

BIOVIDRIOS PREPARADOS PARCIALMENTE CON MINERALES NATURALES

C. Volzone, A.M.Cesio, J. Ortiga

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica. La Plata
CONICET-CIC. CC49.Camino Centenario y 506 (1897) M.B. Gonnet. Provincia de
Buenos Aires. Argentina. volzcris@netverk.com.ar

RESUMEN

Los biovidrios son biomateriales incluidos dentro de la clasificación de los biocerámicos, los cuales pueden ser utilizados en la reparación e implantes de tejidos óseos. Se prepararon biovidrios teniendo en cuenta una composición del tipo $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ a la cual se adicionaron 0,5 y 2,5 % de Al_2O_3 aportados por feldespato purificado. Las mezclas obtenidas fueron tratadas a 1300°C para la obtención del vidrio. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X y el grado de bioactividad de los mismos fue evaluado por contacto con solución Simulated Body Fluid (SBF) a diferentes tiempos. Los cambios en el sólido fueron analizados por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Palabras claves: biovidrios, feldespato, difracción de rayos X, solución SBF.

INTRODUCCION

Los biocerámicos, incluidos dentro de los cerámicos funcionales, han mostrado un avance importante en investigaciones a nivel mundial. Los biocerámicos son diseñados para el reemplazo y/o reparación de tejidos blandos o duros del cuerpo. En algunos casos, también cumplen una función estética, como ocurre en ciertas reparaciones odontológicas, debido a las características de translucencia y aspecto similar a las piezas dentales naturales. Existen diferentes tipos de clasificaciones de

estos materiales, dentro de cuales se incluyen a los biovidrios. En 1971, Hench y colaboradores ⁽¹⁾ demostraron que vidrios de composiciones basadas en la combinación de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ formaban uniones con el hueso. La característica principal es el desarrollo en su superficie de una capa biológicamente activa de hidroxiapatita la cual provee la interface de unión con el tejido. La medicina hace uso de los biovidrios, a partir de los años 80 bajo diferentes marcas comerciales, en la reparación de hueso craneano; implantes otolaringológicos, reconstrucción maxilar, implantes dentales, llenado de huesos, etc. La obtención de este tipo de vidrios se realiza a partir de materias primas de alta pureza ya que no deben producir incompatibilidades con el tejido vivo. El uso de materias primas naturales podría considerarse un nuevo desafío en las investigaciones relacionadas a la preparación de biovidrios y/o vitrocerámicos. Una de las posibles materias primas en la preparación de los biovidrios es el feldespato, mineral muy utilizado en la industria del vidrio con diferentes aplicaciones. Para el uso en biovidrios debe tenerse en cuenta el grado de pureza, análisis químico, tamaño de partícula, etc. Con este componente ciertos elementos se incorporarían a la composición, tales como aluminio, potasio y en menor escala calcio, sodio (estos últimos indispensables en la formulaciones). Si bien pequeñas cantidades de Al_2O_3 previene la unión al tejido, su inclusión en la fase cristalina, no altera la superficie de reacción ⁽²⁾. Por otra parte, la presencia de aluminio y potasio en la formulación de los vitrocerámicos, es de interés para la formación de cristales de mica/leucita/etc. que acompañan a la matriz vítrea de los mismos, con posibles usos en el campo de los biomateriales ^(3,4).

El objetivo de este trabajo fue preparar biovidrios del tipo $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ utilizando un feldespato purificado y evaluar el grado de bioactividad del producto, influenciado por la presencia de aluminio presente proveniente de la materia prima.

PREPARACION DE MUESTRAS

Las materias primas utilizadas fueron: carbonato de sodio RA, carbonato de calcio RA y fosfato de amonio monobásico RA, y además cuarzo y feldespato naturales provistos por Piedra Grande S.A.M.I.C.A.y.F. La cantidad de feldespato incorporado se estableció en función de la cantidad de aluminio que se incorporaría, cuyos valores fueron: 0,5 y 2,5% expresado como Al_2O_3 . Las muestras preparadas fueron

identificadas como B4505 y B4525, respectivamente. Las cantidades de fósforo, calcio y silicio (expresados en forma de óxidos) calculados para su incorporación fueron constantes en todas las muestras.

Los porcentajes de los elementos expresados como óxidos se muestran en la Tabla1. En la misma se incluye la composición típica del Bioglass 45S5, sólido preparado también en un trabajo previo ⁽⁵⁾ para mostrar su similitud en la composición, modificando el contenido de sodio en competencia con el aumento de aluminio, unos de los principales elementos que se incorpora con el agregado del feldespató.

Tabla 1 Composición de las muestras estudiadas (% en peso).

MUESTRA	%P ₂ O ₅	%CaO	%Na ₂ O	%Si ₂ O	%Al ₂ O ₃
B45	6	24,5	24,5	45	0
B4505	6	24,5	24,0	45	0,5
B4525	6	24,5	22,0	45	2,5

Los vidrios fueron obtenidos por tratamiento térmico a 1300 °C durante 3 horas y posterior quenching. Para lograr la descarbonatación, las mezclas fueron tratadas previamente a 900 °C durante una hora.

La bioactividad de los vidrios fue obtenida contactando los mismos con solución SBF (simulated body fluid) durante diferentes tiempos (4, 10 y 30 días) a temperatura a 37 °C . La Tabla 2 muestra la composición de un plasma sanguíneo y la solución SBF preparada, de acuerdo a Kokubo y col. ⁽⁶⁾.

Tabla 2 Composición de las soluciones

Iones	Plasma Sanguíneo	SBF
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Ca ²⁺	2,5	2,5
Mg ²⁺	1,5	1,5
Cl ⁻	103,0	147,8
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2
HPO ₄ ⁻	1,0	1,0
SO ₄ ⁼	0,5	0,5

Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips 3010 usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) a 40 kV y 20 mA y filtro de Ni y por Microscopía Electrónica de Barrido con Microsonda de Electrones (SEM-ESEM-EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los difractogramas de los vidrios obtenidos con diferentes contenidos de feldespato denominados B4505 y B4525. Puede observarse una estructura amorfa en ambas muestras confirmando la formación del vidrio.

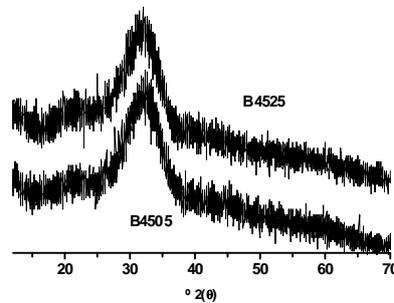


Figura 1. DRX de las muestras

Los vidrios obtenidos, los cuales fueron puestos en contacto con la solución SBF durante 4, 10 y 30 días, mostraron formación de una fase cristalina sobre la superficie de contacto, como se observa por difracción de rayos X en la Figura 2, en la cual se presenta una porción del espectro correspondiente a la zona de las principales reflexiones de las especies de la familia de las apatitas. Con el tiempo de contacto la reflexión 100% de la hidróxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, ubicada en la zona de los 32 ($^\circ 2\theta$) se mas intensa. En forma similar ocurre con otro pico de la misma especie ubicado en la zona de los 25 ($^\circ 2\theta$). Los resultados muestran que el vidrio B4525 presenta un espectro algo diferente al del B4505, notable para mayores tiempos de contacto con la solución (Figura 2).

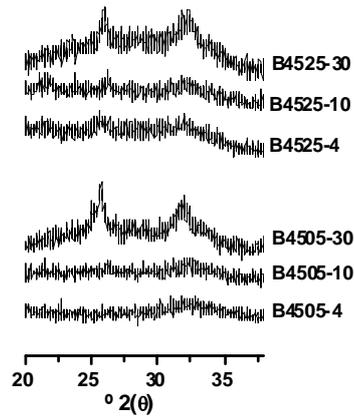
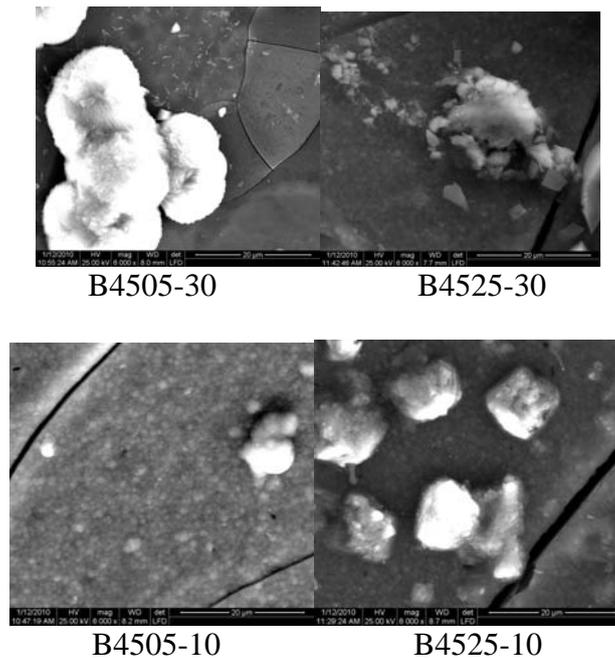


Figura 2. Espectros DRX de los vidrios luego de diferentes días de contacto (4, 10 y 30 días) con la solución SBF

Los mismos sólidos que fueron analizados por difracción de rayos X, fueron utilizados para su estudio por microscopia electrónica, cuyas imágenes se muestran en la Figura 3. EL vidrio B4505 presenta un crecimiento en la formación de una fase de morfología redondeada con dimensiones de 8,4 micrones sobre la matriz vítrea (B4505-30). Sin embargo, el contacto del vidrio B4525-30 con la solución SBF desarrolla una morfología diferente con crecimiento casi inmediato respecto al tiempo de contacto.



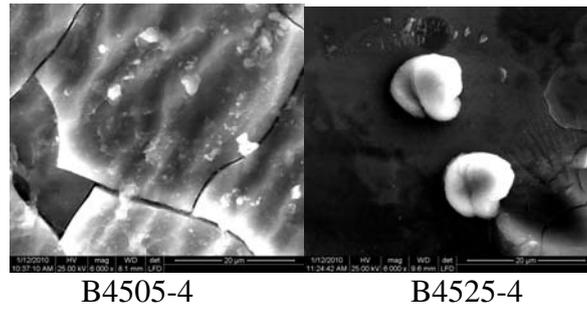


Figura 4 Microscopia Electrónica en iguales condiciones de aumentos. Vidrios luego de diferentes días de contacto con solución SBF.

Un análisis químico superficial obtenido por EDAX, Figura 5, indica que la muestra B4505-30 posee una relación de $Ca/P = 1,5$, valor cercado a la hidroxiapatita, en tanto que en la muestra B4525-30 la relación es algo menor, y teniendo en cuenta las pequeñas diferencias morfológicas de este biovidrio debe ser analizado con mayor profundidad.

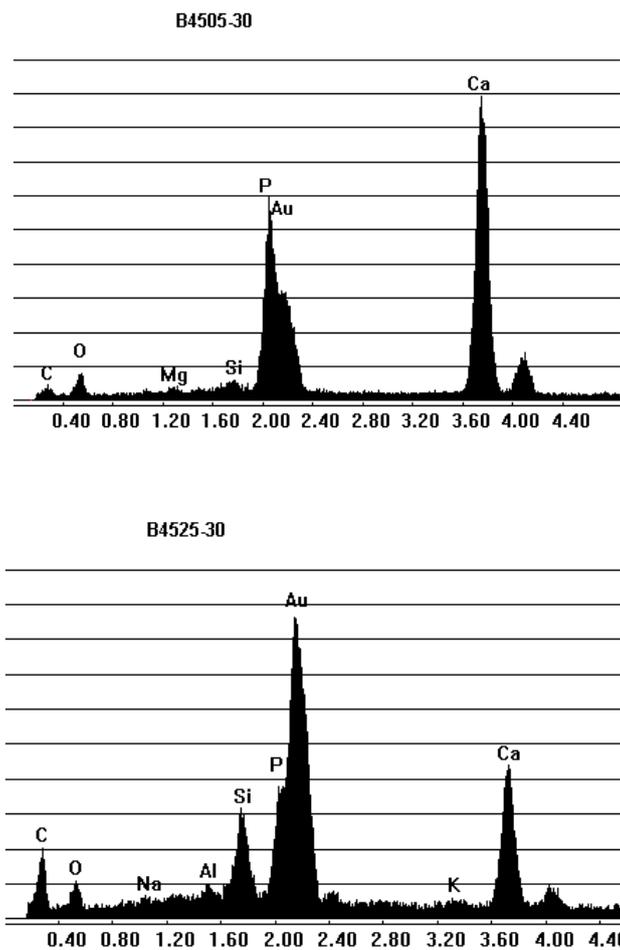


Figura 5 EDAX. Vidrios luego de diferentes días de contacto con solución SBF.

Debe tenerse en cuenta que la incorporación de feldespato también agregó potasio en la formulación en un contenido de 0,16 y 1,29 % para las muestra B4505 y B4525, respectivamente. Estas cantidades influyen de la formación de las fases cerámicas cuando los sólidos son transformados en vitrocerámicos, tareas que actualmente se están llevando adelante.

CONCLUSIONES

Los vidrios preparados con feldespato natural purificado, como parte de las materias primas, mostraron bioactividad luego de ponerse en contacto con soluciones que simulan el fluido del cuerpo. La bioactividad de los vidrios fue encontrada a partir de los 4 días de contacto, lo que indicaría que se trata de un vidrio bioactivo.

Futuros estudios para analizar en profundidad la biocompatibilidad de vidrios preparados, incluyendo en la formulación el uso de feldespatos, están siendo estudiados.

REFERENCIAS

1. HENCH, L.L.; PASCHALL, H.A. Direct Chemical Bond of Bioactive Glass-Ceramic Materials to Bone and Muscle. ***Journal of Biomedical Materials Research***; v7, n.3, p.25-42, 1973.
2. HENCH, L.L., Bioceramic: from concept to clinic, ***J.Am.Ceram.Soc.***, v.74, p.1487-1510, 1991.
3. BARRIOS DE ARENAS, I.; SCHATTNER, C.; VASQUEZ, M., Bioactivity and mechanical properties of Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ modified glasses. ***Ceramics International***, v.32, p.515–520, 2006.
4. LIU, Y.; SHENG, X.; DAN, X.; XIANG, Q., Preparation of mica/apatite glass-ceramics biomaterials, ***Materials Science and Engineering***, 26, p.1390 – 1394, 2006.
5. VOLZONE, C.; MOSCOSO, C.; ORTIGA, J.; GARRIDO, L.B.; SCIAN, A., Analisis Estructural de Compuestos P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ Tratados Térmicamente hasta 1250 °C. ***53º Congresso Brasileiro de Cerâmica***. En prensa 2010
6. KOKUBO, T.; KIM, H.M.; KAWASHITA, M., Novel bioactive materials with different mechanical properties, ***Biomaterials***, 24, pp.2161-2175, 2003.

BIOGLASS PARTLY PREPARED WITH NATURAL MINERAL

C. Volzone, A.M.Cesio, J. Ortiga

CETMIC Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica. La Plata-
CONICET-CIC. CC49.Camino Centenario y 506. (1897) M.B. Gonnet. Provincia de
Buenos Aires. Argentina. volzcris@netverk.com.ar

Bioglass is included within the bioceramic classification, which can be used to repair and implants in living tissues. Bioglasses were prepared taking into account P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 composition to which were added 0.5 and 2.5% Al_2O_3 come from purified feldspar. The mixtures obtained were treated at 1300 °C to obtain the glass. The solids were characterized by X-ray diffraction and the degree of bioactivities was evaluated by contacting the glass in Simulate Body Fluid (SBF) solution for different times. The changes in the solid were analyzed by X-ray diffraction and electron microscopy.

Key-words: bioglass, feldspar, X-ray diffraction, SBF solution