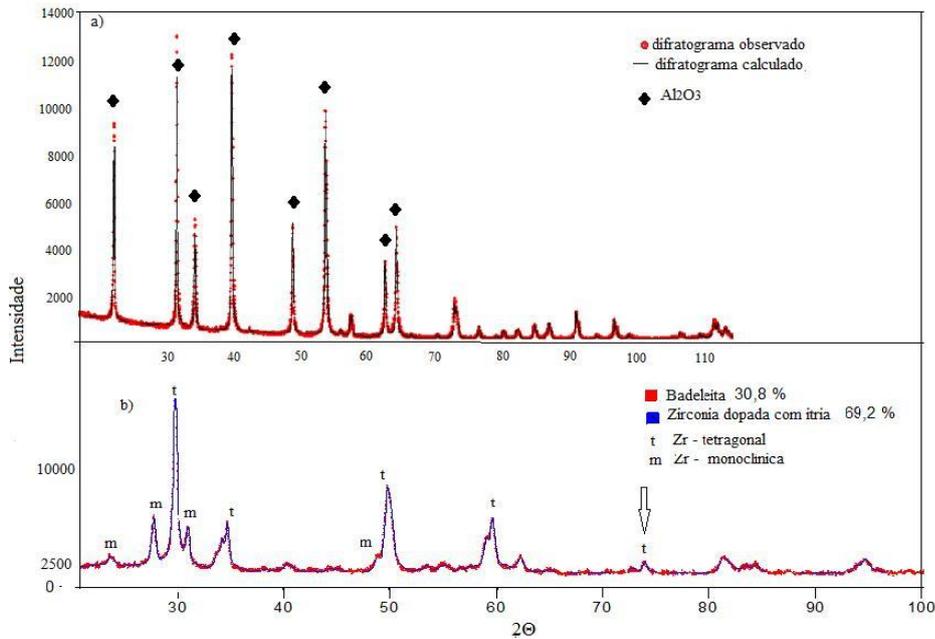


Figura 1: Difratograma da alumina A16SG (a) e zircônia TZ-3Y-E (b) antes da moagem.

O pó de alumina é constituído por alumina α (corindon) de acordo com a ficha CIF (*crystallographic information file*) de número 31545 usada para comparar com difratograma obtido. Enquanto o difratograma do pó de zircônia (b), comparado com a fichas CIF mostra ser compatível com padrão de zircônia tetragonal (CIF 89428) e com o padrão de zircônia monoclinica (CIF 82545). Aproximadamente 31% da zircônia se apresenta na forma monoclinica e 69% de zircônia tetragonal. O pico ressaltado pela seta, neste mesmo difratograma, pode ser de uma zircônia isométrica ⁽¹²⁾.

A fig 2 mostra os difratogramas dos óxidos, após 6 horas de moagem, utilizados para determinação do tamanho do cristalito através da equação de Scherrer⁽¹³⁾. De acordo com este método a alumina, após moagem, apresenta tamanho do cristalito de 45nm e o cristalito de zircônia apresenta tamanho de 21nm na fase monoclinica e 25nm para fase tetragonal. O material de partida era constituído de zircônia estabilizada com itria com partículas de tamanho médio de 0,9 μ m e alumina com diâmetro médio de partícula igual a 0,5 μ m.

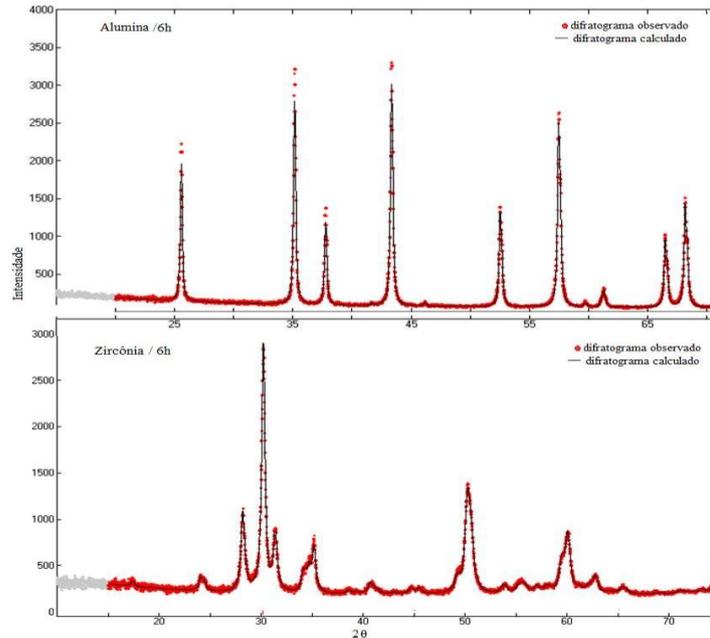


Figura 2: Difratoograma da alumina A16SG e zircônia TZ-3Y-E após 6h de moagem.

O tamanho de partícula da alumina, obtido pela técnica BET (Brunnauer, Emmet e Teller) ficou em torno de 142-149 nm. Enquanto o analisador de tamanho de partícula Mastersize 2000 indica um tamanho médio de partícula na ordem de 3,4µm. Este último valor, provavelmente, é de um aglomerado.

Microscopia eletrônica de varredura dos pós

A fig 3 mostra a micrografia dos pós como recebidos e após moagem de 6 horas.

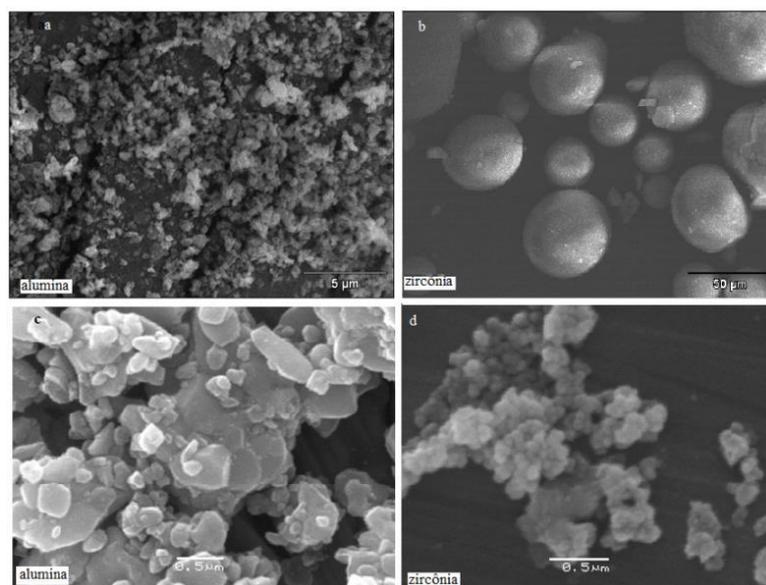


Figura 3: Microscopia eletrônica das partículas de alumina e zircônia antes (a) e (b) e dos grãos de alumina e zircônia após moagem por 6 horas (c) e (d).

Observa-se que os grãos sofreram redução de tamanho à escala nano e que o processo de desaglomeração com PABA no moinho vibratório por 12 horas não foi suficiente para eliminar os aglomerados e que mantiveram sua cristalinidade e não sofreram contaminação.

Microscopia eletrônica de varredura do corpo poroso

A fig 4 mostra a microscopia eletrônica dos poros e a estrutura cristalina das paredes do corpo cerâmico poroso.

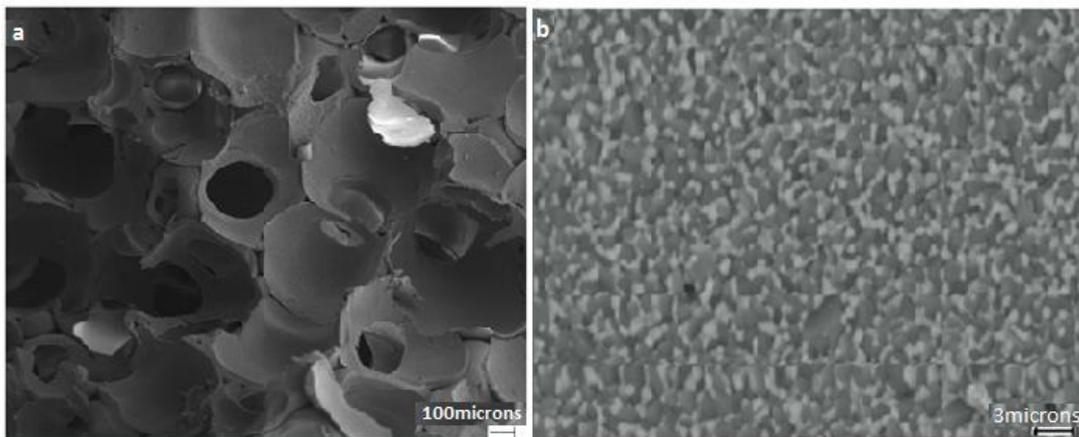


Figura 4:Microscopia dos poros e da estrutura cristalina das paredes dos poros

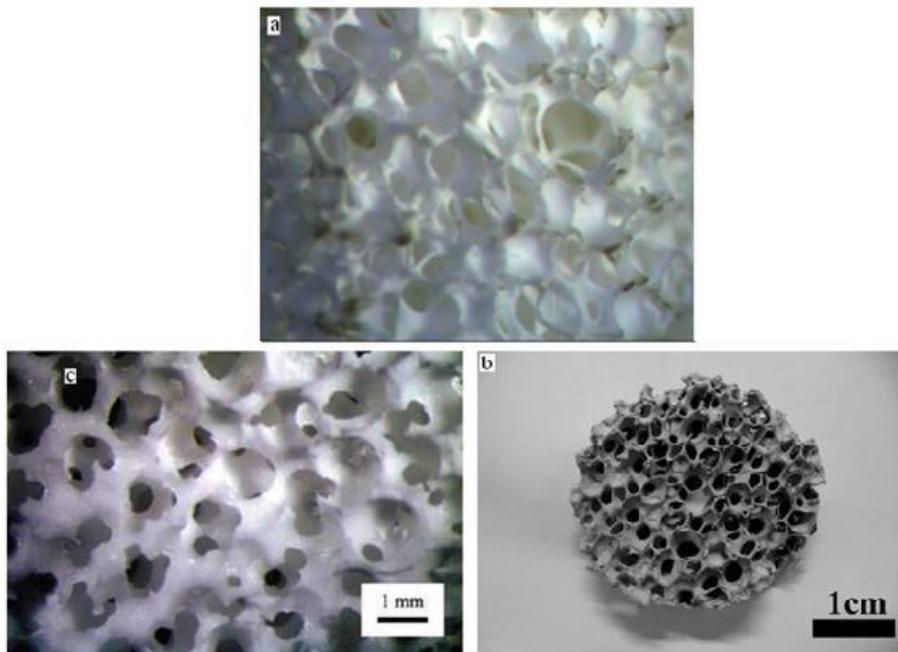


Figura 5: Morfologia dos poros: a) obtido neste trabalho, b) e c) obtidos na literatura (14),(15).

A fig 4 mostra que foi obtido um corpo poroso com poros maiores que 100 microns e interconectados.

A fig 5(a) mostra a morfologia do corpo poroso aqui obtido com dois outros corpos encontrados na literatura. A pertinência da comparação reside no fato de neste trabalho os pós foram cominuídos mecânicamente pelo moinho vibratório e que se utilizou uma metodologia convencional de prensagem e sinterização para compósitos ZTA enquanto na literartura os corpos porosos foram obtidos por processos mais complexos.

Resistência à compressão

O corpo poroso apresentou resistência à compressão de $6,71 \pm 1,15$ MPa valor admitido na faixa de valores para a resistência à compressão do osso esponjoso tendo em vista que a literatura registra o uso de *scaffolds* como os de hidroxiapatita com resistência à compressão variando de 0,3-5MPa e que considerando a idade, gênero, entre outros fatores a faixa de valores obtida na avaliação da resistência mecânica por compressão é de 2 a 10MPa ⁽¹⁶⁾.

Porosidade

A porosidade de 65% obtida para o corpo poroso é relevante pois de acordo com a literatura ⁽¹⁷⁾ nem sempre é possível obter porosidade acima de 50% a não ser com sinterização parcial.

Citotoxicidade

Os testes de citotoxicidade comprovaram a biocompatibilidade do compósito ZTA aqui investigado.

A fig 6 mostra o valor da absorbância para os controles positivos (CPT), controle negativo (CNT), do material denso(A70N) e do corpo poroso.

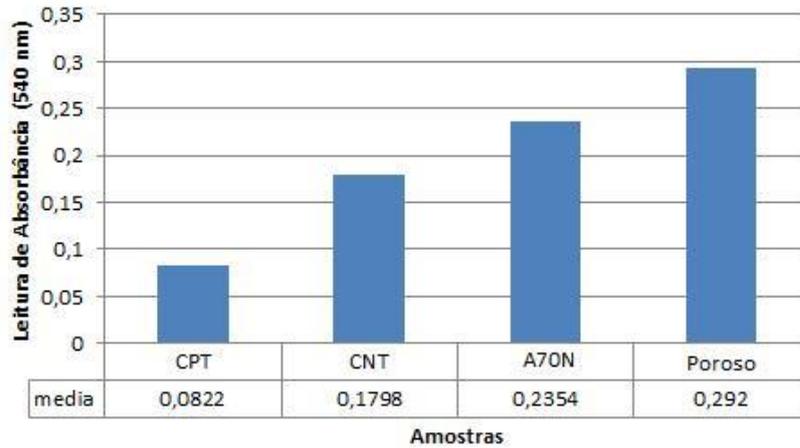


Figura 6: Resultado do teste de citotoxicidade

De acordo com estes testes os materiais analisados (A70N e amostra porosa) apresentaram maior viabilidade celular que o CNT (controle negativo) e ambos, CNT e os materiais analisados, são estatisticamente diferentes do controle positivo de toxicidade (CPT), de acordo com a equação B:

$$\mu_{\text{CNT}} = \mu_{\text{A70N}} > \mu_{\text{poroso}} > \mu_{\text{CPT}}, (B)$$

onde μ é o valor da absorbância.

CONCLUSÕES

O corpo poroso obtido apresenta estrutura de poros e interconectividade semelhante aos observados na literatura^{(13),(14)}.

Por apresentar uma resistência dentro da faixa de variação da resistência do osso esponjoso, pelo tamanho dos poros e interconectividade podemos concluir que a estrutura porosa obtida pode ser um material com potencial para crescimento de células sendo necessário porém, a bioativação de sua superfície⁽¹⁸⁾ e uma maior otimização da microestrutura por eliminação dos aglomerados inerentes ao tipo moagem usado e ao tamanho das partículas obtidas.

O método da esponja polimérica para obtenção do corpo poroso da matéria prima preparada neste trabalho permitiu a obtenção de porosidade acima de 60% em sinterização completa e sem adição de aditivos que oneram o processo.

REFERÊNCIAS

- (1) SANTACRUZ, ISABEL;BINNER, JON. Rheological Characterization and Coagulation Casting of Al₂O₃–Nano Zirconia Suspensions. J. Am. Ceram. Soc., v.91, n.1, p.33–40, 2008.
- (2) BHADURI S.; BHADURI S.B. Enhanced Low Temperature Toughness of Al₂O₃-ZrO₂ Nano/Nano Composites. NanoStructured Materials, v.8, n.6 p.755-763, 1997.
- (3) TROMBINI, V.,PALLONE E., MUNIR, Z.; TOMASI, R. Nanocompósitos de Al₂O₃-SiO₂ sinterizados por “spark plasma sintering”(SPS). Cerâmica, n.54, p.361-365, 2008.
- (4) MENG, F. et.al. Densification and mechanical properties of fine-grained al₂O₃-ZrO₂ composites consolidated by spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, n. 512, p.63-67, 2012.
- (5) SEPTAWENDAR,R., Setiati, A.; Sutardi, S. Low-temperature at 800°c of alumina-zirconia nanocomposite using sugar as gelling agent. Ceramics international, n.37, p. 3747-3754, 2011.
- (6) SCHEHL, L.A; TORRECILLAS, R. Alumina nanocomposites from powder alkoxide- mixtures. Acta Materialia, n.50, p.1125-1139, 2002.
- (7) VASYLKIV,O.; SAKKA,Y. AND SKOROKHOD, V.V. Low-Temperature and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia-Alumina Nanoceramics. J. Am. Ceram. Soc., n.86, p. 299-304, 2003.
- (8) KONG,Y; KIM,H.; KIM,H-WON. Production of Aluminum–Zirconium Oxide Hybridized Nanopowder and its Nanocomposite. J. Am. Ceram. Soc.,v.90, n.1, p.298–302, 2007.
- (9) BEITOLLAHI, A.; HOSSEINI-BAY, H.; SARPOOLAKI, H. Synthesis and characterization of Al₂O₃- ZrO₂ nanocomposite powder by sucrose process. J. Mater Sci: Mater Electron. n.21 p.130-136. 2010.
- (10) KITAYAMA, M ; PASK, J. A. Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. J. Am. Ceram. Soc., v.79, n.8, p.2003-11, 1996.
- (11) SUMITA, SHIGEKAZU, RHINE, W. and BOWEN, K. Effects of Organic Dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina. J. Am. Soc., v.74, n. 9, p.2189-2196, 1991
- (12) NAZARPOUR, S.; et.al. Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 1:Metastable phases. Journal of Alloys and Compounds, n.505, p.527-533, 2010.
- (13) ACCHAR, W.et al. Mechanical characterization of cellular ceramics. Material Science and Engineering A 513-514, p.340-343, 2009.

- (14) PATTERSON A. L. The Scherrer Formule for X-ray Particle Size Determination. Physical Review, vol.56, n. 15, p. 978-982, 1930
- (15) MIAO, X. et al. Hydroxyapatite coating on porous zircônia. Materials Science and Engineering C, n.27, p.257-261, 2007.
- (16) COSTA, H.S. et al. Morphological, mechanical, and biocompatibility characterization of macroporous alumina scaffolds coated with calcium phosphate/PVA. J. Mater. Sci. n.43, p. 510-524, 2008.
- (17) PABST, W. et al. Preparation and characterization of porous alumina–zirconia composite ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v.31, n.14, p. 2721-2731, 2011.
- (18) PIERRI, J.J. et al. Compósitos de Al_2O_3/ZrO_2 recobertos com hidroxiapatita dopada com íons Ag. Cerâmica, n.53, p.160-164, 2007.

ATTAINMENT AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA ZIRCONIA POROUS COMPOSITE TO BE USED FOR CELL GROWTH

Sandra M.S.O. Araújo¹, Cecília A. de C. Zavaglia².

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará, Belém (PA)

²Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP)

Travessa Vileta, 2585 ap.303 Belém-Pará, CEP: 66093-380, E-mail: samsoa@uol.com.br

ABSTRACT

The Al_2O_3 - ZrO_2 composite is part of the investigated materials in attainment of permanently substitute or coexistent devices for human tissues. This paper aims to investigate mechanical properties of a porous ZTA composite, produced with commercial raw materials grinded in a vibratory mill that could be tested as a cell growth medium. Raw materials, Al_2O_3 e ZrO_2 -3% Y_2O_3 were comminuted in a vibratory mill followed by zirconia mixing and homogenization in alumina. The porous object has shown compression strength near the spongy bone resistance, interconnected pores and compatible size to what is required by tissue engineering. Composite biocompatibility, confirmed in the citotoxicity test, resistance and pore size enable the attained composite as a material to be tested for cell growth.

Keywords: alumina – zirconia –vibratory mill – biomaterial