

ESTUDO DA BIOATIVIDADE DE VITROCERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE VIDROS BORATOS DE CÁLCIO E SÓDIO SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.

Diogo Carrenho Berto¹ (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Antonio Medina Neto² (Orientador), e-mail: ra123918@uem.br

¹Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Departamento de Engenharia Química/Maringá, PR. ²Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Departamento de Física /Maringá, PR.

Área: Física, Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Cerâmicas bioativas; Vidro Bioativo; Regeneração óssea.

Resumo:

Nesse projeto realizou-se um estudo comparativo da bioatividade de vidros boratos de cálcio e sódio, com e sem a presença de pentóxido de fósforo em sua composição, e cerâmicas obtidas pelo tratamento térmico destes vidros, com o objetivo de aplicação na regeneração óssea da estrutura corporal humana, a fim de promover melhora na qualidade de vida de indivíduos com essas regiões lesionadas. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_x) dos vidros foram caracterizadas por análise térmica diferencial (DTA) e, as propriedades estruturais foram estudadas por difratometria de raios X e espectroscopia Raman. A bioatividade foi avaliada por experimento *in vitro*, com imersão das amostras em Fluido Corporal Simulado (SBF) por até sete dias, no qual foram determinados a variação do pH e a perda de massa das amostras em função do tempo. Os resultados foram comparados aos obtidos para o biovidro 45S5, um vidro a base de óxido de sílica comercialmente utilizado para reposição ou preenchimento de tecidos ósseos. As amostras a base de óxido de boro mostraram-se mais reativas, apresentando maior variação no pH e maior perda de massa, em especial a cerâmica com pentóxido de fósforo. A formação de camada apatítica foi estudada por espectroscopia Raman nas amostras após sete dias de imersão em SBF.

Introdução

Desde os primórdios, a humanidade tenta encontrar mecanismos para potencializar a cicatrização de lesões, utilizando de recursos provenientes da fauna e flora, tal como pomadas a base de gordura animal, até chás de ervas medicinais e compressas com plantas maceradas com efeitos analgésicos. Com o tempo, os estudos nessa área forma se aprimorando e promovendo o desenvolvimento de novos artifícios para promover qualidade de vida à humanidade, proporcionado as sínteses de remédios, materiais de sutura e até mesmo transplantes de órgãos. O

progresso nessa área culminou no desenvolvimento de técnicas mais potentes no âmbito da cura de danos ao organismo humano, e que possuam o menor grau de invasividade dos tecidos já danificados.

Desse modo, surge o estudo dos materiais bioativos, que são capazes de promover a cura na região onde foram instalados, reconstituir o tecido lesionado e eliminando os resíduos pelo próprio organismo, sem a necessidade de outra operação para que sejam retirados. Nesta área destacam-se o desenvolvimento de vidros e cerâmicas bioativos, as quais possuem como principal foco a reconstituição da matriz óssea, em decorrência da formação da hidroxiapatita, o principal mineral presente na composição dos tecidos ósseos dos seres humanos.

Nesta área o precursor foi Larry Hench, que em 1969 desenvolveu o *Bioglass*® 45S5. Material que promove a regeneração do tecido, em decorrência das ligações químicas duráveis que formam quando reage com a superfície biológica em que foi submetido e com o fluido corpóreo no ambiente. No entanto, esse material possui limitações, tal como a fragilidade mecânica (SILVEIRA, 2016; GIBIN, 2021).

Com a constante evolução da área de biomateriais, a utilização de novas matrizes vítreas tem sido proposta. Particularmente, em decorrência de sua maior reatividade, muitos estudos têm sido realizados com matrizes a base de óxido de boro. Os mecanismos de reação para este material são os mesmos que os observados para os sistemas a base sílica, exceto pela etapa de repolimerização, na qual não há formação de nenhuma fase *boratogel*. Em decorrência desse número menor de etapas, espera-se a formação mais rápida da camada apatítica para biomateriais a base de óxido de boro (GIBIN, 2021).

No presente trabalho, foram estudados vidros boratos de cálcio e sódio, com e sem a presença de pentóxido de fósforo (P_2O_5), e cerâmicas obtidas a partir do tratamento térmico destes vidros. Assim, foi analisado como a alteração química promovida pela adição do P_2O_5 e a exposição ao tratamento térmico promovem a formação da camada apatítica e, caso formem, como ela interferem nessa formação.

Materiais e Métodos

O foco deste trabalho é o estudo de vidros bioativos a base de boro, porém comercialmente o material mais utilizado é o biovidro 45S5, assim os resultados foram comparados a este biovidro, o qual é considerado como um padrão para o estudo de bioatividade. Deste modo, inicialmente foi preparado o biovidro 45S5 ($45SiO_2 + 24,5CaO + 24,5Na_2O + 6P_2O_5$, % em massa), em seguida os vidros de borato de cálcio e sódio sem P_2O_5 , ($62,5B_2O_3 + 18,75Na_2O + 18,75CaO$), e com P_2O_5 ($60B_2O_3 + 18Na_2O + 18CaO + 4P_2O_5$), que foram denominados por SFST e CFST, respectivamente. A quantidade de P_2O_5 foi escolhida para manter a razão $Ca/P \sim 5$, semelhante ao 45S5, visando as melhores condições de bioatividade. Foram utilizados precursores com alto grau de pureza ($> 99,95\%$) e as amostras foram preparadas pelo método de fusão/resfriamento, com temperatura de fusão de $1100^\circ C$ e choque térmico realizado em molde aquecido a $470^\circ C$, com posterior tratamento térmico nesta temperatura por 6 horas.

As temperaturas características destes vidros (T_g e T_x) foram determinadas por DTA, e a partir destas definimos a temperatura ($T=700^\circ\text{C}$) e o período (2 horas) de tratamento térmico para a obtenção das amostras cristalizadas. Assim, foram obtidas cerâmicas sem e com a presença de P_2O_5 denominadas SFCT e CFCT, respectivamente. A caracterização estrutural foi realizada com DRX e Raman.

Para os ensaios *in vitro*, as peças foram imersas em SBF, fluido que assemelha-se a concentração iônica do plasma sanguíneo. A metodologia de preparação do SBF e a relação do volume do fluido e a área superficial da amostra foram utilizadas seguindo o trabalho de Kokubo (2006). Por fim, todos os materiais foram submetidos a quatro tempos de imersão: 0,5; 1; 3 e 7 dias, sendo medidos pH e a variação de massa para cada intervalo de tempo. Os ensaios foram realizados em triplicada.

O estudo da formação da camada apatítica para as amostras após 7 dias de imersão foi realizada utilizando um espectrômetro microRaman.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra o pH e a variação de massa ($\Delta m\%$) para as amostras em função do tempo de imersão em SBF, na qual observa-se que a variação do pH é menor nos vidros boratos que no 45S5, o oposto é observado para $\Delta m\%$. Isso se deve ao fato do 45S5, durante a etapa de hidratação e hidrólise, promover a formação do silicagel, formado a partir das trocas iônicas entre o vidro e o SBF. Essa camada de silicagel promove um retardamento do processo de desmineralização da amostra, pois age como um escudo ao material imerso, o que não ocorre nos vidros à base de borato, haja vista que não há formação de um composto análogo ao silicagel nestes vidros, de modo que a desmineralização é bem evidenciada.

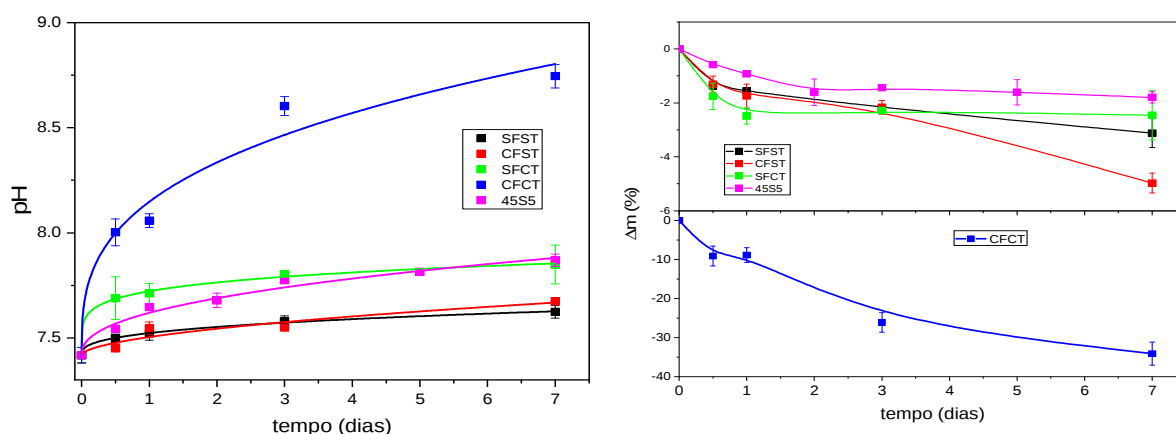


Figura 1-pH e variação de massa para as diferentes amostras em função do tempo de imersão.

Por outro lado, as cerâmicas apresentam maiores variações de pH e $\Delta m\%$ quando comparadas ao 45S5, em particular a com adição de P_2O_5 , que apresentou valores de $\Delta m\%$ uma ordem de grandeza maior que as demais. Isso se deve ao fato da formação da fase NaCaPO_4 durante a cristalização, a qual é extremamente

solúvel em meio aquoso e possui alta capacidade de dissociação, promovendo um aumento do pH (PALÁCIOS, 2023).

A figura 2, mostra os resultados de microRaman para as amostras CFCT e 45S5, evidenciando a diferença na camada apatítica formada após imersão em SBT.

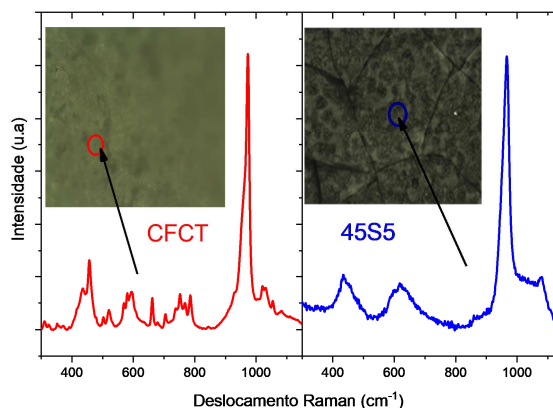


Figura 2: análise de microRaman das amostras CFCT e 45S5 com a formação da camada apatítica

Conclusões

Os vidros boratos desmineralizam mais rapidamente quando comparados ao biovidro 45S5, em decorrência da não formação da fase boratogel durante a hidratação e hidrólise, reduzindo a troca iônica com o meio aquoso, e consequentemente menor variação do pH, no entanto, promove uma queda significativa na massa das amostras. As amostras tratadas termicamente mostram variações de pH e $\Delta m\%$ mais elevados, decorrência da formação de fases cristalinas mais solúveis no processo de cristalização. Estas diferenças levam à diferentes características na formação da camada de apatítica.

Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Fundação Araucária e Comcap/UEM pelo auxílio financeiro.

Referências

GIBIN, M. S. **Influência do tratamento térmico na sintetização, cristalização e na bioatividade de Cálcio-Sódio-Borato**. 2021. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2021.

KOKUBO T. and TAKADAMA H., "How useful is sbf in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterial*, vol. 27, no. 15, pp. 2907-2915, 2006.

PALÁCIOS, R. S. **Estudo de compósitos de vidro de cálcio-sódio-borato e hidroxiapatita: caracterização e avaliação da bioatividade in vitro**. 2023. Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2023.

SILVEIRA, E. Implante com biovidro. *Pesquisa-Fapesp*, 241, p. 68-71, disponível em https://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2016/03/068-071_Biovidro_241.pdf, acessado em 20/08/2023.