DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ÓTIMA PARA CONFORMAÇÃO DE BIOVIDROS DO SISTEMA SIO_2-NA_2O-CAO-P_2O_5

Nícolas Lara, Universidade de São Paulo

nicolaslara@usp.br

RESUMO

Este trabalho mostra a seleção da composição química de um biovidro do sistema SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O5 para que sua conformação seja a mais econômica possível. Foram formuladas dez composições na faixa onde o vidro possui índice de bioatividade maior que 8 e traçadas as curvas da viscosidade em função da temperatura usando a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Analisando o feixe de curvas, foi possível observar que o vidro de composição $43SiO_2$-30CaO-$21Na_2O$-$6P_2O_5$ possui viscosidade mais baixa em toda a faixa de temperatura de trabalho, necessitando de menor aquecimento para ser moldado e consequentemente consumindo menos energia nos fornos.

Palavras-chave: vidros bioativos; Vogel-Fulcher-Tammann; conformação vítrea; biomateriais.

INTRODUÇÃO

Vidros e vitrocerâmicas bioativas vêm sendo desenvolvidas para solucionar uma ampla gama de problemas médicos, incluindo reparos ósseos, terapia de câncer, reparo de tecidos moles e restaurações dentárias (KAUR, 2017).

ISBN: 978-65-89908-00-5

Para ser moldado na forma de um produto, um material vítreo precisa ter sua viscosidade abaixada através do aquecimento. A viscosidade a uma dada temperatura depende da composição química do material, por isso é interessante determinar qual composição atinge uma viscosidade mais baixa a uma menor temperatura, para que o consumo de energia dos fornos seja o menor possível (VARSHNEYA e MAURO, 2019).

Biovidros

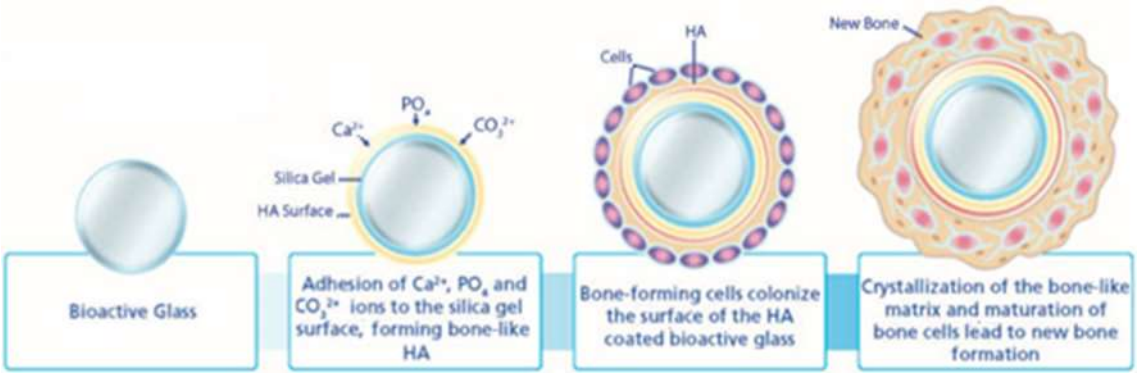
No início dos anos 70, a hidroxiapatita, uma cerâmica natural e principal constituinte mineral dos ossos, era o único material sintético considerado inteiramente compatível com o corpo. Na busca por maior biocompatibilidade, o professor Larry L. Hench desenvolveu um vidro que pode ser misturado com outros ingredientes, como cálcio, para unir ossos fraturados (KRISHNAN e LAKSHMI, 2013).

Este novo material vítreo, ao se dissolver em ambiente fisiológico normal, ativa genes que controlam a osteogênese, produzindo osso com qualidade igual ao natural (XYNOS et al., 2000).

A superfície de um implante de biovidro, quando submetido a uma solução aquosa (fluidos corporais), se converte em uma camada de sílica em gel rica em CaO e P_2O_5 que se mineraliza em hidroxicarbonato em questão de horas (Fig. 1). Esta camada de gel se assemelha tanto com a matriz de hidroxiapatita que os osteoblastos se diferenciam formando uma camada óssea. (ANDERSSON et al., 1990; WALLACE et al. 1999).

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 1 – Formação do tecido ósseo na superfície de um biovidro



Fonte: adaptado de Velez (2016)

O biovidro original, chamado Bioglass 45S5, tem a seguinte composição em peso: 45% SiO_2, 24,5% CaO, 24,5% Na_2O e 6% P_2O_5. Ele é composto de minerais que ocorrem naturalmente no corpo e as proporções moleculares dos óxidos de cálcio e de fósforo são semelhantes aos dos ossos (XYNOS et al., 2000).

Bioatividade

O professor Hench usou o termo "bioatividade" para descrever a osteogênese criada pelo seu vidro (HENCH e WEST, 1996). O conceito foi então estendido para outros materiais, sendo definidos como aqueles que provocam uma resposta biológica específica na interface com o corpo, resultando na formação de uma ligação com o tecido (RATNER et al., 1996).

O Índice de bioatividade (I_B) é medido pelo tempo ($t_{0,5bb}$) em que mais da metade da interface leva para se ligar:

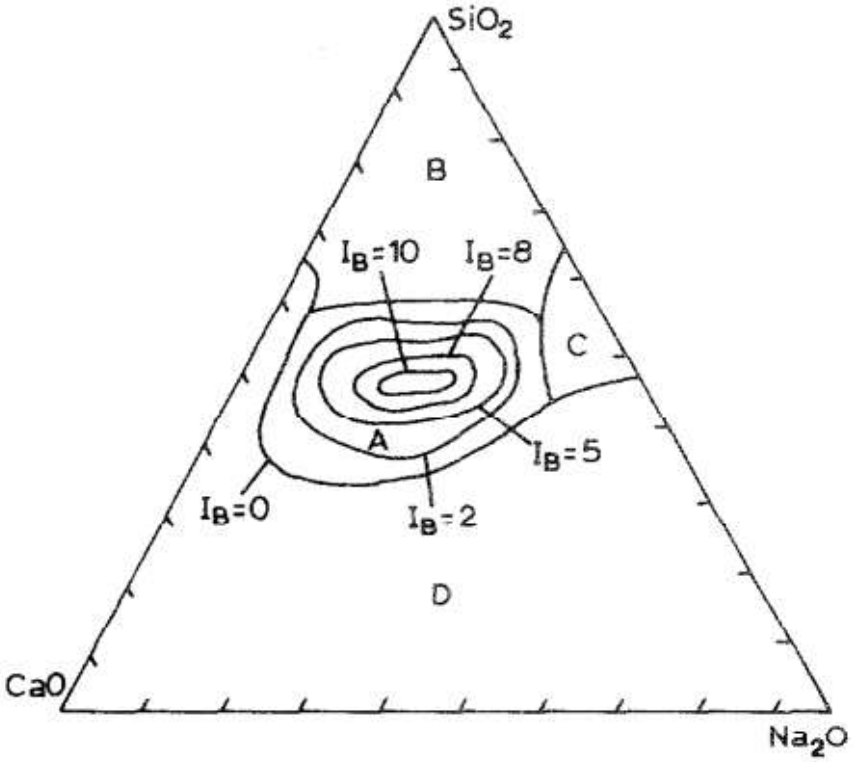
ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}} \quad (1)$$

qualquer material com valor de I_B maior que 8, como o Bioglass 45S5, se ligará aos tecidos moles e duros. Materiais como a hidroxiapatita sintética, com valor de I_B menor que 8 e maior que 0, irão ligar-se apenas ao tecido duro (HENCH, 1990).

Para biovidros, o IB varia em função da composição, permitindo seu uso em diversas aplicações diferentes. A Figura 2 mostra como esse índice varia com o teor dos componentes:

Figura 2 – Índice de bioatividade em função da composição para um biovidro com 6%p de P_2O_5



Fonte: Hench (1990)

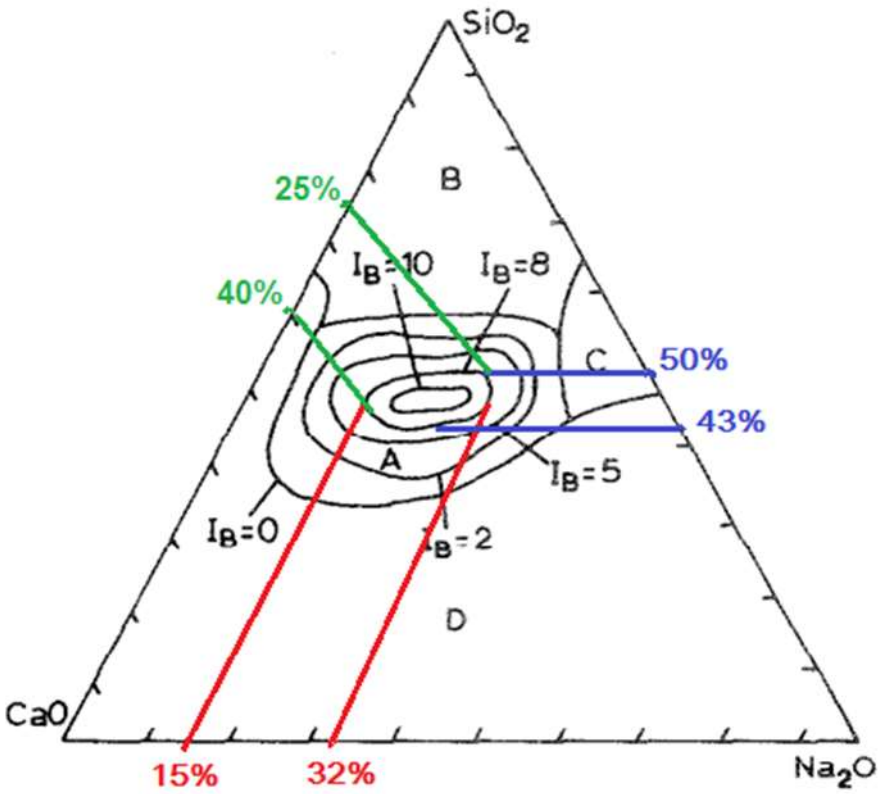
ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

Na Figura 2, a região A é bioativa; na região B não há ligação porque a reação é muito lenta; na região C a ligação não ocorre porque a reação é rápida demais; e na região D pode ocorrer bioatividade, mas a composição não favorece a formação de vidros (RAWLINGS, 1992).

METODOLOGIA

Foi fixado o teor de P_2O_5 em 6%p, pois é o que já possui dados acessíveis na literatura. Foram selecionados os intervalos de composição onde o índice de bioatividade (I_B) é no mínimo 8, como mostra a Figura 3:

Figura 3 – Determinação dos intervalos de composição onde IB ≥ 8



Fonte: adaptado de Hench (1990)

ISBN: 978-65-89908-00-5

Os intervalos de composição determinados pela Figura 3 são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Composições onde IB ≥ 8.

Componente	Composição (%p)
SiO_2	43 – 50
CaO	25 – 40
Na_2O	15 – 32
P_2O_5	6

Fonte: elaborada com base em Hench (1990)

Foram elaboradas dez composições com teores nos intervalos determinados, além do bioglass 45S5 original e traçadas suas curvas de viscosidade em função da temperatura, usando a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (VOGEL, 1921):

$$log\ \eta(T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2)$$

onde A, B e T_0 são constantes dependentes da composição química do material.

De posse das curvas de cada vidro, foi determinada a composição do vidro que requer menos energia para ser amolecido e, portanto, o mais vantajoso para fabricação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais formulados são mostrados na Tabela 2 e os coeficientes A, B e T_0 da equação VFT foram determinados com auxílio da planilha de cálculo de viscosidade elaborada por Fluegel (2007):

ISBN: 978-65-89908-00-5

Tabela 2 – Composições e coeficientes da equação VFT para biovidros que possuem $I_B \geq 8$ e 6%p de P_2O_5

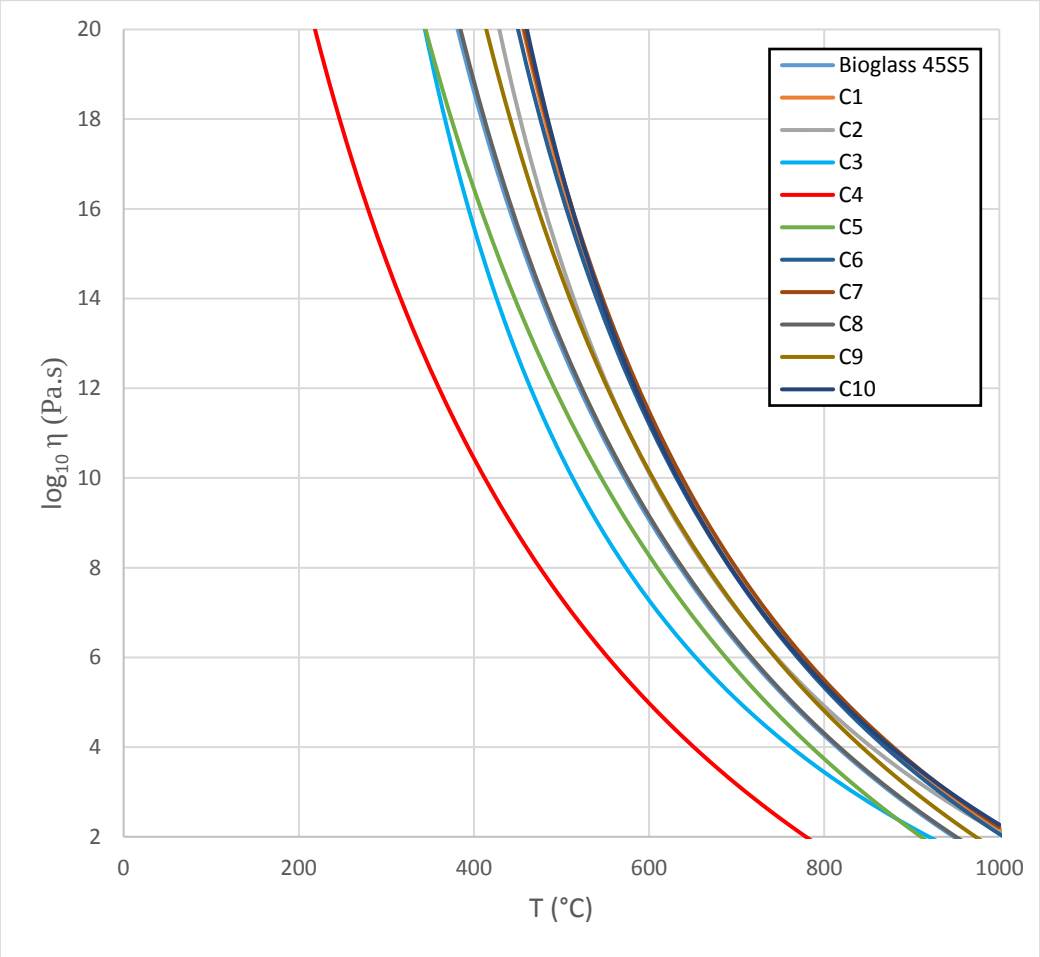
Denominação	**Composição**				**Coeficientes da equação VFT**		
	SiO_2	**CaO**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**A**	**B**	**T_0**
Bioglass 45S5	45	24,5	24,5	6	-10,329	11764,4	-6,3831
C1	45	34	15	6	-8,5282	9300,73	130,284
C2	50	25	19	6	-7,4158	8314,04	125,752
C3	50	29	15	6	-6,9382	7699,02	178,257
C4	43	30	21	6	-11,171	12785	-11,6
C5	43	25	26	6	-12,101	14229,7	-78,408
C6	43	36	15	6	-9,3798	10301,5	99,6633
C7	45	32	17	6	-9,0385	9965,46	94,3998
C8	45	25	24	6	-10,279	11686,2	-1,2283
C9	43	32	19	6	-10,639	12022	21,7679
C10	47	32	15	6	-7,81	8529,32	153,926

Fonte: elaborada com base em Krishnam e Lakshmi (2013) e Hench (1990)

De posse dos coeficientes, foram plotadas as curvas de viscosidade em função da temperatura:

ISBN: 978-65-89908-00-5

Figura 4 – Viscosidade em função da temperatura



Fonte: elaborada com base em Fluegel (2007)

A Figura 4 mostra que o vidro de composição C4 ($43SiO_2$-$30CaO$-$21Na_2O$-$6P_2O_5$) é o que possui menor viscosidade ao longo de toda a faixa de trabalho, necessitando de menor energia para ser amolecido e moldado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A composição determinada é diferente dos biovidros comerciais, possuindo menor viscosidade, o que facilita sua moldagem e diminui o consumo de energia dos fornos. Os resultados obtidos abrem um leque de pesquisa sobre a composição $43SiO_2$-$30CaO$-$21Na_2O$-$6P_2O_5$. Naturalmente, deve-se comparar a curva de viscosidade obtida pela a equação VFT com medições experimentais. Testes de citotoxicidade in vitro, estudos de biocompatibilidade entre tantas outras propriedades devem ser avaliadas, como a tenacidade, estabilidade química e usinabilidade, para que o material finalmente possa entrar no mercado biomédico.

REFERÊNCIAS

ANDERSSON, Ö. H.; KARLSSON, K. H.; KANGASNIEMI, K. **Calcium phosphate formation at the surface of bioactive glass in vivo**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 119, n. 3, p. 290-296, maio 1990. http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(90)90301-2.

CONSTANTIAN, M. B. **Use of Auricular Cartilage in Orbital Floor Reconstruction.** Plastic and Reconstructive Surgery, v. 69, n. 6, p. 951-955, jun. 1982. Ovid Technologies (Wolters Kluwer Health). http://dx.doi.org/10.1097/00006534-198206000-00006.

ELLIS, E.; TAN, Y. **Assessment of internal orbital reconstructions for pure blowout fractures: cranial bone grafts versus titanium mesh**. Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, v. 61, n. 4, p. 442-453, abr. 2003. http://dx.doi.org/10.1053/joms.2003.50085.

FLUEGEL, A. **Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach.** Glass Technology, v. 48, n. 1, p. 13-30, mar. 2007.

HENCH, L. L. **The compositional dependence of bioactive glasses and glass-ceramics**. Paper presented at 7th CIMTEC World Ceramic Congress, Montecatini Terme, Italy, 1990.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Biological Applications of Bioactive Glasses**, Life Chemistry Reports, Vol. 13, 1996, pp. 187-241.

KAUR, G. **Bioactive Glasses**. Springer International Publishing. 2017. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-45716-1.

KLEIN, M.; GLATZER, C. **Individual CAD/CAM Fabricated Glass-Bioceramic Implants in Reconstructive Surgery of the Bony Orbital Floor**. Plastic and Reconstructive Surgery, v. 117, n. 2, p. 565-570, fev. 2006. Ovid Technologies. http://dx.doi.org/10.1097/01.prs.0000200770.83864.bc.

KRISHNAN, V.; LAKSHMI, T. **Bioglass: a novel biocompatible innovation**. Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research, v. 4, n. 2, p. 78-79, 2013. http://dx.doi.org/10.4103/2231-4040.111523.

MEYER, D.; WLADIS, E. **Orbital Fracture**. Disponível em: https://www.eyefacialplasticsurgery.com/orbital-fracture-blow-out-medial-wall-fracture-trauma.html. Acesso em: 20 nov. 2020.

RATNER, B. D.; Hoffman A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMMONS, J. E. **An Introduction to Materials in Medicine**. Biomaterials Science; 1996. p. 484.

RAWLINGS, R. D. **Bioactive glasses and glass-ceramics**. Clinical Materials, v. 14, n. 2, p. 155-179, jan. 1993. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0267-6605(93)90038-9.

STOOR, P.; MESIMÄKI, K.; LINDQVIST, C.; KONTIO, R. **The use of anatomically drop-shaped bioactive glass S53P4 implants in the reconstruction of orbital floor**

fractures—A prospective long-term follow-up study. Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery, v. 43, n. 6, p. 969-975, jul. 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcms.2015.03.029.

VARSHNEYA, A. K.; MAURO, J. C. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2019.

VELEZ, J. **Ceramic Biomaterials**. Disponível em: https://openwetware.org/wiki/Ceramic_Biomaterials,_by_Jon_Velez. Acesso em: 23 nov. 2020

VOGEL, H. **Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskositaet von Fluessigkeiten**. Physikalische Zeitschrift n. 22, p. 645, 1921

WALLACE, K. E.; HILL, R. G.; PEMBROKE, J. T.; BROWN, C. J.; HATTON, P. V. **Influence of Sodium Oxide Content on Bioactive Glass Composite**. Journal Of Materials Science: Materials in Medicine, v. 10, n. 12, p. 697-701, 1999. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1023/a:1008910718446.

XYNOS, I. D.; HUKKANEN, M. V. J.; BATTEN, J. J.; BUTTERY, L. D.; HENCH, L. L.; POLAK, J. M.. Bioglass ®45S5 **Stimulates Osteoblast Turnover and Enhances Bone Formation In Vitro: implications and applications for bone tissue engineering**. Calcified Tissue International, v. 67, n. 4, p. 321-329, out. 2000. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s002230001134.