

ESTUDO DA BIOATIVIDADE DE VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Victoria Hellen de Souza Gonzaga (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Francielle Sato (Orientadora), Wilson Ricardo Weinand (Coorientador), e-mail: ra103961@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra / Física

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional, Vidros boratos de cálcio e sódio, Bioatividade.

Resumo:

Neste trabalho foi realizada a produção dos vidros bioativos de borato, com e sem a presença de óxido de fósforo nas composições, por método de fusão e resfriamento, e ensaios de bioatividade, *in vitro*, com imersão das amostras em Fluido Corpóreo Simulado para estudar contribuição do fósforo na formação da camada apatítica sobre a superfície das amostras. As técnicas vibracionais de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foram utilizadas para caracterizar os vidros e avaliar a evolução temporal da camada apatítica formada, e ainda verificar se a camada teria características espectrais do fosfato de cálcio fluorapatita ou hidroxiapatita. Os resultados mostraram que a adição de fósforo propiciou uma camada menos amorfa, porém sem a distinção entre os fosfatos de cálcio avaliados.

Introdução

O conceito do *bioglass*® levou ao desenvolvimento de uma nova classe de biomateriais, que são conhecidos como os vidros bioativos, e podem ser utilizados em implantes ou próteses para reparar ou substituir ossos, articulações ou dentes (HENCH, 2006). Materiais bioativos devem apresentar interação com tecidos naturais, sem provocar danos ao organismo. Ensaio de bioatividade *in vitro* são testes essenciais antes de utilização dos materiais em ensaios *in vivo*, no caso dos vidros bioativos de borato de cálcio e sódio, os testes *in vitro* mostram a formação de camada superficial de fosfato de cálcio, chamada também de camada apatítica, que se inicia amorfa e em sua evolução temporal pode atingir alta cristalinidade formando hidroxiapatita (HAp) e/ou fluorapatita (FAP). Nos testes de bioatividade *in vitro* é necessário um meio de imersão que permita troca iônica entre o material bioativo e o meio, sendo o fluido corpóreo simulado (SBF) o meio de imersão utilizado de forma mais recorrente, principalmente em se tratando de camadas de fosfato de cálcio, pois simula o plasma humano, mantido sob as mesmas condições fisiológicas de pH e temperatura para ser possível realizar uma simulação fiel ao comportamento que ocorreria no corpo humano (KOKUBO, 2006).

A espectroscopia vibracional abrange diferentes técnicas que utilizam a radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional de moléculas

observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação, dentre elas se destacam a espectroscopia Raman e a de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ambas as técnicas são muito utilizadas para avaliação da camada apatítica superficial em vidros bioativos, uma vez que os diferentes modos vibracionais referentes a estiramentos e deformações do grupo fosfato são Raman e/ou infravermelho ativos (REY, 2014).

Materiais e Métodos

Os vidros bioativos do sistema vítreo: $60\text{B}2\text{O}_3 - 5\text{CaF}_2 - (20-x)\text{Na}_2\text{O} - (15x)\text{CaO} - 2x\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0$ e 1 em % de massa) foram produzidos em forno convencional, utilizando o método de fusão e resfriamento. Denominaremos as amostras do grupo sem adição de P_2O_5 como 60B5F e com adição como 60B5F2P. Após a obtenção dos vidros, eles foram cortados em forma de discos, submetidos a polimento e armazenados para posterior teste de bioatividade.

Para o teste de bioatividade *in vitro* as amostras foram condicionadas em tubos plásticos de fundo cônico, mantendo a razão do volume de SBF pela área superficial da amostra $0,1 \text{ ml/mm}^2$, em temperatura controlada de $36,5 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram submetidas a três diferentes períodos de imersão (1, 7 e 14 dias). Antes e após a imersão em SBF os vidros foram analisados por espectroscopia Raman (microscópio Raman confocal, Senterra, Bruker com excitação em 532 nm) e FTIR-ATR (espectrômetro FTIR, Vertex 70v equipado com acessório de reflexão total atenuada, Platinum, Bruker). Para a técnica de FTIR-ATR a camada foi raspada para análise, já para a Raman foi possível avaliar a camada sobre o vidro.

Resultados e Discussão

Foram obtidos espectros Raman e de FTIR-ATR dos vidros 60B5F e 60B5F2P antes e após a imersão em SBF, mostrados nas figuras 1 e 2. Todos os espectros foram corrigidos por linha de base e normalizados para melhor visualização.

Na Figura 1 estão apresentados os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman, na qual foi possível observar no espectro controle as bandas referentes de grupos pentaborato, em 950 , 760 , 634 e 520 cm^{-1} , para a amostra 60B5F. Já para o vidro 60B5F2P a banda de 950 cm^{-1} desloca para 941 cm^{-1} devido as ligações entre os grupos borato e fosfato, além disso há um ombro em 980 cm^{-1} proveniente de estiramentos P-O de unidades de polifosfato. Após a imersão em SBF observa-se bandas em 953 , 580 e 426 cm^{-1} (linhas pontilhadas na Fig.1) referentes aos modos de vibração $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$, $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ e $\nu_2\text{PO}_4^{3-}$, respectivamente, em todos os períodos e ambos os vidros, mostrando formação da camada apatítica superficial. Na amostra 60B5F há presença da banda em 1070 cm^{-1} (setas na Fig.1) para 7 e 14 dias de imersão, atribuída a presença de carbonato o que caracteriza uma camada mais amorfa, quando comparada a 60B5F2P que não apresenta esta banda. A HAp e FAp apresentam uma banda Raman bem definida em 962 e 965 cm^{-1} , respectivamente, referente a vibração $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$. Com a

espectroscopia Raman não foi possível observar se adição de fósforo ao vidro borato propicia a formação de HAp ou FAp. A banda em 750 cm^{-1} observada em todos os períodos de imersão pode ser atribuída a presença do vidro, uma vez que a camada apatítica cresce sobre sua superfície.

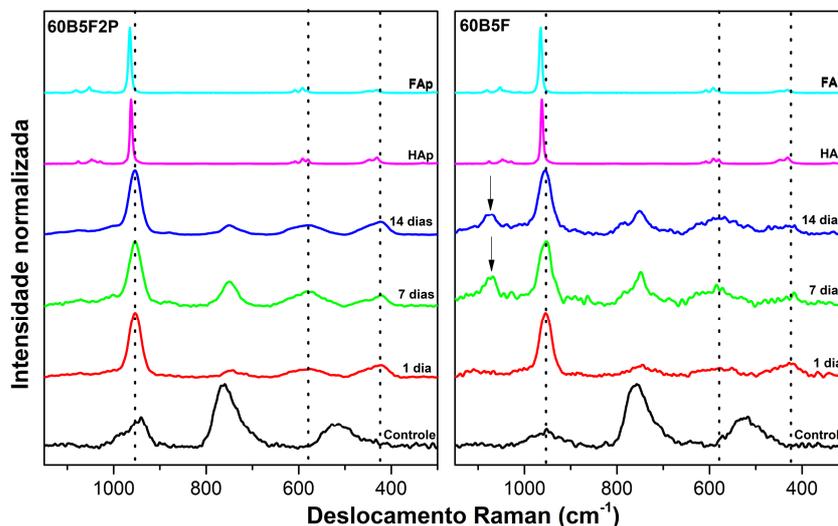


Figura 1 – Espectros Raman das amostras de vidros bioativos 60B5F2P e 60B5F sem imersão (controle), após 1, 7, 14 dias de imersão em SBF comparados aos espectros da hidroxiapatita (HAp) e fluorapatita (FAp) (RRUFF ID: R040098).

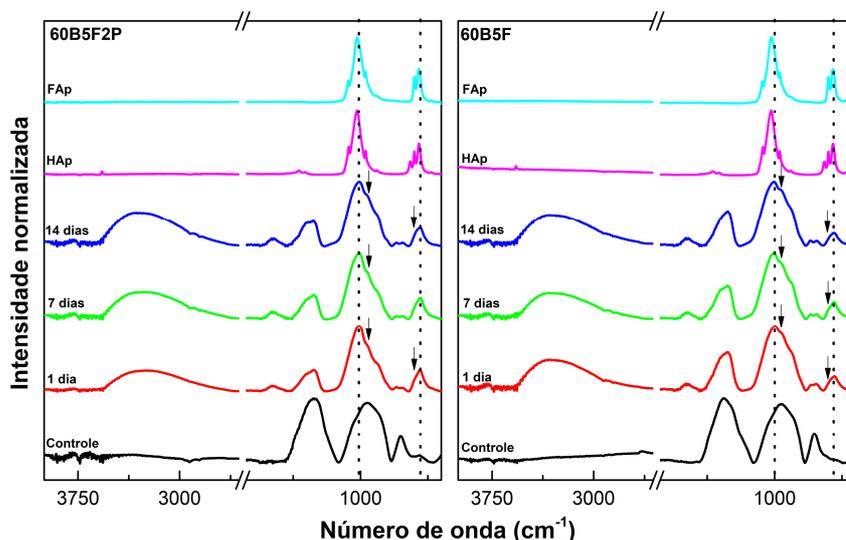


Figura 2 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de vidros bioativos 60B5F2P e 60B5F sem imersão (controle) e após 1, 7, 14 dias de imersão em SBF comparados aos espectros da hidroxiapatita (HAp) e fluorapatita (FAp) (RRUFF ID: R040098).

A Figura 2 mostra os resultados obtidos por meio da espectroscopia FTIR-ATR, observa-se nos espectros de controle de ambos os vidros bandas largas referentes aos modos vibracionais do grupo borato, nos intervalos de $1500\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{ a }850\text{ cm}^{-1}$ dos modos vibracionais $\nu(\text{B-O})$ de BO_3 e BO_4 , respectivamente, e a banda em 705 cm^{-1} atribuída a $\delta(\text{B-O-B})$ de BO_3 . A presença da adição de fósforo na composição é observada no espectro controle da amostra

60B5F2P com a presença da banda em 560 cm^{-1} do modo $\delta(\text{P-O-P})$ do fosfato, e uma possível banda sobreposta a banda do borato em 1040 cm^{-1} do modo de vibração $\nu(\text{P-O})$ também do fosfato. Após a imersão em SBF, a espectroscopia FTIR-ATR também evidencia a presença da camada apatítica formada sobre a superfície dos vidros, por meio da presença da banda em 560 cm^{-1} e um ombro em 600 cm^{-1} , linha pontilhada e setas na Fig. 2, atribuídas ao modo de vibração $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, além de outra banda e ombro na região entre 1080 e 900 cm^{-1} dos modos de vibração de $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ e $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, respectivamente.

Em todos os períodos de pós imersão o espectro amostra 60B5F2P apresenta a banda em 1010 cm^{-1} do modo $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$, enquanto para amostra 60B5F após 1 dia este modo apresenta banda em 996 cm^{-1} , deslocando-se para 1004 cm^{-1} após 14 dias. Sabendo que tanto nos espectros da HAp, quanto da FAp apresentam a banda deste mesmo do modo vibracional em 1020 cm^{-1} , quanto maior a semelhança entre os espectros dos vidros pós imersão com os da HAp e/ou FAp, podemos dizer que a camada apatítica formada é mais cristalina. Sendo assim, os vidros com adição de fósforo apresentam camada apatítica menos amorfa, corroborando com os resultados obtidos por espectroscopia Raman.

Conclusões

As técnicas de espectroscopia vibracionais Raman e FTIR mostraram que a adição de fósforo ao vidro de borato propiciou a formação de uma camada apatítica menos amorfa. Com os tempos empregados de 1, 7 e 14 dias nenhuma das técnicas utilizadas conseguiu fazer a diferenciação da camada formada, se seria de HAp ou FAp. Ainda, sim os vidros bioativos demonstram um potencial de bioatividade e formação de uma camada apatítica, mesmo que amorfa. Para perspectivas futuras, a realização de experimentos com o aumento do tempo de exposição do vidro com o SBF poderá se mostrar mais evidente definir qual a camada formada.

Agradecimentos

Ao Comcap, Finep, CNPq, Fundação Araucária e a UEM pelo auxílio financeiro na realização desta pesquisa.

Referências

HENCH, L. The story of Bioglass®. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.17, n.11, 2006. p. 967-978.

KOKUBO, T., TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v.27, n.15, 2006. p. 2907-2915.

REY, C. et al. Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies. In: BEN-NISSAN, B. (eds) **Advances in Calcium Phosphate Biomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, vol. 2, 2014. pp. 229–266.