

Biomateriais à base de $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ preparados com serragem e com glucose de milho: influência na porosidade e na cristalinidade

(Biomaterials based on $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ prepared with sawdust or corn glucose: effects on porosity and crystallinity)

S. D. de Campos¹, É. A. de Campos¹, C. B. da Silveira², R. A. Bini¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Toledo, Toledo, PR 85902-900

²Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, Florianópolis, SC 88040-900
sdc@unioeste.br

Resumo

Neste trabalho biomateriais à base de $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ foram obtidos pelo método clássico de fusão e os biovidros submetidos ao tratamento térmico a diferentes temperaturas. A porosidade das peças foi controlada pela adição de serragem e/ou glucose de milho. A porosidade e a cristalinidade das amostras sintetizadas foram acompanhadas com auxílio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e difração de raios X, respectivamente. Amostras tratadas termicamente a 800 °C mostraram uma reorganização estrutural e conseqüente aumento da dureza. Observou-se que em ambas as cerâmicas tanto a adição de serragem quanto de glucose de milho aumentou a porosidade das peças. Contudo, a estrutura mais organizada e poros mais homogêneos foram obtidos para a mistura vidro/glucose de milho.

Palavras-chave: biovidros, porosidade, cristalinidade.

Abstract

In this work, biomaterials constituted of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ were obtained by the classic method of melt and the bioglasses submitted to the thermal treatment at different temperatures, where the porosity of the pieces were controlled by the addition of sawdust and/or corn glucose. Samples submitted to temperatures above 800 °C became completely opaque, indicating a reorganization of the structure and consequent increase of the hardness of the material. The influence of the sawdust in the process of crystallization of the glass was observed. Scanning Electron Microscopy was used in both ceramics and results showed the increase of the porosity as so much the sawdust or corn glucose was added. However the most organized structure and more homogeneous pores were obtained for the glass/corn glucose mixture.

Keywords: Bioglass, porosity, crystallinity.

INTRODUÇÃO

Historicamente, pode-se considerar que os biomateriais são tão velhos quanto os homens e o registro histórico de sua primeira utilização se refere a materiais de sutura e datam de 4000 a.C.. Há registros que os egípcios usaram placas metálicas para reparos em lesões cranianas e membros artificiais. Estas práticas também já eram conhecidas desde a época do império romano até a idade média [1].

Um biomaterial, do ponto de vista formal, é definido como sendo uma substância ou combinação de duas ou mais substâncias, de natureza sintética ou natural, que pode ser utilizado por um período de tempo para melhorar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos ou órgãos [2].

Em geral, os biomateriais não devem ter uma resposta

do tecido hospedeiro e, para tanto, devem se assemelhar quimicamente ao mesmo. Essa característica estimula a ocorrência da biocompatibilidade, ou seja, não induz a respostas teciduais ou imunológicas adversas. Além disso, há o fato da biofuncionalidade só poder se manifestar caso a biocompatibilidade seja adequada. As características mais importantes associadas a um material que deverá substituir um tecido ósseo são a porosidade e a capacidade do material implantado de promover íons para o ambiente vizinho. Estas características são especialmente encontradas em um tipo especial de biomaterial: as biocerâmicas.

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) foi a primeira cerâmica a ser usada como substituinte ósseo, e sua utilização remonta a 1894 [3]. Esse tipo de material não possui atrativos para sua utilização já que o mesmo é rapidamente absorvido

pelo organismo e sua resistência mecânica é muito baixa. Em substituição ao gesso, foram utilizadas, em 1920 [3], cerâmicas de fosfato tricálcico para regenerar um defeito ósseo e para a formação do novo tecido. Com o passar do tempo surgiram diferentes materiais cerâmicos a base de fosfato de cálcio.

A porosidade, para materiais cerâmicos utilizados em implantes, surge como uma característica importante destes materiais. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas podem favorecer o crescimento do tecido através do material o que aumenta a resistência *in vivo* [4]. Outras propriedades relacionadas à biocompatibilidade destas cerâmicas consideram o tamanho e a forma das partículas [5-6], rugosidade de sua superfície [3] e solubilidade [7-8].

A grande biocompatibilidade e similaridade química com o tecido ósseo propiciaram a utilização das cerâmicas, a base de fosfato tricálcio, na substituição óssea, onde se destacam materiais cujo constituinte principal é a hidroxiapatita [3-11]. O uso clínico de cerâmicas é bastante difundido, porém limitado devido a sua lenta biodegradação [12].

Estudos demonstraram que a hidroxiapatita começa a ser reabsorvida gradualmente após 4 ou 5 anos de implante [13]. A reabsorção é uma característica desejada em alguns tipos de implantes, nos quais o processo de degradação é concomitante com a reposição do osso em formação. As aplicações da hidroxiapatita estendem-se desde a ortopedia para correções (bucal-maxilo-faciais), traumatismos requimedulares e coluna cervical; tumores músculo-esquelético, entre outras aplicações [13] e na odontologia nos casos de doenças peridontais, implantes dentários, preenchimento de cavidades císticas ou mesmo aumentos de rebordo ósseo alveolar, além de outras aplicações [11, 12].

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de biocerâmicas baseadas em sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, sintetizadas utilizando-se o método de fusão clássica e verificar a influência do uso da serragem e da glucose de milho no aumento da porosidade do material. Para tanto, fez-se a caracterização das biocerâmicas utilizando-se das técnicas de difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura equipada com microsonda de energia dispersiva.

EXPERIMENTAL

Reagentes

Os reagentes precursores utilizados na preparação das biocerâmicas foram carbonato de cálcio (Nuclear PA), carbonato de sódio (Nuclear PA), fosfato de amônio dibásico (Nuclear PA), sílica gel (Aldrich PA), glucose de milho comercial (Karo®) e serragem com granulometria de 230 mesh.

Preparação e fusão dos biovidros

Foram preparadas duas amostras de biovidros com

proporção Ca/P variada. As composições utilizadas encontram-se descritas na Tabela I, considerando a massa total da mistura para cada 10 g da amostra. Os reagentes em forma de pó foram misturados em almofariz de ágata por cerca de 60 min, no intuito de homogeneizar os mesmos, antes do processo de fusão. As amostras foram colocadas em cadinho de platina e levadas à fusão num forno EDG-1800. O programa de temperatura utilizado para a fusão das amostras foi de 20 °C/min até atingir 1180 °C, onde as amostras permaneceram 120 min.

Tabela I - Composição em massa das amostras de reagentes. [Table I - Composition (mass) of reagent samples.]

Reagentes	Amostra 1 (A1)(g)	Amostra 2 (A2) (g)
CaCO_3	1,50	2,50
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,10	0,50
Na_2CO_3	3,65	1,50
SiO_2	3,75	5,50

Tratamento térmico dos biovidros

As amostras A1 e A2 foram quebradas em nove partes de tamanhos aproximadamente iguais. Os pedaços obtidos das amostras A1 e A2 foram tratados termicamente em um forno EDG-1800, em temperatura distintas, conforme a Tabela II. As amostras permaneceram por 90 min na temperatura estipulada e o resfriamento procedeu-se de forma lenta, dentro do forno.

Tabela II - Temperaturas utilizadas no tratamento térmico das amostras A1 e A2.

[Table II - Heat-treatment temperatures of samples A1 and A2.]

Amostras	Temperatura (°C)	Amostras	Temperatura (°C)
1	100	6	600
2	200	7	700
3	300	8	800
4	400	9	900
5	500		

Introdução de poros

As amostras A1 e A2 foram trituradas, separadamente, num almofariz de ágata, resultando um pó branco. O pó obtido foi então misturado com serragem, ou glucose de milho antes da sinterização para formação da biocerâmica.

Uso da serragem: O pó de serragem foi lavado com água destilada e seco em estufa. Fez-se adição da serragem ao

biovidro em pó na proporção 0,5:1. A mistura resultante foi compactada, na forma de pastilha e sinterizada a 800 °C por um período de 60 min.

Uso da glucose de milho: Para 0,2 g do biovidro pulverizado adicionou-se uma gota de glucose de milho. A mistura foi modelada na forma de pastilha, e sinterizada a 800 °C por um período de 60 min.

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos mediante a utilização de radiação $K\alpha$ do cobre (1540,6 eV). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 120° em um difratômetro Shimadzu XD 3A.

Microscopia eletrônica de varredura

Para obtenção das micrografias e das análises químicas, as amostras foram colocadas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando-se de um metalizador modelo SEM COATING E5000. Utilizou-se de um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL-30 equipado com Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), de fabricação EDAX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras fundidas apresentaram elevada viscosidade, o que dificultou o escoamento das mesmas para o molde. A amostra A1 apresentou menor viscosidade, em relação à amostra A2, o que foi atribuído a uma maior concentração do óxido fundente (Na_2O) na composição final.

Os biovidros com suas respectivas composições finais, em mol% de óxidos, estão dispostos na Tabela III. Estes mostraram um aspecto vítreo com pequenas ilhas ao longo de sua estrutura, sendo estas ilhas atribuídas a um pequeno ordenamento estrutural e ao tamanho de partículas cristalinas que compõe o material.

As amostras permaneceram com a aparência vítrea até o tratamento térmico a 400 °C. A partir de 500 °C a aparência vítrea diminuiu e a opacidade das peças aumentou. Na temperatura de 800 °C, o material tornou-se totalmente opaco indicando a transformação total do biovidro em biocerâmica.

Tabela III - Porcentagem molar dos óxidos constituintes do biomaterial.

[Table III – Mol percentage of oxides present in the biomaterial.]

COMPOSIÇÃO	A1(%)	A2(%)
CaO	13,00	16,50
P ₂ O ₅	3,60	2,20
Na ₂ O	29,40	24,85
SiO ₂	54,00	56,45

Uma característica importante das biocerâmicas é que estes compostos apresentam uma estrutura ordenada. O aumento no grau de cristalinidade das amostras foi acompanhado por meio de difração de raios X. Para a amostra de biovidro, apenas um parâmetro de halo que caracteriza material amorfo, pode ser observado (Fig. 1a). Entretanto, quando o biovidro é submetido ao tratamento térmico, picos de difração começam a surgir nos difratogramas das amostras submetidas ao aquecimento a temperaturas acima de 400 °C, o que sugere um aumento na organização estrutural e conseqüente cristalização das amostras (Fig. 1b). As atribuições dos picos de difração nos difratogramas das amostras encontram-se na Tabela IV.

Pelos dados da Tabela IV, pode-se verificar a presença de fases cristalinas distintas, que foram atribuídas ao silicato de sódio hidratado, silicato de cálcio e sódio, hidrogênio fosfato de cálcio hidratado e hidroxiapatita, compostos primordiais

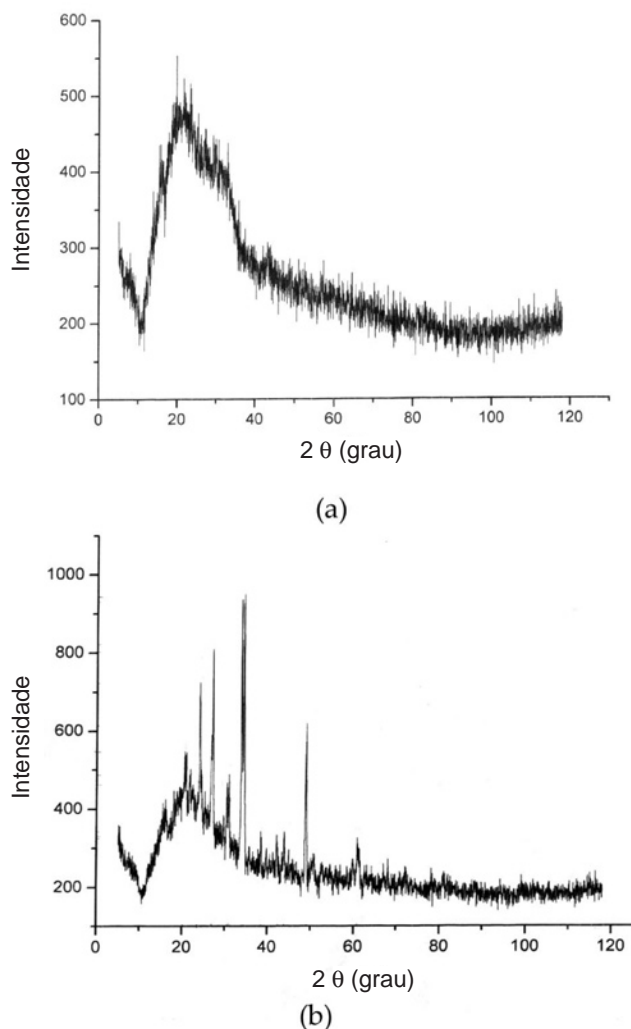


Figura 1: Difratogramas de raios X da amostra A2. (a) sem tratamento térmico; (b) tratada termicamente a 800 °C.

[Figure 1: X-Ray diffraction patterns of sample A2. (a) no heat treatment, (b) heat-treated at 800 °C].

Tabela IV - Parâmetros de DRX das amostras A1 e A2 atribuídos segundo JCPDS.
 [Table IV - XRD parameters of samples A1 and A2 according to JCPDS.]

Atribuição	2 θ	d (Å)	I/I ₀
A1 e A2	33,82	2,6572	98,60
	34,07	2,5600	100,00
	30,54	2,9232	34,00
	38,42	2,3332	18,00
	48,00	1,8931	55,80
Silicato de sódio hidratado	35,01	2,5610	100,00
	49,90	1,8260	50,00
Silicato de cálcio e sódio	48,10	1,8900	60,00
	33,41	2,6800	100,00
Hidroxiapatita	31,77	2,8140	100,00
	32,18	2,7230	55
	39,82	2,2620	20
Hidrogeno fosfato de cálcio hidratado	30,38	2,9400	30,00

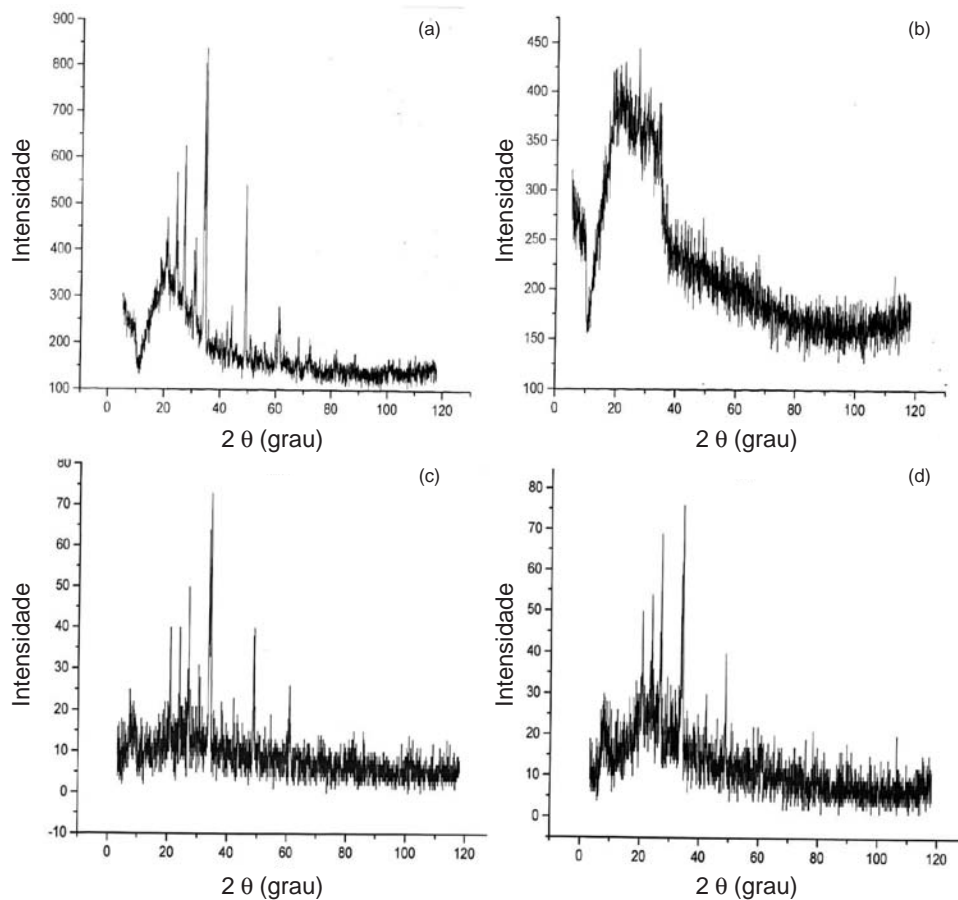


Figura 2: (a) difratogramas das amostras A2, (b) A2, (c) A1 sinterizada com glucose de milho e tratada termicamente a 800 °C e (d) A1 sinterizada com serragem e tratamento térmico a 800 °C.

[Figure 2: (a) X-Ray diffraction patterns of samples A2, (b) A2 (c) A1 with corn glucose heat-treated at 800 °C and (d) A1 with sawdust heat-treated at 800 °C.]

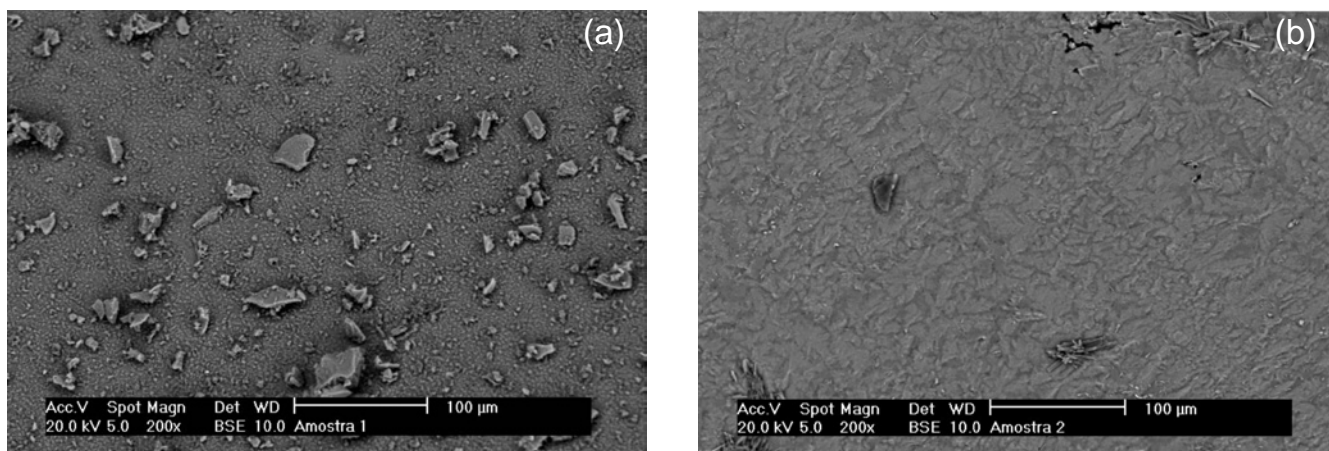


Figura 3: (a) Micrografias do biovidro da amostra A2 e (b) da amostra A2 tratada termicamente a 800 °C
 [Figure 3: (a) SEM micrographs of bioglass of sample A2 and (b) sample A2 heat-treated at 800 °C.]

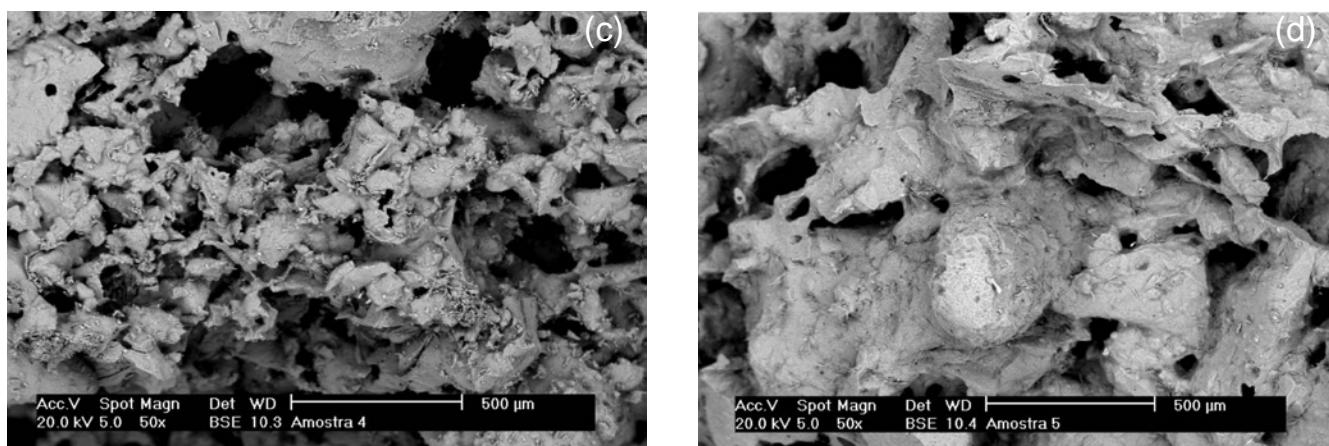


Figura 4: (a) Micrografias da amostra A2 preparada com serragem e tratamento térmico de 800 °C e (b) da amostra A2 preparada com glucose de milho e tratamento térmico de 800 °C.
 [Figure 4: (a) SEM micrographs of sample A2 prepared with sawdust and heat-treated at 800 °C and (b) Sample A2 with corn glucose heat-treated at 800 °C.]

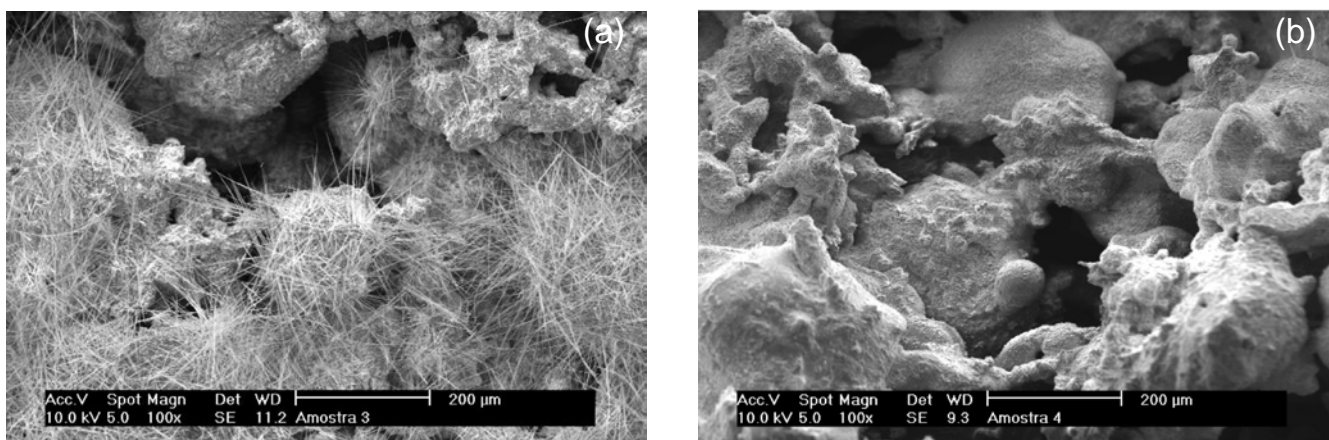


Figura 5: (a) Micrografias da amostra A1 preparada com serragem e tratamento térmico de 800 °C e (b) A1 preparada com glucose de milho e tratamento térmico de 800 °C.
 [Figure 5: (a) SEM micrographs of sample A1 with sawdust heat-treated at 800 °C and (b) sample A1 with corn glucose heat-treated at 800 °C.]

quando se trata de biocerâmicas. Outro fator importante na utilização de materiais bioativos é a presença de poros nos mesmos. Com a finalidade de se aumentar a porosidade da biocerâmica, adicionou-se serragem e glucose de milho às amostras sintetizadas. Apesar do aumento da porosidade diminuir a resistência mecânica do material isoladamente, a existência de poros com dimensões adequadas favorecem o crescimento do tecido através do material, o que aumenta a resistência *in vivo* [4]. Pode-se observar que, em ambas as cerâmicas, a adição tanto de serragem quanto de glucose de milho contribuiu para um aumento da porosidade das peças. Entretanto, as análises de difração de raios X (Fig. 2) revelaram que para a amostra A2, na qual serragem foi utilizada para obtenção dos poros, ocorreu diminuição de cristalinidade da amostra, o mesmo não acontecendo para a amostra A1 (Fig. 2) indicando a influência da composição do material na cristalinidade das amostras de biocerâmicas.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície das biocerâmicas. As micrografias das amostras A1 e A2 encontram-se apresentadas na Fig. 3. Na micrografia da Fig. 3a, observa-se que a superfície do biovidro apresenta-se com incrustações irregulares. Entretanto, quando a mesma amostra é tratada termicamente a 800 °C, uma maior homogeneidade é conseguida e pode-se observar duas fases distintas compondo esta superfície (Fig. 3b).

Nas micrografias das Figs. 4 e 5 nota-se que em ambas as cerâmicas a adição tanto de serragem quanto de glucose de milho contribuiu para um aumento da porosidade das peças. Entretanto, conforme a micrografia mostrada na Fig. 4 verifica-se um maior aglomerado superficial para a amostra A1, com poros irregularmente definidos, o que sugere uma quebra na cristalinidade da amostra pela presença da serragem. Nota-se, ainda, a formação de um sistema fibroso recobrando a superfície (Fig. 5a). Já para amostra onde a glucose de milho foi utilizada para formação dos poros, nota-se uma superfície estruturalmente melhor definida com poros mais homogêneos (Figs. 4b e 5b).

CONCLUSÕES

Observou-se que, em ambas as cerâmicas, tanto a adição de serragem, quanto de glucose de milho contribuiu para um aumento da porosidade das peças. A estrutura mais organizada e distribuição mais homogênea de poros foram obtidas para a mistura biovidro/glucose de milho, enquanto que as biocerâmicas obtidas com o uso de serragem apresentaram menor cristalinidade.

AGRADECIMENTOS

R. A. Bini agradece ao CNPq pelo apoio financeiro. (PIBIC/CNPq/UNIOESTE).

REFERÊNCIAS

- [1] F. Silver, C. Doillon, Biocompatibility, Interactions and Implantable Materials **1**, New York, VCR (1989).
- [2] J. Park, Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, New York (1984).
- [3] L. L. Hench, Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. **74** (1991) 1487.
- [4] F. Fernandes, M. C. M. Laranjeira, Quím. Nov. **23** (2000) 441.
- [5] P. Frayssinet, Biomaterials **5** (1984) 169.
- [6] T. A. P. C. Klein, A. A. D. Riesen, K. Groot, Biomaterials **5** (1984) 157.
- [7] E. J. Evans, Biomaterials **12** (1991) 574.
- [8] H. Ohgushi, J. Bio. Mater. Res. **24** (1990) 1563.
- [9] T. Levit, J. Biomed. Res. **3** (1969) 683.
- [10] J. W. Smith, Nature **219** (1968) 157.
- [11] A. Osaka, J. Mater. Sci. (1976) 2027.
- [12] J. J. Videau, V. Dupuis, Eur. J. State Inorg. Chem. **28**, 1 (1991) 303.
- [13] H. AOKI, Science and medical applications of hydroxiapatite, Japanese Association of Apatite Science, Tokyo (1991).