

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), Fábio Luis Hegeto²,
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: Bioatividade; vitrocerâmicas; camada apatítica.

Resumo

Neste trabalho realizou-se a análise da bioatividade de vitrocerâmicas de borato de cálcio e sódio com pentóxido de fósforo, realizando um estudo comparativo com as amostras vítrea e totalmente cristalizadas estudadas anteriormente, e com o *Bioglass*[®] 45S5. A vitrocerâmica foi obtida a partir da fase vítrea, a qual foi produzida pela técnica de fusão/resfriamento, cortada com serra diamantada, polida, e exposta a tratamento térmico de dois passos, promovendo a nucleação e formação de micro cristalitos. A análise de bioatividade foi realizada pela imersão em SBF, líquido que imita o plasma sanguíneo, e efetuadas medidas de variação de pH do líquido, da perda de massa e de espectroscopias Raman na superfície da amostra em função do tempo. Com o aumento do tempo de imersão observou-se um aumento do pH e da perda de massa o que evidencia a interação amostra e líquido. Os espectros Raman evidenciaram a formação de uma camada apatítica contendo CO_3^{2-} , combinando em uma apatita carbonatada semelhante a observada para o 45S5, comprovando assim a bioatividade dessa vitrocerâmica.

Introdução

Desde os primórdios, a humanidade tenta encontrar mecanismos para potencializar a cicatrização de lesões, utilizando de recursos provenientes da fauna e flora. Como auxílio do desenvolvimento, essa área, tenta obter menor grau de invasividade dos tecidos já danificados e a melhor regeneração dos mesmos. Assim, surge o estudo dos materiais bioativos, que são capazes de promover a cura na região onde foram instalados, reconstituir o tecido lesionado. 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 estudadas vitrocerâmicas obtidas a partir de vidros boratos de cálcio e sódio, com pentóxido de fósforo (P_2O_5), obtidas a partir do tratamento térmico destes vidros. A bioatividade deste material foi analisada a partir da variação de pH, perda de massa e formação de camada apatítica com a imersão em SBF em função do tempo, desde 0,5 a 7 dias. Os resultados foram comparados com os obtidos nas fases vítrea e cristalina. A camada de apatita carbonatada formada na superfície das amostras em função do tempo de imersão no SBF é semelhante a observada para o *Bioglass*[®] 45S5, comprovando a bioatividade dessa vitrocerâmica e sua possível aplicabilidade na regeneração de tecido ósseo.

Materiais e métodos

O foco deste trabalho é o estudo de vitrocerâmicas bioativas a base de boro, testando sua bioatividade e comparando com o padrão 45S5[®] e os vidros e cerâmicas de boratos estudados no projeto de 2023 (Berto, 2023), cujas composições são: 45S5 ($45SiO_2 + 24,5 CaO + 24,5Na_2O + 6P_2O_5$, % em massa), o 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 ($60B_2O_3 + 18Na_2O + 18CaO + 4P_2O_5$), os quais são denominados de SFST e CFST, respectivamente. Além disso, no trabalho mencionado, foram realizadas comparação com amostras submetidas a um tratamento térmico, tornando-se cerâmicas, e foram denominadas SFCT e CFCT, respectivamente.

As vitrocerâmicas estudadas nesse projeto apresentam composição idêntica ao vidro CPST. Em sua confecção 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 $460^\circ C$, permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

As amostras foram cortadas em formato semicircular e polidas. Posteriormente, foram submetidas a tratamento térmico de dois passos, para promover nucleação e crescimento dos cristalitos, a rampa de aquecimento é apresentada na Figura 1(a). Após o tratamento, foram realizadas medidas de microscopia Raman para comprovar a formação da vitrocerâmica. Na Figura 1(b)

observamos as bandas alargadas características da fase vítrea e os picos indicados com (*), característicos da fase cristalina.

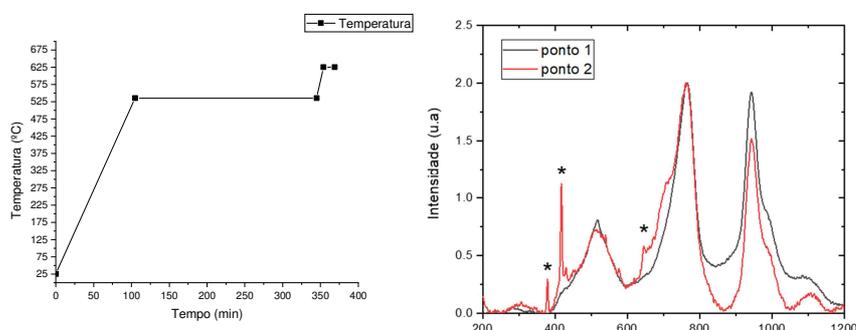


Figura 1 – (a) Rampa de tratamento térmico. (b) – Espectros Raman pós tratamento.

Para os ensaios *in vitro*, as peças foram imersas em SBF, cuja metodologia de preparação e relação do volume e da área superficial da amostra foram utilizadas seguindo Kokubo (2006). 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 após imersão foi realizada utilizando um espectrômetro microRaman modelo Semterra, marca Bruker.

Resultados e discussão

Após o período de imersão, foi realizado um estudo comparativo entre a vitrocerâmica estudado nesse projeto e as peças presentes no estudo anterior (Berto, 2023). Iniciando com um comparativo de massa (Figura 2(a)), foi possível perceber uma variação considerável para a vitrocerâmica, sendo mais expressiva que as demais peças, exceto pela CFCT. A vitrocerâmica apresentou uma variação de massa superior a 15% para o tempo de imersão de 7 dias.

Na figura 2(b) observa-se que a vitrocerâmica apresentou uma variação aproximadamente linear do pH da solução de SBF, apresentou uma variação mais acentuada que a amostra de 45S5, podendo indicar uma reatividade maior que a dessa espécie, condizendo com a literatura, já que vidros de boratos são mais reativos que vidros de silicato. Cabe ressaltar que o pH da vitrocerâmica aproximase do 45S5 com três dias de imersão e que o pH da vitrocerâmica apresenta valores superior às demais, com exceção da CFCT, a partir do quinto dia.

A Figura 2(c) mostra as medidas de micro-Raman para a vitrocerâmica imersa por sete dias, na qual observa-se resultados parecidos com o 45S5, indicando a bioatividade do material. Nestas medidas foi possível observar o pico associado ao modo vibracional $\nu_1\text{-PO}_4^{3-}$ em 959 cm^{-1} , ligeiramente deslocado do apresentado pela Hidroxiapatita (961 cm^{-1}). Além disso, percebe-se pico característicos do grupo funcional CO_3^{2-} , levando a concluir que a camada apatítica formada trata-se de uma camada de apatita carbonatada. (Awonusi,2007)

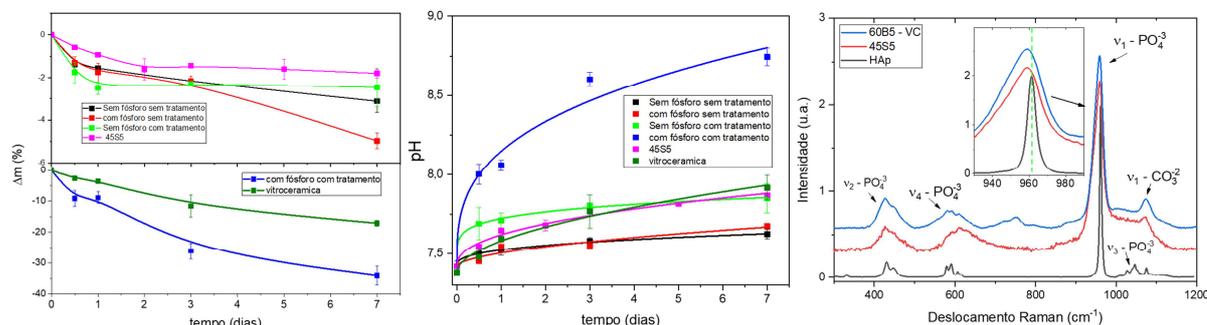


Figura 2 – (a) Variação de massa e (b) pH em função do tempo de imersão em SBF. (c) - Espectros Raman das amostras com 7 dias de imersão em SBF.

Conclusões

Com os resultados obtidos, é possível concluir que a vitrocerâmica estudada apresenta boa bioatividade, em decorrência da camada apatítica formada e, a partir das variações de massa e pH, apresenta uma reatividade maior que as peças de 45S5, indicando sua possível aplicabilidade na regeneração de tecido ósseo.

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.

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.

Awonusi, A., Morris, M.D. & Tecklenburg, M.M.J. Carbonate Assignment and Calibration in the Raman Spectrum of Apatite. *Calcif Tissue Int* **81**, 46–52 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00223-007-9034-0>. Acesso em: 20 ago. 2024.

Berto, D.C., Medina, A.N. **Estudo da bioatividade de vitrocerâmicas obtidas a partir de vidros boratos de cálcio e sódio submetidos a diferentes tratamentos térmicos**. 2023. Projeto de iniciação científica. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2023.