

# ANÁLISE NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA APLICADA A BIOCIMENTOS DE FOSFATO DE CÁLCIO<sup>1</sup>

Erisandra Rodrigues Alves<sup>2</sup>

José Silvio Veras Albuquerque<sup>3</sup>

Luiz Carlos G. Pennafort Junior<sup>2</sup>

Jeann Diniz Ferreira Lima<sup>4</sup>

Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira<sup>5</sup>

Enio Pontes de Deus<sup>6</sup>

## Resumo

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia mecânica necessária para iniciar e propagar uma trinca no material até que ocorra a sua ruptura. Nas cerâmicas e biocerâmicas esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos presentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões. Os biocimentos de fosfatos de cálcio estão sendo objeto de intenso estudo nos últimos anos devido à sua potencial utilidade em aplicações biomédicas e também por serem materiais biocompatíveis que endurecem no sítio de implantação. O objetivo deste trabalho foi desenvolver biocimentos de fosfato de cálcio nanométrico, baseados no sistema beta-fosfato tricálcio/sulfato de cálcio para determinar o valor de tenacidade à fratura. As amostras também foram caracterizadas por difração de raios X e ensaios mecânicos de compressão diametral. A análise de difração dos biocimentos revelou em seu espectro a presença de uma fase majoritária de hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado e uma fase minoritária de  $\beta$ -TCP. A resistência à compressão apresentou valores próximos aos de resistência do osso esponjoso. O processo descrito nesse trabalho é simples, baseada em um estudo comparativo de propagação de trincas entre modelos numéricos baseados no método dos elementos finitos e experimental.

**Palavras-chave:** Tenacidade à fratura; Biocimentos de fosfato de cálcio; Biocerâmicas.

## NUMERICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF CRACK PROPAGATION APPLIED TO CALCIUM PHOSPHATE BIOCEMENTS

### Abstract

The fracture toughness is an intrinsic property of the material, defined as the mechanical energy required to initiate and propagate a crack in the material until rupture occurs. In this property ceramics and bioceramics, in general, has very low values that can be explained by the existence of very small defects present in the material, which act as stress concentration factors. Calcium phosphate biocements are being intensely studied due to their potential use in biomedical applications as well as for their biocompatibility and ability of hardening on site. The main objective of the present work was to develop nanometric calcium phosphate biocements based on the system composed by beta-tricalcium phosphate/calcium sulfate, to determine the value of fracture toughness. Samples of the material produced also were characterized by x-ray diffraction (XRD) for determination of crystalline phases, and diametral compression tests. X-ray diffracton analysis of the biocements revealed the presence of di-calcium phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or DCPD) as the major phase and  $\beta$ -TCP as the minor phase. Results from diametral-compression tests of the biocement compared well with the values for trabecular or spongy bone. The process described in this work is a simple, based on a comparative study of crack propagation between numeral modes based on finite element method and experimental.

**Key words:** Fracture toughness; Biocements calcium phosphate; Bioceramics.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre Eng.e Ciência de Materiais. Estudante pós-graduação. Universidade Federal do Ceará.

<sup>3</sup> Doutor Eng. e Ciência de Materiais. Estudante pós-graduação. Universidade Federal do Ceará.

<sup>4</sup> Bacharel em Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará.

<sup>5</sup> Doutor em Materiais Technology. Professor. Universidade Federal do Ceará.

<sup>6</sup> Doutor em Engenharia Estrutural. Professor. Universidade Federal do Ceará.

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas através do material como resposta à carga aplicada. A análise da fratura está embasada na mecânica da fratura que é a ciência que estuda a forma como se desenvolvem e distribuem as tensões em corpos submetidos a um carregamento mecânico e como estes fraturam.<sup>(1)</sup> A aplicação de uma carga em qualquer sólido irá resultar inicialmente em uma deformação elástica reversível que pode ser seguida por uma fratura com e sem muita deformação plástica.<sup>(2)</sup> As cerâmicas e biocerâmicas estão incluídas na primeira categoria sendo considerados sólidos frágeis. A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia mecânica necessária para iniciar e propagar uma trinca no material até que ocorra a sua ruptura.<sup>(3)</sup> Nas cerâmicas esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos quando comparados aos metais. A presença de defeitos é decorrente, principalmente, do tipo de processamento utilizado para a obtenção tanto do pó inicial como da cerâmica sinterizada. A falha é proveniente de defeitos microestruturais, que podem ser: poros, microtrincas, segundas fases mais frágeis, que atuam diminuindo o valor da resistência mecânica esperada para o material sinterizado.<sup>(4)</sup> Nestes materiais, as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos geralmente durante o processo de fabricação (poros, inclusões e/ou agregados), acabamento superficial (polimentos) ou durante a sua exposição a ambientes quimicamente agressivos.

A tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) pode ser determinada experimentalmente a partir da relação de Griffith-Irwin, Eq. (A), determinando-se a tensão de fratura ( $\sigma_f$ ) de um corpo-de-prova com uma pré-trinca com geometria (constante Y) e tamanho (a) conhecidos.<sup>(5)</sup>

$$K_{Ic} = Y\sigma_f \sqrt{\pi a} \quad \text{Equação A}$$

Os cimentos de fosfatos de cálcio estão sendo objeto de intenso estudo nos últimos anos devido à sua potencial utilidade em aplicações biomédicas e também por serem materiais biocompatíveis.<sup>(6,7)</sup> Este tipo cimento pode ser preparado misturando-se um sal de fosfato de cálcio com água ou com uma solução aquosa, formando assim uma pasta que espontaneamente endurece a temperatura ambiente ou corpórea a fim de dar lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio e dê pega por meio do intercruzamento dos cristais deste precipitado.<sup>(8)</sup> Este novo material pode ser absorvido pelo organismo com o passar do tempo com a particularidade de seus produtos de degradação não causarem uma resposta negativa por parte do tecido vivo. A similaridade química entre a composição do cimento e a parte mineral dos tecidos ósseos permite a osteocondução dos tecidos ósseos, sendo o cimento substituído por tecido ósseo novo.<sup>(9)</sup> Dependendo das fases de fosfato de cálcio que se formam ou se precipitam, quatro tipos de cimentos de fosfato de cálcio (CPC's) podem ser identificados: bruxita, hidroxiapatita, hidroxiapatita deficiente em cálcio e fosfato de cálcio amorfo. O tipo hidroxiapatita deficiente em cálcio é o que mais se assemelha com as características mineralógicas da estrutura óssea.<sup>(10,11)</sup>

Cada novo biomaterial desenvolvido com interesse de aplicação na substituição de partes do esqueleto humano deve ser submetido aos estudos de caracterização mecânica, com objetivo de assegurar sua funcionalidade e confiabilidade no local

aplicado. O protocolo para a realização dos testes de propriedades mecânicas é bem conhecido e padronizado, para o caso dos testes à flexão três ou quatro pontos seguem a teoria linear de fratura, para os testes em compressão o ensaio de compressão uniaxial. No ensaio de três pontos, o corpo fica apoiado em dois pontos fixos e é posteriormente submetido a uma tensão no centro por um terceiro ponto. No ponto de carregamento, a superfície superior do corpo é colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior encontra-se em tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção reta. A tensão no momento da fratura quando se emprega esse ensaio de flexão é conhecida por Resistência à Flexão, Módulo de Ruptura, ou Resistência à Fratura, e consiste em um importante parâmetro mecânico para os materiais cerâmicos frágeis.<sup>(12)</sup> Os principais parâmetros que determinam a resistência dos cimentos são a porosidade total, a distribuição de tamanho de poros, a presença de defeitos no sistema e a homogeneidade ou heterogeneidade do sistema.<sup>(13)</sup> Muitos trabalhos vem sendo desenvolvidos com a finalidade de melhorar o comportamento mecânico e ampliar a utilização de biocerâmicas em diferentes áreas biomédicas que exige solicitação mecânica.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver biocimentos de fosfato de cálcio nanométricos, baseados no sistema beta-fosfato tricálcio/sulfato de cálcio para determinar o valor de tenacidade à fratura.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Produção dos Biocimentos

Os biocimentos foram obtidos pela reação de  $\beta$ -fosfato tricálcio sintetizado em laboratório e sulfato de cálcio dihidratado (CSD) com uma solução de ácido fosfórico com concentração molar igual a 2,0M. A mistura dos sólidos foi realizada em um almofariz de ágata e então transferida para um becker onde o líquido e o pó foram misturados. Logo em seguida, antes que o cimento perdesse sua plasticidade, foi adicionado em moldes diferentes. Os moldes foram deixados em temperatura ambiente por 24 horas para secagem. Após esse período os corpos de prova foram retirados para serem realizados os ensaios de caracterização.

### 2.2 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, realizadas em um difratômetro Rigaku (DMAXB) com tubo de cobre operando com voltagem de 40KV e uma corrente de 40mA, os difratogramas foram obtidos varrendo a faixa de 20° - 60°, foi utilizada a técnica de difração de raios-X, para identificar as fases cristalinas presentes no material.

O ensaio de compressão diametral dos biocimentos foi realizado no equipamento universal de ensaios da marca Instron modelo 4443, com velocidade de 1mm/min. Para os ensaios de compressão diametral, os corpos de prova foram em formato de cilindros com 6 mm de altura e 12 mm de diâmetro.

Para encontrar o valor de tenacidade a fratura dos biocimentos foram confeccionadas corpos de prova com geometrias retangulares, com 45 mm de comprimento e 6,4 mm de altura e largura segundo a norma ASTM C 1421-99 com adaptações,<sup>(14)</sup> preparados sem e com entalhes diferentes, de modo a analisar os diferentes comportamentos do material, através do ensaio de flexão em três pontos,

este ensaio foi realizado no equipamento universal da marca Instron modelo 4443, com velocidade de 1mm/min. Para a determinação do  $K_{Ic}$  dos biocimentos foi utilizada a equação a seguir:<sup>(5)</sup>

$$G = \frac{dU}{dA} = K = \sigma \sqrt{\pi a} f = \frac{P}{A} \sqrt{\pi a}$$

Onde “P” é a carga de ruptura (N), “A” é área da superfície do corpo de prova (m<sup>2</sup>) e “a” é o comprimento do entalhe (m), sendo f considerado 1, por causa da geometria da peça e do modo de carregamento. Em seguida foi realizada a simulação computacional do modelo baseado no método dos elementos finitos para comparar com os dados obtidos pelo experimental.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X serviu como apoio na identificação das fases presentes nos biocimentos. O difratograma de raios X revelou a presença de uma fase majoritária de hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado (DCPD) e uma fase minoritária de  $\beta$ -fosfato tricálcio ( $\beta$ -TCP), como pode ser visto na Figura 1.

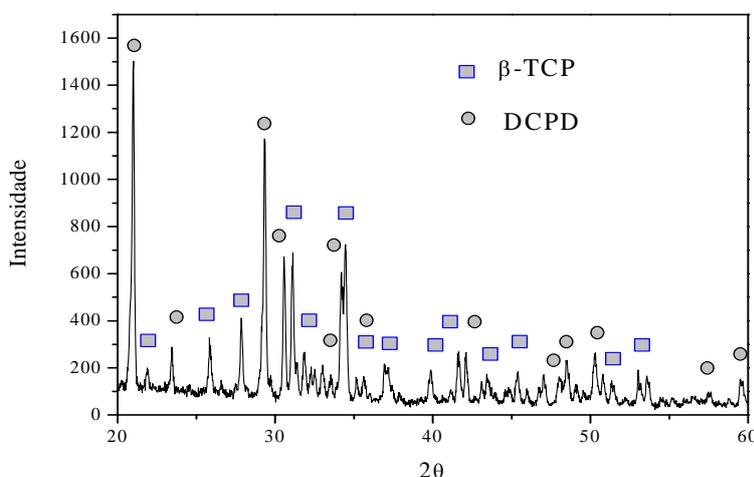


Figura 1. Difratograma de raios-X do biocimento.

#### 3.2 Ensaio de Compressão Diametral

Nos ensaios de resistência à compressão diametral, conforme apresentado na Figura 2, pode-se observar que um aumento no teor de sulfato de cálcio dihidratado na massa gera um inicial aumento da resistência, até que seja atingido um limite, cerca de 30%, quando começa a decair.

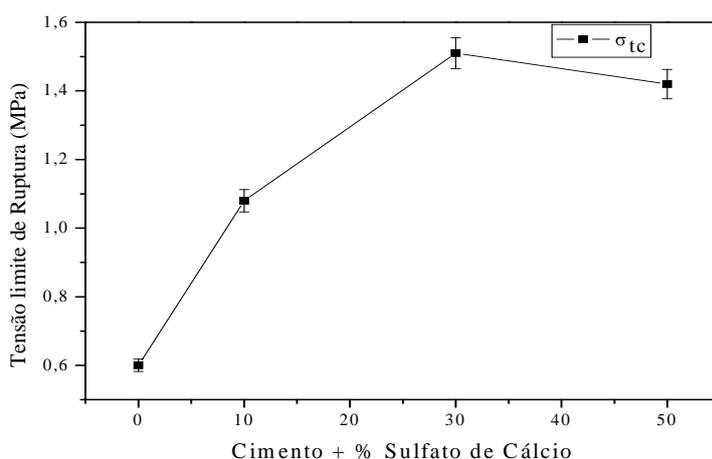


Figura 2. Ensaio de resistência à compressão diametral.

### 3.3 Ensaio de Flexão em Três Pontos

O gráfico da Figura 3 apresenta o resultado do ensaio de flexão em três pontos dos biocimentos, é possível observar no gráfico que a velocidade de propagação da trinca do material é tão rápida que não depende se existe ou não entalhe no biocimento, devido o material ser considerado frágil.

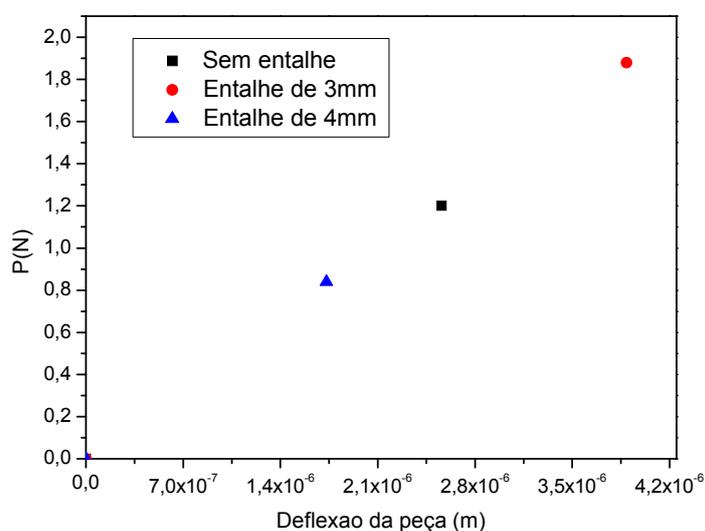


Figura 3. Ensaio de flexão três pontos do biocimento.

### 3.4 Simulação Computacional

Com a simulação computacional foi gerada a Figura 4, onde foi possível visualizar as áreas de tensões geradas na simulação, identificando assim os valores máximos e mínimos de tensões e com isso determinar o valor K pelo método dos elementos finitos.

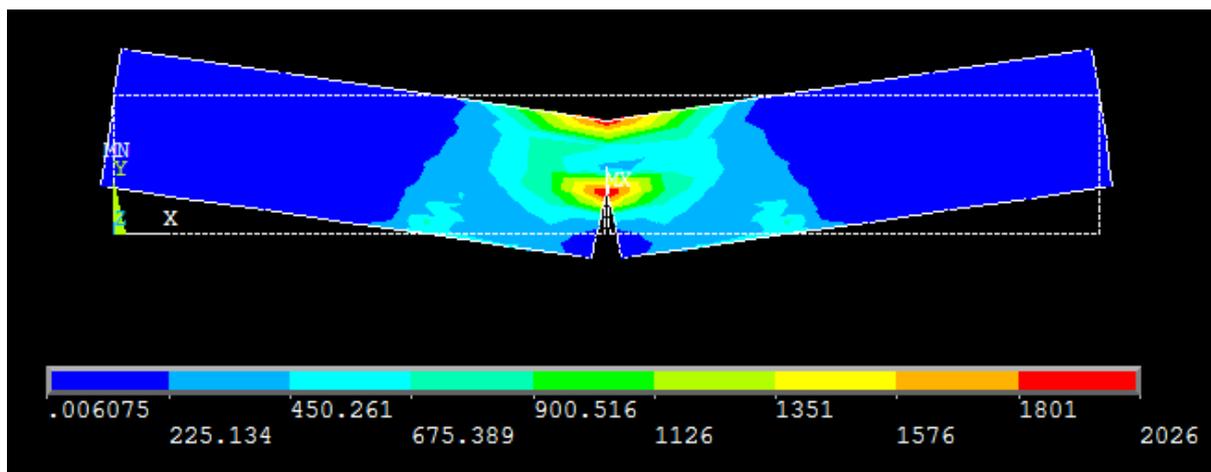


Figura 4. Áreas de tensões dos biocimentos.

#### 4 DISCUSSÕES

Na análise de raios X, a presença da fase  $\beta$ -TCP se deve ao fato da formulação empregada ser deficiente em ácido fosfórico causando a não total reação do  $\beta$ -fosfato de tricálcio. No ensaio de compressão diametral uma explicação possível para o aumento de resistência seria a transferência de tensões aplicadas ao biocimento/sulfato de cálcio, uma vez que a morfologia do sulfato é de agulhas, o que permite um maior consumo de energia durante o processo de propagação de trincas. A redução da resistência da formulação com 50% de sulfato de cálcio pode ser explicada devido ao aumento de porosidade, associada à maior quantidade de líquido na preparação. De acordo com os dados obtidos no ensaio de flexão foi possível determinar o valor de tenacidade a fratura do biocimento de fosfato de cálcio, o  $K_{Ic}$  determinado foi de  $0,0006 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , valor baixo devido o material ser nano e a provável existência de defeitos no material, que podem ser: poros, microtrincas, segundas fases mais frágeis, que atuam diminuindo o valor da resistência mecânica, segundo a literatura.<sup>(4)</sup> O valor do  $K_{Ic}$  pelo método dos elementos finitos utilizando a tensão máxima fornecida pela simulação foi de  $0,0002 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , estando na mesma ordem de grandeza, reforçando assim os resultados obtidos experimentalmente.

#### 5 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos pode-se observar que os biocimentos são constituídos pelas fases DCPD/ $\beta$ -TCP apresentando valores menores de resistência à compressão diametral influenciada pela relação  $\beta$ -TCP/ $\text{CaSO}_4$ , observa-se também que o valor da tenacidade à fratura dos biocimentos nanométricos apresenta valor baixo, devido a existência de defeitos muito pequenos presentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões.

#### Agradecimentos

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e a UFC pela oportunidade de realização desta pesquisa. A Funcap e a Capes, pelo apoio financeiro. Aos laboratórios de Biomateriais, Lameff e Lacam da UFC.

## REFERÊNCIAS

- 1 THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R. Ceramics for Restorative Dentistry: Critical Aspects for Fracture and Fatigue Resistance, *Materials Science Engineering*, v. 5, n. 3, p. 327-334, 2006..
- 2 KVAM, K., HERO, H., OILO, G. Fracture Toughness Measurements of some Dental Core Ceramics: a Methodologic Study, *Scandinavian Journal of dental Research*, v. 99, n. 6, p. 527-532, 1991.
- 3 SUNDH, A., MOLIN, M., SJÖGREN, G. Fracture Resistance of Yttrium Oxide Partially-Stabilized Zirconia All-Ceramic Bridges after Veneering and Mechanical Fatigue Testing, *Dental Materials*, v. 21, p. 476-482, 2005.
- 4 GUAZZATO, M., QUACH, L., ALBAKRY M., SWAIN, M.V. Influence of Surface and Heat Treatments on the Flexural Strength of Y-TZP Dental Ceramic, *Journal of Dentistry*, v. 33, p.9-18, 2005.
- 5 ANDERSON, T.L. *Fracture Mechanics Fundamentals and Applications*. 2ed. CRC Press, 1991.
- 6 CHOW, L.C. Development of self-setting calcium phosphate cements, *J. Ceram. Soc. Jap.* v. 99(10), p. 954-964, 1991.
- 7 DRIESSENS, F.C.M., FERNÁNDEZ, E., GINEBRA, M.P., BOLTONG, M.G., PLANELL, J.A. Calcium phosphates and ceramic bone cements vs. acrylic cements, *Anal. Quim. Int.*, v. 93, p. 38 - 43, 1997.
- 8 DRIESSENS, F.C.M., BOLTONG, M.G., BERMÚDEZ, O., PLANELL, J.A. Formulation and setting times of some calcium orthophosphate cements: a pilot study, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 4, p. 503-508, 1993.
- 9 HENCH, L.L., WILSON, J. *An Introduction to bioceramics*, Advanced Series in Ceramics, v. 1, World Scientific, London, UK, 1999.
- 10 NURIT, J., MARGERIT, J., TEROL, A., BOUDEVILLE, P. pH-metric study of the setting reaction of monocalcium phosphate monohydrate/calcium oxide-based cements, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 13, p. 1007-1014, 2002.
- 11 CAMARGO, N.H.A., SOARES, C., GEMELLI, E. Síntese e caracterização de biocimentos nanoestruturados para aplicações cirúrgicas ortopédicas-odontológicas, In: 50<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1-14, 2006.
- 12 RICHERSON, D.W. *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*. 2ed. New York: Marcel Dekker, 1992.
- 13 SANTOS, L.A. *Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para uso na Área Médico-Odontológica*, Tese Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- 14 ASTM C 1421-99, Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM Committee C-28 Annual Book of ASTM Standards, p. 1-32, 1999.