ESTUDO DA DISSOLUÇÃO AQUOSA DE VIDROS BORATOS POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Pietro Giuseppe Cargnin Ferreira (PIC/UEM), Francielle Sato (Orientadora), Ana Claudia Nogueira Mulati (Coorientadora). E-mail: fsato@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Física, Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Biomateriais; FTIR-ATR; Perda de massa.

RESUMO

O desenvolvimento de vidros bioativos boratos faz parte dos avanços na área de biomateriais, em particular para engenharia de tecidos biológicos, pois apresentam biodegradação mais rápida e conversão mais célere em hidroxiapatita, incitando mais pesquisas para aprofundar os conhecimentos existentes da interação do vidro com o meio biológico. Logo, o objetivo deste estudo foi investigar o processo de dissolução de vidros boratos, por meio de ensaios controlados de imersão em água e de análises de variações nas características físico-químicas do meio e do vidro bioativo em diversos períodos pós-imersão.

INTRODUÇÃO

Os vidros bioativos, há mais de 50 anos, revolucionaram a área dos biomateriais por suas propriedades osteocondutoras (Edge; Zheng; Boccaccini, 2002). Nesse viés, os vidros borato têm-se destacado em suas aplicações biológicas devido a sua menor durabilidade em relação aos vidros silicato, resultando em uma dissolução acelerada no meio e conversão completa em fosfato de cálcio (Lepry, 2020).

Contudo, para compreender o potencial dos vidros de borato e elucidar o comportamento com o qual interagem com o meio, é crucial analisar não só as trocas iônicas do material com fluídos biológicos, mas também seu processo de dissociação. A formação de camada de fosfato de cálcio, apatítica, está diretamente relacionada à dissolução do vidro e sua liberação iônica na presença de fluido corporal, ou água. A dinâmica em que esse processo ocorre ajuda a compreender e determinar a bioatividade do vidro e/ou sua eficácia ao reagir com corpo hospedeiro (Zeitler e Cormack, 2006). Assim, investigar a dissolução de vidros de borato sabendo da sua dependência com a composição se torna essencial para sua aplicação como um biomaterial. Neste viés, a espectroscopia vibracional é aplicada para avaliação de pré e pós ensaios de imersão, pois fornece modos vibracionais associados à composição dos vidros bioativos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse trabalho utilizou-se o sistema vítreo binário intitulado como BIN, seguindo a composição, em %mol, de $65B_2O_3 - 35CaO$. A síntese foi feita pelo método de fusão-resfriamento em forno (Forno LF0091604, Fornos Jung Ltda, Blumenau BRA) utilizando reagentes (Sigma-Aldrich®) com grau de pureza entre 98 - 99,99%. Após sua obtenção o vidro BIN foi triturado manualmente em um almofariz de ágata, e peneirado progressivamente em peneiras com abertura de 300, 250, 180, 125 e 106 µm.

Uma vez triturado e peneirado o pó do vidro foi pesado em balança analítica (UW220D, Shimadzu, Quioto JPN) com precisão de ± *0,1* mg, e deu-se início aos ensaios de dissolução depositando o pó do vidro BIN em tubos de fundo cônico (tipo Falcon) de 15 mL preenchidos com água ultrapura (mili-Q), nas concentrações (vidro/água) de 1 e 3 mg mL^{-1}. Os ensaios foram realizados em triplicata, com os tubos em um banho térmico a 36,5 ºC, seguindo os períodos de imersão de 3, 6, 12, 24, 96, 168 e 336 horas. Além disso, a fim de evitar a adesão do material às paredes do tubo e homogeneizar o contato do vidro com o meio, os tubos foram agitados de forma manual a cada 24 horas.

Para análise do meio, após cada período de imersão os tubos foram retirados do banho térmico e submetidos a análise de pH utilizando um pHmetro (MS Tecnopon, modelo MPA-210) com precisão de ± *0,1*. Para separação do pó de vidro restante do meio, os tubos foram centrifugados a 2700 rotações por minutos em dois períodos de 10 e 5 minutos. Entre cada período, a água ultrapura excedente, sem presença de pó, foi reservada para análise e substituída. Por fim, retirou-se a maior quantidade de água ultrapura sem agitar o vidro para então, por meio de uma pipeta, transferir o material para um papel filtro quantitativo faixa preta (Quanty) com retenção de partícula de 20 a 25µm. Após 24 horas de secagem em estufa (Novatecnica, modelo NT 522) a 40 °C, o pó de BIN foi pesado, a fim de comparar a variação de massa ao longo dos períodos de imersão, e armazenado para caracterização por espectroscopia vibracional.

A caracterização do vidro BIN em pó, antes e após imersão em água foi feita utilizando a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) por meio de um espectrômetro (Bruker Optik, Vertex 70v , Ettlingen, Alemanha), acoplado ao acessório Reflectância Total Atenuada (ATR) (Bruker Optik, Platinum, Ettlingen, Alemanha) equipado com cristal de ATR de diamante, investigando o intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. Este equipamento está disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de FTIR-ATR do vidro bioativo BIN antes da imersão está apresentado na Figura 1(A), em (t=0). A banda centrada em 1335 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento B–O de unidades trigonais BO_3, enquanto a banda em 922 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento B–O de unidades tetraédricas BO_4. A banda em 686 cm^{-1} foi associada às vibrações de flexão B–O–B envolvendo

unidades BO_3 (Yiannopoulos; Chryssikos; Kamitsos, 2001). Até 168 h de imersão, não foram identificadas alterações nas posições ou nos perfis das bandas, indicando que o sólido remanescente preservou a organização local da rede boratada dentro da resolução da técnica. Em 336 h, a quantidade de material recuperada foi insuficiente para a obtenção do espectro.

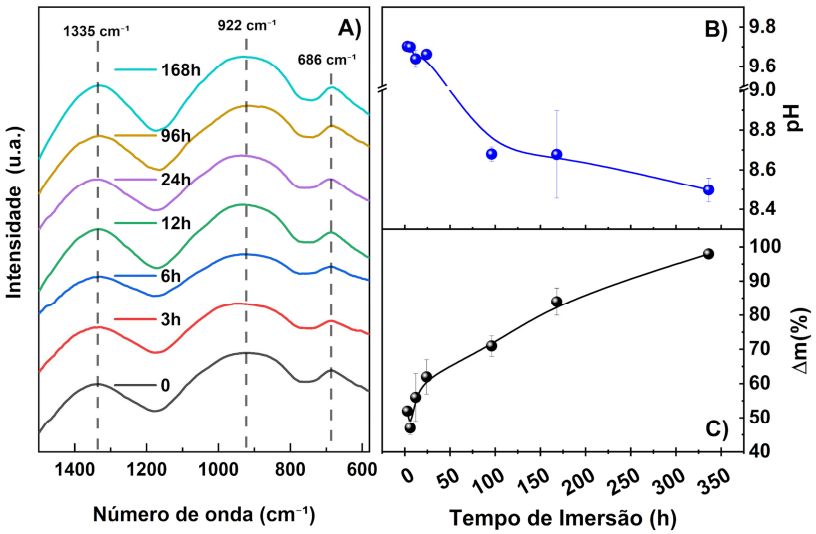


Figura 1 – A) Espectros de FTIR-ATR do pó do vidro BIN antes (t=0) e após em água. Medidas pós-imersão em água: B) medida de pH do meio e C) variação da massa aparente do vidro BIN.

As Figuras 1(B) e 1(C) apresentam, respectivamente, o pH do meio e a perda aparente de massa para a razão sólido/líquido de 1 mg mL^{-1}. Aproximadamente 47% da massa inicial foi perdida nas primeiras 3 h, atingindo 62% em 24 h, 71% em 96 h, 84% em 168 h e 98% em 336 h. Os valores foram tratados como perda aparente de massa, considerando-se possíveis contribuições das etapas de recuperação e secagem do material.

Os resultados indicam uma etapa inicial de rápida perda de massa, favorecida pela elevada área superficial do vidro em pó, seguida pela desaceleração do processo. A dissolução preferencial das partículas menores, a redução da quantidade de sólido remanescente e a acumulação de espécies no meio podem ter contribuído para esse comportamento. A interpretação também deve considerar que o sistema permaneceu estático até 24 h e foi agitado periodicamente após esse tempo, o que promoveu a ressuspensão das partículas e a renovação da solução em contato com suas superfícies.

Entre 3 e 24 h, o pH permaneceu entre 9,6 e 9,7, apesar do aumento da perda aparente de massa. Após esse período, diminuiu para aproximadamente 8,7 em 96 h e atingiu 8,5 em 336 h. Essa diferença de comportamento ocorre porque o pH depende do equilíbrio ácido–base das espécies em solução e não representa diretamente a quantidade total de vidro dissolvido.

O ensaio complementar com 3 mg mL^{-1} apresentou comportamento qualitativamente semelhante, mas resultou em perda aparente de 84% em 336 h

(dados não apresentados). A menor perda relativa pode estar associada à maior razão sólido/líquido e à maior acumulação de espécies dissolvidas no meio. Entretanto, esse resultado não permite confirmar o estabelecimento da saturação. Em conjunto, os dados evidenciam a elevada suscetibilidade do vidro BIN à dissolução em água, sem modificações estruturais detectáveis por FTIR-ATR no sólido remanescente.

CONCLUSÕES

O vidro bioativo BIN apresentou elevada suscetibilidade à dissolução em água, com rápida perda aparente de massa e preservação da estrutura do sólido remanescente até 168 h. A razão sólido/líquido influenciou a extensão do processo, cuja avaliação pode ser complementada pela análise das espécies liberadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Finep pelo auxílio financeiro. Ao Comcap, UEM e GEOPT-UEM pelo suporte técnico-científico.

REFERÊNCIAS

EDGE, D.; ZHENG, K.; BOCCACCINI, A. R. Borate Bioactive Glasses (BBG): Bone Regeneration, Wound Healing Applications, and Future Directions. **ACS Applied Bio Materials**, v.5, p. 3608- 3622, 2022

LEPRY, W. C.; NAZHAT, S. N. The anomaly in bioactive sol–gel borate glasses. **Material Advances**, v.1, p. 1371-1381, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1039/d0ma00360c. Acesso em: 21 ago. 2026.

YIANNOPOULOS, Y.D.; CHRYSSIKOS, G.D.; KAMITSOS, E. I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 42, p.164- 172, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233618743_Structure_and_Properties_of_Alkaline_Earth_Borate_Glasses. Acesso em: 21 ago. 2026.

ZEITLER, T. R.; CORMACK, A.N. Interaction of water with bioactive glass surfaces, **Journal of Crystal Growth**, v. 294, p. 96–102, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.029. Acesso em: 23 ago. 2026.