

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE BIOVIDROS BIOABSORVÍVEIS COM INCORPORAÇÃO DE TERRAS RARAS

A.W. Lima de Sa¹, A. C. Silva², J. Marchi^{1‡}

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC - UFABC
Campus Santo André, SP, Brasil

²Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares - IPEN, São Paulo, SP, Brasil

‡ juliana.marchi@ufabc.edu.br

RESUMO

Biovidro é um termo genérico que abrange uma classe de biocerâmicas vítreas baseada no sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. Os biovidros contendo terras raras (TR) podem ser utilizados nos tratamentos de doenças tais como câncer. Este trabalho fundamenta-se na obtenção e caracterização de vidros bioabsorvíveis baseados no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE= La ou Gd). A obtenção das amostras foi feita pela fusão em 1600 °C/2 h em forno elétrico vertical e moagem manual. Os pós obtidos foram caracterizados por métodos analíticos de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos por DRX indicaram a natureza amorfa dos biovidros incorporados com terras raras. As análises de FTIR permitiram a caracterização dos grupos funcionais dos vidros de forma geral. Informações morfológicas e topográficas por MEV não indicaram a presença de partículas em estado aglomerado.

Palavras-chave: biovidros, terras raras, DRX, ATR-FTIR e MEV.

INTRODUÇÃO

Os biovidros baseados em sistemas de silicatos e fosfatos ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$) representam grupos inorgânicos importantes de biomateriais bioabsorvíveis usados na medicina.^(1, 2) Quando em contato com o sistema biológico, esses biovidros apresentam propriedades únicas que, em função da sua composição, resultam na produção de materiais com grande potencial nesse tipo de aplicação. As proporções dos componentes do sistema são de extrema importância por definirem o quão bioabsorvível será o material.

Vidros bioabsorvíveis, quando em contato com o fluido corpóreo, podem liberar produtos devido à sua maior taxa de dissolução. Estes materiais desencadeiam uma série de reações bioquímicas que culmina na fagocitose destes produtos pelas células circundantes, sendo o material gradativamente substituído por tecido novo formado. Como exemplo, um vidro bioabsorvível apresenta menor resistência mecânica que um vidro bioativo (forte ligação química entre o material e o tecido na interface material-tecido), por este conter uma maior concentração de sódio, o que torna a rede tridimensional amorfa mais quebradiça, resultando em maiores taxas de dissolução química e degradação.⁽³⁾

O uso de biovidros bioabsorvíveis incorporados com elementos que apresentam propriedades magnéticas, tais como elementos terras raras, tem trazido, de forma positiva, resultados importantes na aplicação no que diz respeito aos estudos de tratamentos terapêuticos contra o câncer, como alternativa de eliminação da doença por métodos não invasivos.^(4, 5) Alguns trabalhos já relataram que vidros de aluminosilicatos dopados com terras raras, comparados com composições análogas não dopadas, podem exibir maiores temperaturas de transição vítrea, e por conseqüência, maior durabilidade química, propriedades esta de interesse em materiais para esse fim terapêuticos, onde esses materiais funcionam como veículos de distribuição da radiação na região tumoral e a reabsorção deve ocorrer lentamente, com a desintegração do veículo somente após o final da terapia.⁽⁴⁾

Neste trabalho, propomos produzir biovidros bioabsorvíveis pelo método de fusão, com a estrutura química baseada no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3$, onde o RE são os elementos de terras raras Lantâneo (La) e Gadolínio (Gd). Depois de fundidos e moídos as propriedades dos pós foram analisadas através da caracterização analítica de difração de Raios-X (DRX), por espectroscopia no

infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas técnicas são importantes para determinar resultados preliminares de algumas propriedades que são importantes para a obtenção de um material promissor para tratamento de câncer.

MATERIAIS E MÉTODOS

As composições escolhidas para obtenção de vidros com propriedades biológicas bioabsorvíveis (Tabela I) foram escolhidas de acordo com trabalho já desenvolvido pelo grupo de pesquisa. ⁽⁶⁾ Suas nomenclaturas foram classificadas de acordo com o percentual de composição: composição dos biovidros 1 e 2 (BG1 e BG2), composição de biovidros com a incorporação de lantânio (BG1-La e BG2-La) e composição de biovidros com incorporação de gadolínio (BG1-Gd e BG2-Gd), sempre considerando a composição fixa de 6% para P₂O₅.

Tabela I: Composições dos biovidros que foram estudadas.

Composições	% massa *				
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
BG 1	47,28	31,39	15,33	-	-
BG 2	47,36	26,78	18,83	-	-
BG1-La	44,92	29,82	14,56	5%	-
BG1-Gd	44,92	29,82	14,56	-	5%
BG2-La	44,99	25,44	17,89	5%	-
BG2-Gd	44,99	25,44	17,89		5%

* A porcentagem em massa de P₂O₅ é constante em 6% em relação ao sistema SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ para todas as composições.

Na etapa de obtenção dos biovidros incorporados com terras raras, pelo método de fusão, as matérias-primas utilizadas para fabricação do vidro foram: óxido de silício, hidróxido de sódio, óxido de cálcio, pentóxido de fósforo, óxido de lantânio e óxido de gadolínio. Os materiais foram misturados manualmente e calcinados em um forno elétrico vertical (FE-1700, Fortelab) durante duas horas à uma temperatura de 1600 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto. Depois de fundidos, os vidros foram moídos no almofariz e peneirados em uma peneira (180 µm de diâmetro).

Os materiais foram caracterizados em um difratômetro com monocromador e tubo de raios-X e com ânodo de cobre modelo Focus D8 da Bruker para a análise da natureza amorfa dos biovidros e a possível presença de fases cristalinas que podem afetar as propriedades do material. As medidas experimentais foram coletadas em uma faixa angular de 2Θ entre 20° e 60° , a temperatura ambiente e uma velocidade de análise de $2^\circ/\text{minuto}$.

Para analisar a estrutura da rede vítrea observando a formação de grupos funcionais dos vidros foi utilizado o equipamento 100 FTIR (Perkin Elmer Frontier) considerando a faixa de medição entre 650 a 4000 cm^{-1} utilizando 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Para finalizar a caracterização, os pós foram cobertos com uma fina camada de ouro pela técnica de *sputtering* (Balzers, Union) e caracterizados no MEV (Philips XL 30, Eindhoven), para verificar o estado de aglomeração presente no material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios-X das amostras dos biovidros (Fig. 1) apresentam uma desordem interna, determinando sua natureza vítrea pelas bandas largas do material. Mesmo com a adição das terras raras no biovidro (Fig 1c, 1d, 1e e 1f) não ocorre alteração da natureza amorfa do material, mantendo sua estrutura cristalina com o mesmo padrão.

Todos os padrões revelaram a presença de uma fase cristalina de silicato de cálcio e sódio ($\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Esse resultado indica que essa fase é mais estável, considerando que ela aparece em todas as amostras.

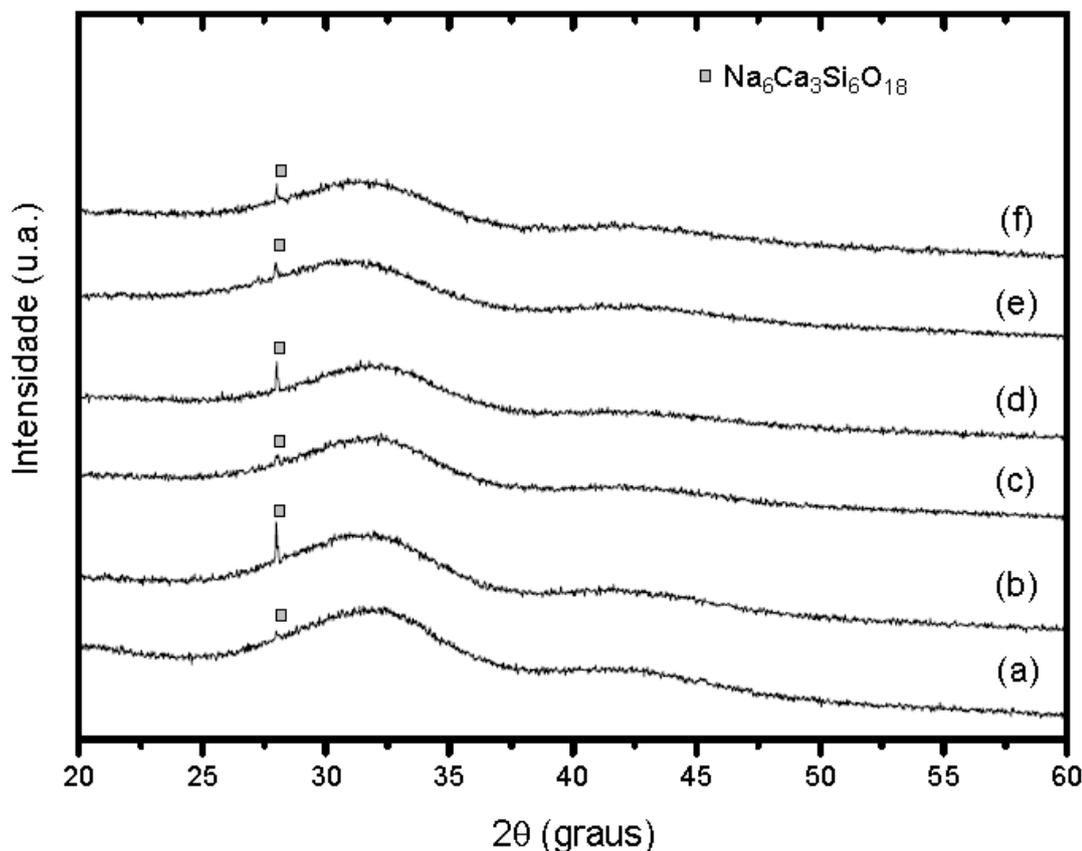


Fig. 1. Padrões de DRX dos biovidros: (a) BG1; (b) BG2; (c) BG1-La; (d) BG1-Gd; (e) BG2-La; (f) BG2-Gd.

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos biovidros com e sem a incorporação das terras raras são mostrados na Fig. 2. Observa-se a presença de um grupo funcional (Fig. 2a) na região espectral entre $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser uma banda de C–O, o qual reflete uma pequena concentração de fase carbonatada formada na superfície desse material.

Em todas as amostras, os sinais mais expressivos e as bandas que dominam o espectro aparecem em 1010 , 910 e 750 cm^{-1} que são respectivamente relacionadas ao estiramento assimétrico aos modos de ligação dos grupos Si–O–Si de unidade Q^4 . Na região do espectro próxima a 1010 cm^{-1} a banda de estiramento que aparece pode estar associada a assimetria encontrada entre a banda com modo vibracional P–O e com o grupo Si–O–Si, ou no modo de ligação Si–O⁻¹ da unidade tetraédrica Q^3 . A absorção da banda na região de 910 cm^{-1} é também atribuída ao grupo Si–O com um ou dois átomos de oxigênio não-ponteantes no ambiente da unidade Q^2 do grupo Si–O–Si.

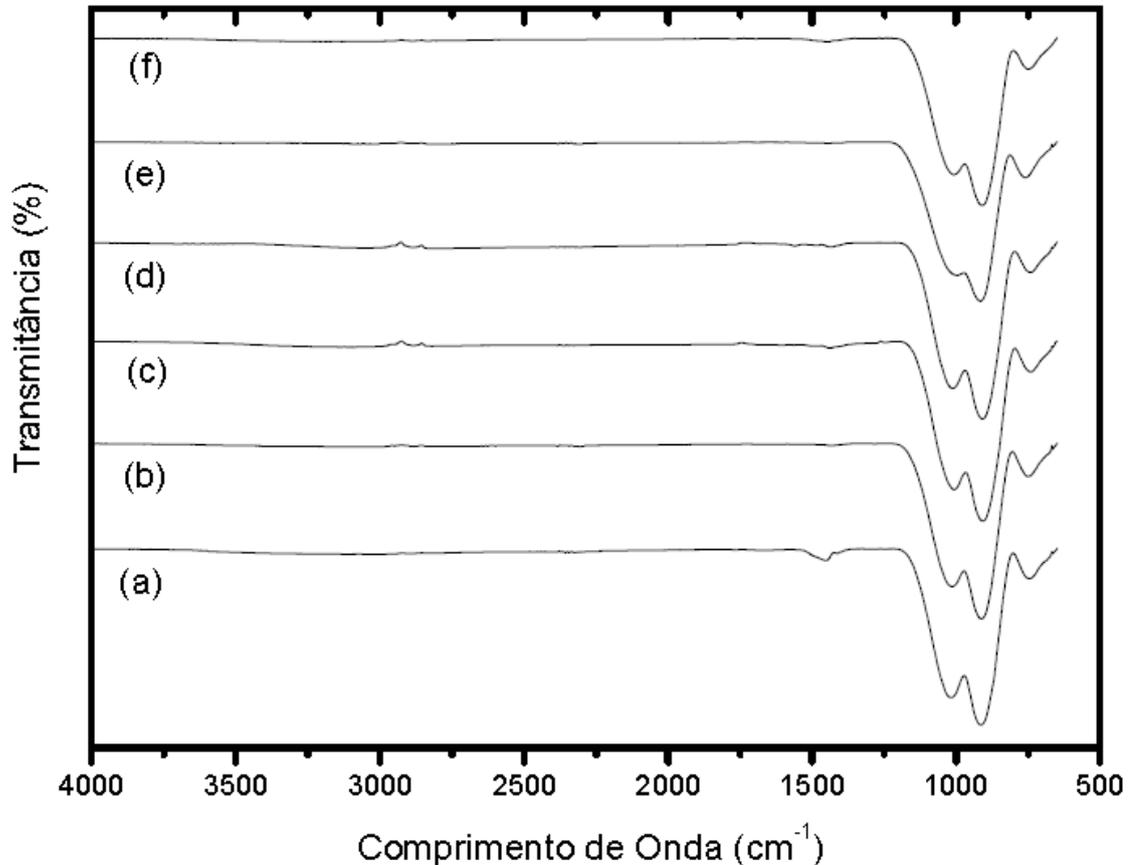


Fig. 2. Espectro de FTIR dos biovidros: (a) BG1; (b) BG2; (c) BG1-La; (d) BG1-Gd; (e) BG2-La; (f) BG2-Gd.

A fig. 3 são as imagens dos biovidros obtidos por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias não demonstraram estados de aglomeração das partículas no material apresentando formas irregulares em sua estrutura. Isso se deve ao processo de moagem do pó obtido que foi feito manualmente. Essa aglomeração pode ser obtida se o processo de moagem por feito mecânicamente através de equipamentos específicos para tais processos, esta possibilidade pode ser viável já que na Fig. 3b observa-se certa região com uma quantidade considerável de estado aglomerado, fato que pode ter ocorrido devido à moagem mais precisa realizada nesse biovidro e também devido à agregação das partículas menores nas partículas com tamanhos mais expressivos.

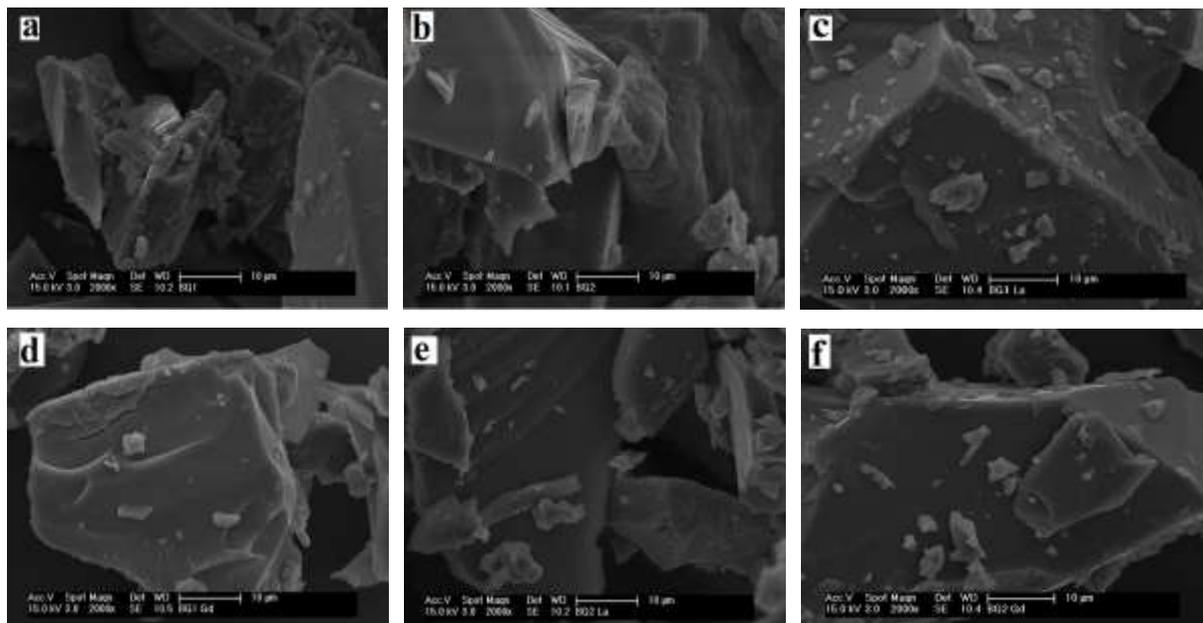


Fig. 3. Microscopia eletrônica de varredura dos biovidros: (a) BG1; (b) BG2; (c) BG1-La; (d) BG1-Gd; (e) BG2-La; (f) BG2-Gd.

Apesar das micrografias demonstrarem que o material produzido não apresentam estados de aglomeração, os resultados de DRX e FTIR forneceram dados físicos e químicos preliminares que são adequados para aplicação no tratamento de câncer.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na DRX indicaram uma natureza amorfa dos biovidros, mesmo nas amostras com a incorporação de terras raras, demonstrando que essa incorporação não altera a fase vítrea que é encontrada nos biovidros. Já o FTIR indicou a presença grupos funcionais usuais dos biovidros não ocorrendo alterações na estrutura devido a presença do lantânio e do Gadolínio . Nas imagens por MEV, a morfologia e a topografia dos biovidros não indicaram a presença de partículas em estado aglomerado que pode ser devido ao modo do processo de moagem dos pós. Esses resultados preliminares demonstram que os biovidros incorporados com terras raras apresentaram propriedades químicas e físicas adequadas para o tratamento de câncer.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem:

A FAPESP, CNPQ e UFABC pelo suporte financeiro.

A UFABC pelos auxílios concedidos para a participação do evento e pela bolsa de Doutorado concedida ao aluno Antonio W. Lima de Sá.

Ao Laboratório de Biologia Molecular, Biomateriais e Materiais Avançados pelo fornecimento do espaço para a preparação da mistura do material e moagem.

Ao Prof. Dr. Humberto N. Yoshimura e ao seu aluno de Mestrado Afonso Chimanski pela fusão dos materiais e pela caracterização por DRX na Central de Multiusuário da UFABC (CEM/UFABC).

A Profa. Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé e a técnica Thamires Labadessa pelas análises de FTIR realizadas na UFABC.

Ao laboratório de microscopia do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN/CCTM) pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

REFERÊNCIAS

- (1) HENCH, L.L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Society*, v.7, p.1487-1510, 1991.
- (2) LEENAKUL, W.; KANTHA, P.; PISITPIPATHSIN, N.; RUJIJANAGUL, G.; EITSSAYEAM, S.; PENGPAT, K. Structural and magnetic properties of SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ containing BaO-Fe₂O₃ glass-ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.325, p.102-106, 2013.
- (3) HENCH, L. L.; WILSON, J. An introduction to bioceramics, in: advanced series in ceramics. London: World Scientific, 1993.
- (4) MARCHI, J.; MORAIS, D.S.; SCHNEIDER, J.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Characterization of rare earth aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 863-868, 2005.
- (5) CHRISTIE, J. K., MALIK, J., TILLOCA, A. Bioactive glasses as potential radioisotope vectors for *in situ* cancer therapy: investigating the structural effects of yttrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17749-17755, 2011.
- (6) BORGES, R.; SILVA, A.C.; MARCHI, J. Evaluation of the bioactivity behavior of a 48 wt% SiO₂ bioglass through experiments in simulated body fluid. *Materials Science Forum*, v. 728, p. 1238-1242, 2012.

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BIOABSORBABLE BIOGLASSES INCORPORATED WITH RARE EARTH

ABSTRACT

Bioglass is a generic term based on $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ system. The bioglasses containing rare earth (RE) can be used in treatments of diseases such as cancer. This work is based on the preparation and characterization of bioabsorbable glasses based on the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE= La or Gd) system. The samples were obtained by melting at 1600 °C/2 h in an vertical electric furnace and manually milled. The powders were characterized by analytical methods of X-ray diffraction (XRD), attenuated total reflectance Fourier infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained by XRD showed amorphous nature of the bioglasses incorporated with rare earths. The FTIR analysis allowed the characterization of the functional groups of the glasses. Morphological and topographical information by SEM indicated the presence of particles in an agglomerated state.

Keywords: bioglasses, rare earths, XRD, ATR-FTIR and SEM.