

## Biovidros

Sinterização de biovidros na forma de partículas e do tipo espuma

**Elias da Costa**

*Centro Interdisciplinar de Pesquisa e  
Pós-Graduação – CIPP-UEPG*

**Lexandra Novaki**

*Departamento de Química – DEQUIM-UEPG*

**Hui I Tsai**

*Centro Interdisciplinar de Pesquisa e  
Pós-Graduação – CIPP-UEPG*

**Lara Tschopoko Pedroso Pereira**

*Depto. de Engenharia de Alimentos, DEA-UEPG*

**André Vitor Chaves de Andrade**

*Depto. de Física – DEFIS-UEPG*

**Carlos de Oliveira Paiva Santos**

*Instituto de Química de Araraquara  
UNESP, Físico-Química*

**Christiane Philippini Ferreira Borges**

*Depto. de Química – DEQUIM-UEPG*

**Mariza Boscacci Marques**

*Depto. de Química – DEQUIM-UEPG*

**Ariádne Cristiane Cabral da Cruz**

*Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação – CIPP-UEPG*

**Fábio André dos Santos**

*Centro Interdisciplinar de Pesquisa e  
Pós-Graduação – CIPP-UEPG*

**José Caetano Zurita da Silva**

*Departamento de Química – DEQUIM-UEPG  
[jzurita@uepg.br](mailto:jzurita@uepg.br)*

**Ilustrações cedidas pelos autores**

---

## Resumo

Vitrocerâmicas do sistema  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{SiO}_2$  têm bom desempenho e biocompatibilidade como material de implantes. Preparou-se um biovidro com composição 12%  $\text{Na}_2\text{O}$  - 28%  $\text{CaO}$  - 10%  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 50%  $\text{SiO}_2$  a partir de óxidos puros via fusão, obtendo-se material não-cristalino com características físicas e químicas adequadas. Amostras de biovidro foram preparadas na forma

de vidro-espuma ("Foam-Glass") combinando a matriz vítrea com o aditivo de  $B_4C$ . Essas amostras sinterizadas no intervalo de temperaturas de 600 e 840°C apresentaram baixa densidade e indicaram evolução na fase cristalina com presença de  $SiO_2$ ,  $Ca_2P_2O_7$ ,  $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ ,  $CaSiO_3$  e uma quantidade de material não cristalino. Ensaios "in-vitro em meio de SBF foram realizados com blocos de biovidro puro e levados a estufa a 37°C. Posteriormente ao ensaio, observou-se por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pequenos cristais na superfície dos blocos e dos pós, indicando homogeneidade na superfície da amostra. A análise de MEV do "Foam-Glass" em SBF também apresentou camada de cristais na sua superfície indicando que o material tem característica de bioatividade.

## Introdução

Dentre os diversos biomateriais desenvolvidos, atualmente, existem os biovidros sintetizados para ter comportamento fisiológico específico como material constituinte de aparelhos protéticos ou como material de preenchimento para reparação de defeitos ósseos.

Diversas composições de biovidros foram preparadas por Hench e colaboradores<sup>(1,2)</sup> à base de  $SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5$ , em diferentes composições, e são conhecidas por serem particulados altamente bioativos, e têm sido usados em clínicas como preenchedor ósseo de cavidades e como substituto de massa óssea perdida em determinados traumas. Esses biovidros são indutores de formação de trabéculas, no osso em algumas regiões, num período de 2 a 7 dias, e de partes de osso que são formados num maior período de tempo<sup>(3)</sup>. Entretanto, análises qualitativa e quantitativa de ensaios in-vivo na geração de ossos são importantes para se estabelecer a propriedade aloplástica do material de implante<sup>(4)</sup>. Os biovidros à base de 45%  $SiO_2 - 24,5\% Na_2O - 24,5\% CaO - 6\% P_2O_5$  apresentam bioatividade quando inseridos em meio aquoso, nos ensaios in-vitro em fluido de corpo simulado. Esses biovidros perdem íons sódio para o meio e formam um filme superficial rico em  $SiO_2$ , o que provoca a formação de uma camada de gel de fosfato de cálcio, inicialmente amorfo e que gradualmente evolui para uma camada policristalina de aglomerados de apatita, os quais podem ser incorporados a compostos orgânicos, por exemplo, no colágeno. Essa camada formada é importante para que o processo de dissolução do vidro se estabilize, e possibilite que processos físico-químicos ocorram e formem ligações químicas entre a superfície vítrea e o tecido ósseo recém-formado na região de intervenção cirúrgica<sup>(5)</sup>. O fenômeno de osteogênese direcionada por partículas de biovidros ativos com uma larga distribuição granulométrica tem sido explicado por Scheppers et al<sup>(6)</sup>. A troca iônica interfacial entre as partículas de biovidros e os fluidos dos tecidos vizinhos resultam na formação de uma sílica gel, a qual é coberta rapidamente por uma camada rica em cálcio-fósforo<sup>(7)</sup>.

Recentemente, a cadeia de silicatos minerais como wollastonita ( $CaSiO_3$ )<sup>(8)</sup>, e diopsida ( $CaMgSi_2O_6$ )<sup>(9)</sup>, têm sido preparados sinteticamente para uso como materiais cerâmicos bioativos. Inicialmente, a superfície cerâmica reage com o fluido fisiológico das vizinhanças, portanto, a natureza do sólido formado na superfície é determinada pela química da cerâmica e os constituintes do fluido de corpo simulado<sup>(10)</sup>. Um novo processo de preparação in-situ de cerâmicas bioativas porosas com porosidade interconectada em cerâmicas densas foi desenvolvido usando uma solidificação lenta da composição eutética do sistema  $CaSiO_3-Ca_3(PO_4)_2$  que são as chamadas cerâmicas bioeutéticas, e possuem a habilidade de reestruturar sua morfologia quando imersos em meio de fluido de corpo simulado<sup>(11)</sup>. O trabalho em estudo tem aplicação na área de implantes dentais, onde biovidros e cerâmicas do sistema  $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$  apresentam uma boa bioatividade e uma biocompatibilidade para uso como material de preenchimento ósseo. O objetivo foi a preparação de um

biovidro do tipo vidro-espuma, com a característica de osteocondução no interior dos poros do biovidro possibilitando, portanto, um crescimento ósseo e levando a uma melhor fixação do material na matriz óssea.

## **Materiais e Métodos**

### ***Preparação do pó do biovidro e moagem***

Preparou-se uma mistura de pó, com composição 12% Na<sub>2</sub>O, 28% CaO, 10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 50% SiO<sub>2</sub> em peso, partiu-se de reagentes puros e anidros: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>. Colocou-se o pó dentro de um cadinho de platina e levou-se para fusão em um forno elétrico a 1450°C por um período de 4 horas. Retirou-se rapidamente o fundido do forno e colocou-se dentro de um recipiente contendo água destilada, assim formaram-se grânulos de vidro não cristalino. Em seguida os grânulos foram triturados em um jarro de polietileno contendo cilindros de zircônia durante 6 horas.

### ***Caracterização dos pós puros e sinterizados***

Os pós de biovidros foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), picnômetro de hélio, análise termogravimétrica (TG/DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX).

### ***Preparação do vidro-espuma (Foam-Glass)***

A matriz vítrea foi misturada com diferentes percentagens de aditivo de B<sub>4</sub>C, em moinhos de bolas de zircônia por 6 horas, e em seguida o material foi peneirado e caracterizado física e quimicamente.

### ***Compactação e sinterização***

A sinterização de amostras de biovidro (BV) puro e biovidro + carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) foi realizada em forno elétrico, no intervalo de 600°C a 840°C por 2 horas para cada amostra.

### ***Preparação de Solução de Fluido de Corpo Simulado (SBF)***

A preparação de solução fisiológica bioativa foi realizada contendo os seguintes componentes: 0,2 g KCl, 8,0 g NaCl, 0,2 g CaCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O, 0,05 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1,0 g NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 g MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e 1,0 g de glicose para 1000 mL de água.

### ***Ensaio in-vitro em meio de SBF***

Os blocos ou pós sinterizados foram limpos e desengordurados em ultra-som e lavados com água deionizada, secos em estufa a 120°C, e tratados em autoclave. Os experimentos foram realizados em tubos de polipropileno de 15 mL cuidadosamente limpos, com tampa de rosca contendo 10 mL de solução e mantidos a uma temperatura constante de 37 °C em estufa elétrica. A superfície das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura após os períodos de 3 e 10 semanas de imersão no SBF.

## **Resultados e Discussão**

A caracterização química por fluorescência de raios X mostra a composição de: 26,1%CaO, 55,5% SiO<sub>2</sub>, 13,1%Na<sub>2</sub>O, 10,1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando que as partículas de biovidro em estudo estão situadas na faixa de bioatividade, segundo o diagrama de fases<sup>(5)</sup>.

Inicialmente o biovidro puro foi caracterizado por uma análise termogravimétrica (TG/DTA) e pode-se observar que temperatura de transição vítrea assim como as temperaturas de nucleação e de cristalização apresentam-se na faixa de 680-800°C, a partir destes dados pode-se arbitrar uma temperatura para a sinterização dos biovidros tipo espuma em 750°C. Porém, em análises realizadas em biovidros com outros tipos de aditivos verifica-se outras temperaturas de nucleação e de cristalização. Portanto, a temperatura de sinterização para a obtenção do biovidro tipo espuma depende da natureza do aditivo a ser misturado.

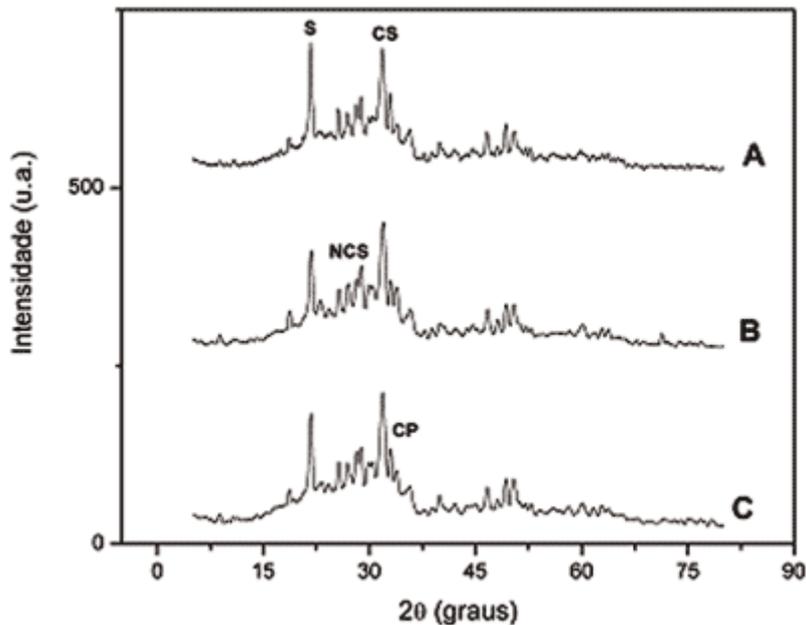


Figura 1 - Difratograma de raios X de amostras de biovidro (BV) do tipo espuma, sinterizadas a 750°C: **A** - BV + 7% de B<sub>4</sub>C; **B** - BV + 5% de B<sub>4</sub>C; **C** - BV + 3% de B<sub>4</sub>C.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por DRX, os resultados obtidos são apresentados na **Figura 1**. A análise de DRX (SHIMADZU-XRD-6000) indica pouca evolução de fases cristalinas, ou seja apresenta uma extensa faixa de material não-cristalino, isto é devido ao curto período de sinterização. Os picos mostram fases cristalinas bem distintas e nítidas de sílica em sua forma de Cristobalita (SiO<sub>2</sub>), fosfato de cálcio (Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), silicato de cálcio (CaSiO<sub>3</sub>) e devitrita (Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>). O difratograma mostra também picos de boro em sua fase única, indicando que nem todo boro reagiu com a massa do biovidro, porém a intensidade desse pico aumenta em amostras com maior teor de B<sub>4</sub>C.

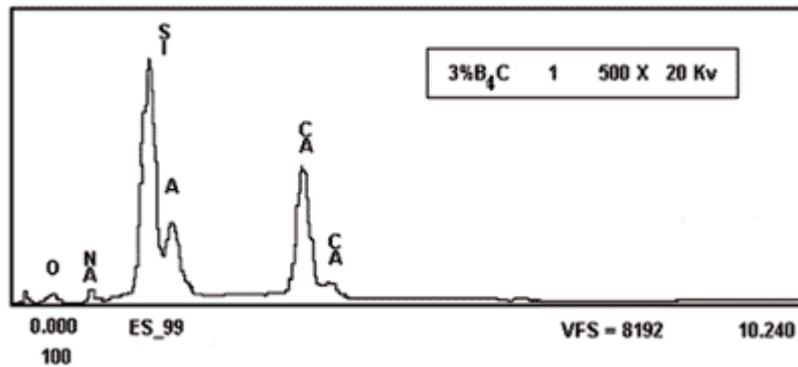


Figura 2 – EDX obtido de uma amostra de biovidro + 3 % de  $B_4C$ .

A composição elementar dos biovidros sinterizados foi analisada através de MEV-EDX como pode ser observado na **Figura 2**. Verifica-se que o biovidro não apresenta impurezas, sendo visualizados somente os elementos formadores da composição do material em estudo. Nesta mesma análise o elemento Boro não pode ser identificado, pois o aparelho utilizado não possui detector específico para esse elemento.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram as microestruturas porosas das amostras. Esses poros podem ser observados nas **figuras 3, 4 e 5**, e são interconectados e de vários tamanhos. Esse fato não descarta a hipótese destes biovidros possuírem poros fechados em sua estrutura. O mecanismo de formação de poros na estrutura do biovidro pode ser explicado pela evolução de gases, os quais levam à formação de bolhas deixando o material poroso. Como encontrado na literatura, algumas soluções aquosas de carbonatos de metais polivalentes são utilizados para a produção destes materiais porosos devido à sua fácil descarbonização<sup>(4)</sup>, esse é um dos motivos do estudo do aditivo carbeto de boro no biovidro. Outro mecanismo que pode também ser responsável pela diminuição da densidade do biovidro, é a entrada do elemento boro nas redes cristalinas de silicatos e fosfatos fazendo com que essas estruturas se deformem ocasionando aumento do volume no material.

Outra característica que pode ser analisada nas micrografias destas amostras é a alta densificação observada nas regiões em volta dos poros que, provavelmente, são devidas a regiões onde houve uma maior reação química com o boro, e o gás que se difundiu provocou um maior empacotamento da matriz vítrea e ao mesmo tempo expandindo com a formação de microporos.

Ensaio in-vitro de amostras sinterizadas indicam que o biovidro puro e biovidro contendo carbeto de boro apresentam uma camada superficial pouco cristalina, na forma de fosfato de cálcio, a qual com o passar do tempo (envelhecimento) se tornam cristalinas. Análise por MEV-EDX da película indica a presença de cálcio e fósforo na superfície e verifica-se que está fortemente aderido em sua superfície.

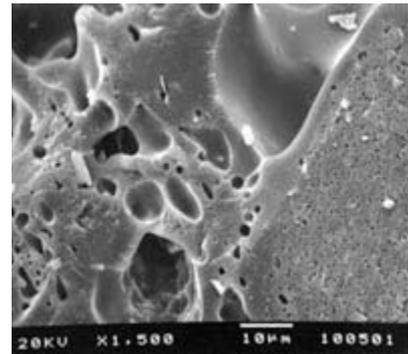


Figura 3 - MEV de uma amostra de Biovidro + 3 % de  $B_4C$ .

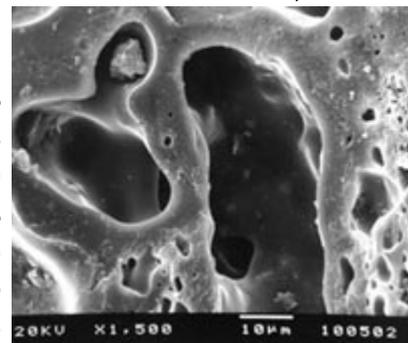


Figura 4 - MEV de uma amostra de Biovidro + 5 % de  $B_4C$ .

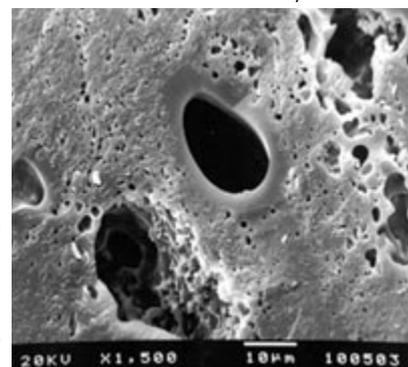


Figura 5 - MEV de uma amostra de Biovidro + 7 % de  $B_4C$ .

Os biovidros produzidos foram também caracterizados quanto à sua densidade aparente usando picnômetro de hélio, considerando-se somente o volume do sólido e dos poros abertos, desconsiderando o volume relativo aos poros fechados. Os dados obtidos estão relacionados na tabela a seguir, **Tabela 1**:

**Tabela 1 - Valores de densidade aparente das amostras de biovidro obtidas em picnômetro de hélio.**

Amostra	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
Biovidro+ 7% carbeto de boro	1,43
Biovidro+ 5% carbeto de boro	1,38
Biovidro +3% carbeto de boro	1,26
Biovidro puro	3,16

Os dados da **Tabela 1** são muito significativos, pois os valores de densidade média obtidos variam em função da percentagem de carbeto de boro, indicando uma menor densidade para amostra com 3% de carbeto de boro.

## Conclusão

Após a análise dos resultados obtidos, conclui-se que o biovidro produzido do tipo espuma apresentou pouca evolução de fases e pode-se constatar que a mistura de aditivos ao biovidro provoca a formação de poros de tamanhos variados e interconectados. Portanto, o objetivo de se obter um biovidro tipo espuma foi alcançado obtendo estrutura microporosa pouco densa. Ensaio in-vitro das amostras mostram que ocorre formação de uma película à base de fosfato de cálcio na sua superfície indicando que o material é bioativo.

## Agradecimentos

Ao CNPq-PIBIC, Fundação Araucária e IQAr-UNESP.

**Palavras-chave:** Biovidros, vidro-espuma, bioatividade

## Referências Bibliográficas

1. LIN, F.H., HON, M.H., High Strength Bioglass Ceramic Containing  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , J. Austr. Ceram. Soc. 25 1 41-49 (1989).
2. MCMILLAN, P.W. Glass Ceramics, Academic Press Inc, 1979.
3. STANFORD, J.W.; Bone-inducing materials: Their place in dentistry, Int. Dent. J., 37 162-168 (1987).
4. HÖLAND, W.; Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions, J. of Non-Crystalline Solids, 219 192 - 197 (1997).
5. STRNAD, Z., Role of the glass phase in bioactive glass-ceramics, Biomaterials, 5 317 - 321 (1992).

6. SCHEPERS, E.; De CLERCQ, M.; DUCHEYNE, P.; Bioactive glass particulate material as a filler for bone lesions, *J.Oral Rehabil.*, 18 439 - 452 (1991).
  7. SCHEPERS, E.J.G.; DUCHEYNE, P.; BARBIER, L.; Bioactive glass particles of narrow size range: A new material for the repair of bone defects, *Implant Dentistry*, 3 151 - 156 (1993).
  8. De AZA, P.N.;GUITIAN, F.; De AZA, S.; Bioactivity of wollastonite ceramics: in vitro evaluation, *Scripta Materialia*, 8 1001 - 1005 (1994).
  9. MIAKE, Y.; YANAGISAWA, T.; YAGIMA, Y.; NOMA, H.; YASUI, N.; NONANI, T.; High resolution and analytical electron microscopy studies of new crystals induced by a bioactive ceramic(diopside), *J. of Dental research*, 11, 1756 – 1763 (1995).
  10. OHTSUKI, C.; AOKI, Y.; KOKUBO, T.; BANDO, Y.; NEO. M.; YAMAMURO, T.; NAKAMURA, T.; Characterization of apatite layer formed on bioactive glass-ceramic A-W, *Bioceramics*, 5 87 – 94 (1992).
- De AZA, P.N.; LUKLINSKA, Z.B.; ANSEAU, M.R.; HECTOR, M.; GUITIÁN, F.; De AZA, S.; Reactivity of a wollastonite-tricalcium phosphate bioeutetic ceramic in human parotid saliva, *Biomaterials*, 21, 1735 – 1741 (2000).
-