

SÍNTESE DE BIOVIDROS POR PROCESSAMENTO SOL-GEL: UM ESTUDO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE PARTÍCULA POR ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

R. Borges, A. W. L. de Sá and J. Marchi

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Av.
Dos Estados, 5001, Santo André – SP, Brazil

juliana.marchi@ufabc.edu.br

RESUMO

Neste trabalho, o tamanho de particular de biovidros nucleados durante o processamento sol-gel sob diferentes condições foi mensurado por Espalhamento de Luz Dinâmico. As condições de síntese utilizadas foram: pH entre 10 e 11; concentração de surfactante (PEG) entre 0 e 40g/L; e composições de estudos foram baseadas sobre o sistema $47\text{SiO}_2-(38-x)\text{Na}_2\text{O}-(9+x)\text{CaO}-6\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 10$ and 20). Para cada condição experimental, a cinética de crescimento de particular ($Kc.t^{-1}$) foi calculada e os valores obtidos foram analisadas por Planejamento Fatorial de Experimentos. Os resultados evidenciam que elevado pH e concentração de surfactante e baixa relação Na/Ca leva à baixos valores da cinética de crescimento de particular, que estão associadas à menores tamanhos de partícula

Palavras-chave: Biovidros, Sol-gel, Espalhamento de Luz,

INTRODUCTION

Estudos de nucleação e crescimento de partículas de sílica por síntese sol-gel foi um intenso objeto de estudo entre as décadas de 50 e 90, para a produção de micropartículas de sílica para aplicações clínicas, biomédicas e em eletrônica^(1,2,3). Estes estudos propulsionaram também à melhor compreensão do comportamento de hidrólise e nucleação de SiO₂ a partir de tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor de silício. O foco destes estudos eram observar a seguinte sequência de reações:



A Equação A corresponde a reação de hidrólise do TEOS, enquanto que as Equações B e C são correspondentes a reação de condensação. Na reação de condensação entre um silício alcóxido e um silanol resulta na produção de ligações oxigênio ponte e um molécula de álcool, enquanto a que a condensação entre duas moléculas de silanol resulta na formação de uma ligação oxigênio ponte e uma molécula de água. Sabe-se que em meio ácido, a reação de hidrólise é mais rápida que a reação de policondensação, enquanto que em meio básico, a reação de policondensação é mais rápida que a reação de hidrólise^(4,5)

LaMer e Dinergar⁽⁶⁾, propuseram uma teoria para explicar o crescimento de partículas de sílica durante reações de nucleação. Na Teoria de LaMer e Dinergar, partículas menores crescem mais rapidamente que partículas grandes; as partículas pequenas então se agregam, havendo, então, uma remodelação das partículas, através de fenômenos de transporte de massa por difusão, gerando o crescimento das partículas. Para que as partículas possam crescer, é necessário que haja antes a hidrólise do TEOS, portanto o crescimento de partículas e a cinética de reação estão literalmente associados^(2,3). Ou seja, para o controle de síntese via processamento sol-gel, é necessário que há um controle entre a cinética de hidrólise e condensação para que haja o controle de partícula.

Li et al. ⁽⁷⁾ foram os pioneiros nos estudos de produção de biovidros através do processamento sol-gel. Em seus estudos, eles constataram que biovidros obtidos pelo processamento sol-gel tem maior bioatividade do que vidros obtidos por fusão. Posteriormente, Xia & Chang ⁽⁸⁾ publicaram o primeiro artigo relatando a obtenção de vidros bioativos nanoparticulados. Em seus resultados, Xia & Chang demonstraram que através do controle do pH da solução e uso de álcool como dispersante é possível controlar o tamanho das partículas nucleadas durante a síntese até a calcinação, além de acelerar o tempo de gelatinação da solução, eliminando a etapa de agitação e envelhecimento da solução final. Sowmya et al. ⁽¹⁰⁾ demonstraram que é possível obter vidros nanoparticulados através de um método similar ao de Xia & Chang, no entanto, na presença de PEG como surfactante e usando uma menor fração de álcool.

Apesar da colaboração de diferentes autores para a produção de vidros biocompatíveis nanoparticulados, diferentes autores variam, em alguns casos drasticamente, suas rotas de síntese, o que dificulta identificar qual o fator que realmente influencia na produção das nanopartículas. O objetivo deste trabalho é estudar a variação do tamanho de partícula de vidros biocompatíveis no sistema SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ em função de diferentes condições de síntese, usando o processamento sol-gel, através das de espalhamento de luz dinâmico e aplicando planejamento fatorial de experimentos.

.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sol-gel synthesis of bioglasses

A síntese sol-gel dos vidros foi baseada em um trabalho anterior de Sowmya et al. ⁽¹⁰⁾. Nesta técnica, vidros nanoparticuladas foram preparadas através de uma rápida reação de policondensação de ácido ortosilícico [Si(OH)₄] no meio ácido – pH entre 1 e 2 – vertido em um meio alcalino – pH entre 10 e 11. O meio alcalino causa reações de policondensação do ácido ortosilícico, o que leva à formação de oxigênio-ponte, gerando uma rede

tridimensional sem repetição periódica de longo alcance, caracterizando um material vítreo.

Visando o estudo da influência das diferentes condições dos parâmetros de síntese, foram selecionados três diferentes composições sobre o sistema $47\text{SiO}_2 \cdot (38-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot (9+x)\text{CaO} \cdot 6\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 10$ and 20) com diferentes % em massa de sódio e cálcio que estão associados com o comportamento de bioatividade - uma composição bioabsorvível (razão Na/Ca 4,1), uma composição bioativa (razão Na/Ca 0,58) e composição com comportamento entre bioativo e bioabsorvível (razão Na/Ca 1,42) – foram também variados os valores do pH do meio alcalino entre 10 e 11 e os experimento foram conduzidos com e sem a presença de surfactante PEG em duas concentrações 20g/L e 40g/L

Estudo do crescimento de partícula

Para o estudo de crescimento d partícula, 1mL de solução precursora ácida foi vertida em 9mL de solução precursora alcalina sob agitação constante em agitador magnético. Após 30 segundos sob agitação, uma parte da solução foi vertida na cubeta e, então, foi realizado a medida de espalhamento de luz dinâmico (DSL) entre 30s e 300s após inserção da cubeta dentro do equipamento. As condições do experimento foram: ângulo de incidência de 183° e comprimento de onda de 633nm em um equipamento Malvern NanoZetasizer.

Após a determinação do tamanho de partícula, foi calculado a constante cinética de crescimento de partícula, $K_c \cdot t^{-1}$, usando a Eq. A.

After the particle size determination, was calculated the kinetic constant of particle growth, $K_c \cdot t^{-1}$, using the Equation D.

$$K_c \cdot t^{-1} = -\ln \left\{ \frac{1 - F_p(f)[I(t) - I(0)]}{F_p(t)[I(f) - I(0)]} \right\}^{1/2} t^{-1} \quad (D)$$

Onde $I(0)$, $I(f)$ e $I(t)$ são a intensidade da luz medida no espalhamento de luz nos tempos inicial, final e em um tempo “t”, respectivamente. O fator de forma da particular adotado foi aproximado pela Lei de Guinier.

Planejamento Fatorial de Experimentos

Após a determinação da constante da cinética de crescimento de partícula, estes resultados foram estatisticamente tratados através de Planejamento Fatorial de Experimentos. Neste contexto, foi determinado que variáveis como pH, razão Na/Ca e a concentração de PEG foram considerados fatores de estudo. As variações de cada fator foi determinado como um nível entre 1,0 e -1.

Por fim, foi determinado quais os efeitos principais e os fatores de interação entre fatores que são influenciados pela constante da cinética de crescimento de partícula. Para calcular os efeitos principais, foi calculado a média da constante $Kc.t^{-1}$ como função um do outro (pH, PEG concentration, razão Na/Ca) que estavam em função de cada nível (pH10, 20g/L de PEG, por exemplo, como demonstrado pelas Eq. E-G.

$$\text{Average}_{\text{factor } A\alpha} = (Kc.t^{-1}_1 + Kc.t^{-1}_2 + Kc.t^{-1}_3 + \dots + Kc.t^{-1}_n) / n \quad (\text{E})$$

$$\text{Average}_{\text{factor } A\beta} = (Kc.t^{-1}_1 + Kc.t^{-1}_2 + Kc.t^{-1}_3 + \dots + Kc.t^{-1}_n) / n \quad (\text{F})$$

$$\text{Principal Effect}_{\text{factor } A} = \text{Average}_{\text{factor } A\alpha} - \text{Average}_{\text{factor } A\beta} \quad (\text{G})$$

Os efeitos de interação entre fatores são calculados de forma similar aos efeitos principais, mas agora, analisando a média dos diferentes fatores como função dos níveis de sinais, como demonstrado pelas Eq. H-I. O erro associado par cada efeito de interação entre fatores foi calculado através das Eq. J-K.

$$\text{Average Factor } A_{\alpha \rightarrow \beta} = (Kc.t^{-1}_1 + Kc.t^{-1}_2 + Kc.t^{-1}_3 + \dots + Kc.t^{-1}_n) / n \quad (\text{H})$$

$$\text{Average Factor } B_{\gamma \rightarrow \Omega} = (Kc.t^{-1}_1 + Kc.t^{-1}_2 + Kc.t^{-1}_3 + \dots + Kc.t^{-1}_n) / n \quad (\text{I})$$

$$\text{Interaction Effect} = \text{Average Factor } A_{\alpha \rightarrow \beta} - \text{Average } B_{\gamma \rightarrow \Omega} \quad (\text{J})$$

$$\text{Factor Error} = \{ [\text{Standart Deviation } (Kc.t^{-1})]^{1/2} \} / 36 \quad (\text{K})$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1a é uma representação esquemática do perfil de crescimento de partícula observado por DSL. É possível notar que as partículas são nucleadas durante a medida de espalhamento de luz, este fenômeno é seguido pelo aumento do tamanho de partícula e após uma diminuição do tamanho de partícula. Estes dados são consistente com resultados obtidos por outros autores.: De Goutam et al.⁽³⁾ notaram que as partículas de sílica diminuem o tamanho após a nucleação, onde este processo é seguido por um aumento do tamanho de partícula. Todavia, as partículas interagem umas com as outras e desencadeiam um processo de transferência de massa associado à superfície reativa de partículas menores propiciada pelo baixo pH, o qual causa grandes partículas. Esta teoria está de acordo com o modelo de crescimento de partícula de LaMer e Dinegar⁽⁶⁾

Na Tabela 1 é apresentado resultados obtidos da constante $Kc.t^{-1}$ em função de diferentes condições experimentais. Esta constante é adimensional e reflete o quão rápido a partícula cresce em função do tempo, em outras palavras, quanto mais elevado valor desta constante mais rapidamente ocorre o crescimento de partícula e as partículas são maiores. Para o planejamento fatorial de experimentos foi adotado que a constante $Kc.t^{-1}$ para obter resultados não dependentes do tempo para tornar a aplicação ao método.

Os resultados relatado à ambos, as análises estatística dos efeitos principais e dos efeitos de interação entre fatores estão presentes na Tabela 2. Em relação aos efeitos principais, somente a alteração de concentração de PEG de 20g/L para 40g/L e a mudança da razão Na/Va de 1,42 para 0,58 apresentam efeitos consideráveis. Os demais efeitos estão contidos no intervalo de erro associado e podem não ser considerados como ruído. Em relação ao efeito de interação entre fatores, somente a variação [Na/Ca Ratio (1→0) pH (1→-1)] and (pH(1→-1) PEG (0→-1)] mostrou efeitos de interações insignificantes e também podem ser consideradas como ruídos.

A mudança da concentração de PEG de 20g/L para 40g/L causam uma diminuição na constante da cinética de crescimento de partícula, como pode ser observado na Tabela 2 na sessão de efeitos principais (PEG 0→-1),

suportando a idéia de que a concentração de PEG causa uma maior restrição no crescimento da partícula, como previamente mencionado.

Tabela 1 – Constante cinética de crescimento de partícula em função de diferentes fatores analisados.

| | Composições | Composição Química(wt%) | | | | Razão Na/Ca | Alcalino pH | PEG (g/L) | Kc.t ⁻¹ | |
|-------------------------|--------------|-------------------------|------|-----|------|-------------|-------------|-----------|--------------------|----------------|
| | | SiO2 | Na2O | CaO | P2O5 | | | | | |
| Condições Experimentais | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 10 (1) | 0 (1) | 0,0143 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 10 (1) | 0 (1) | 0,0111 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 10 (1) | 0 (1) | 0,0081 | |
| | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 10 (1) | 20 (0) | 0,0107 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 10 (1) | 20 (0) | 0,0159 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 10 (1) | 20 (0) | 0,0044 | |
| | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 10 (1) | 40 (-1) | 0,02 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 10 (1) | 40 (-1) | 0,0257 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 10 (1) | 40 (-1) | 0,0268 | |
| | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 11 (-1) | 0 (1) | 0,0138 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 11 (-1) | 0 (1) | 0,0288 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 11 (-1) | 0 (1) | 0,0105 | |
| | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 11 (-1) | 20 (0) | 0,0332 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 11 (-1) | 20 (0) | 0,0089 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 11 (-1) | 20 (0) | 0,0068 | |
| | 1 | 47 | 38 | 9 | 6 | 4,1 (1) | 11 (-1) | 40 (-1) | 0,0075 | |
| | 2 | 47 | 28 | 19 | 6 | 1,42 (0) | 11 (-1) | 40 (-1) | 0,0092 | |
| | 3 | 47 | 18 | 29 | 6 | 0,58 (-1) | 11 (-1) | 40 (-1) | 0,0206 | |
| | Média | | | | | | | | | 0,01535 |

Tabela 2 – Efeitos principais e efeitos de interação entre fatores

| Efeitos Principais | | |
|------------------------------------|---|-------------------------|
| pH (1 → -1) | | 0,00025 ± 0,0025 |
| PEG (1 → 0) | | 0,00016 ± 0,0025 |
| PEG (0 → -1) | | -0,00383 ± 0,0025 |
| Razão Na/Ca (1 → 0) | | -0,00111 ± 0,0025 |
| Razão Na/Ca (0 → -1) | | 0,00498 ± 0,0025 |
| Efeitos de Interação entre Fatores | | |
| Factor A _{α→β} | + | Factor B _{γ→Ω} |
| pH (1 → -1) | | PEG (1 → 0) |
| | | 0,00255 ± 0,0025 |
| pH (1 → -1) | | PEG (0 → -1) |
| | | -0,00073 ± 0,0025 |
| PEG (1 → 0) | | Razão Na/Ca (1 → 0) |
| | | 0,00772 ± 0,0025 |
| PEG (0 → -1) | | Razão Na/Ca (0 → -1) |
| | | -0,00652 ± 0,0025 |
| Razão Na/Ca (1 → 0) | | pH (1 → -1) |
| | | -0,00069 ± 0,0025 |
| Razão Na/Ca (0 → -1) | | pH (1 → -1) |
| | | 0,00885 ± 0,0025 |

A Figura 1b é uma gráfico de curva de nível da constante de crescimento de partícula em função do pH e da concentração de PEG e a Figura 1d é o mesmo gráfico porém em função da concentração de PEG e a razão Na/Ca; é possível notar que quanto maior a concentrações de PEG, menor é o crescimento da partícula, inferindo-se que nestas condições é possível obter partículas com tamanhos menores.

Uma importante sinergia é notada sobre o efeitos de interações entre fatores quando considerada as variações [PEG (0 → -1) Razão Na/Ca (0 → -1)]. Causa uma diminuição da constante $Kc.t^{-1}$, enquanto que a variação da razão Na/Ca causa um aumento nesta constant qundo ambos são individualmente analisados como efeitos principais. Contudo, quando comparados juntos, a variação negative da constante $Kc.t^{-1}$ é maior do que as variações causadas por ambos os efeitos individualmente. O que pode ser considerada com um fato sinérgico. Este fenômeno pode ser associado com o aumento de íons calcium associados ao baixo valor da razão Na/Ca, pois esta

razão está associada à porcentagem em massa e cada elemento; o menor a quantidade de cations e menor raio do calico, em relação ao sódio, o PEG pode apresentar uma maior efetividade de sua ativação como surfactant devido à menores resulsões exercidas por cátions. Através do gráfico da variação da constant $Kc.t^{-1}$ em função da concentração de PEG e na razão Na/Ca, na figura 1d, é mais fácil notar a influência de ambos os fatores, onde as regiões em tons de azul estão associadas à menores tamanho de partícula.

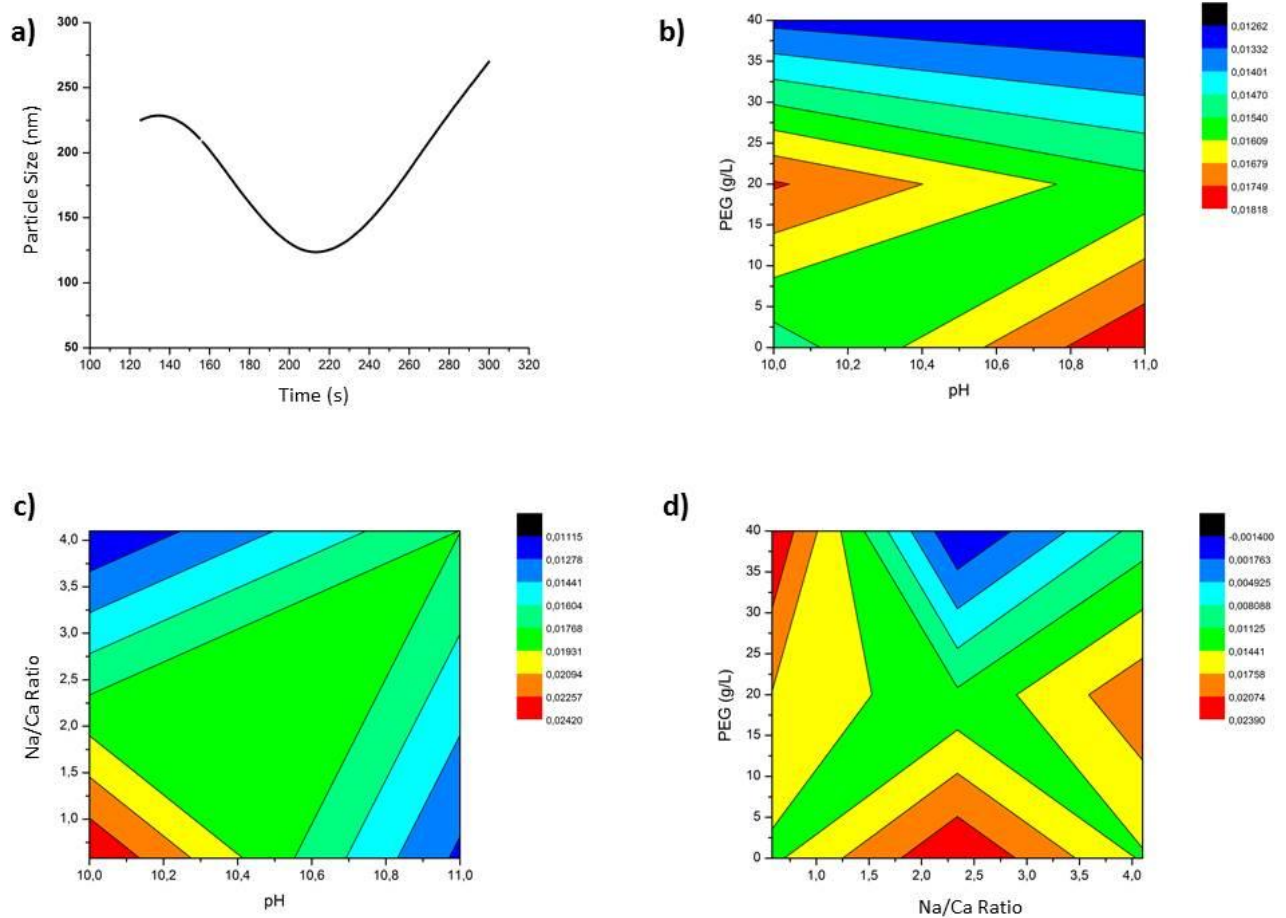


Figura 1 – Resultados associados ao tamanho de partícula: a) Gráfico do tamanho de partícula em função do tempo, este gráfico é uma representação do perfil de crescimento de partícula observado por DSL. $Kc.t^{-1}$ em função de: b) PEG concentration (g/l) e pH; c) razão Na/Ca e pH; d) concentração de PEG (g/L) e razão Na/Ca.

O gráfico da constante $Kc.t^{-1}$ em função do pH e da variação da razão Na/Ca está apresentado na Figura 1c. A variação [Razão Na/Ca (0 → -1) pH (1 → -1)] demonstra un efeitos de interação entre fatore (Tabela 2). Se estas variações são somente comparadas em separado, usando a Tabela 1, o aumento da composição de cálcio em pH10 resulta em um aumetno de 38,4%, em médio, sobre a constante cinética d ocrescimento de partícula, o que é 31% maior do que a média total. Bansal et al. ⁽¹¹⁾ observaram o mesmo fenômeno quando estudados a cinética de nucleação e a energia de ativação de policondensação do TES na presença de solutions. É observado que íons como Ca^{2+} e Na^+ diminuem o tempo de gelação da reação, em outras palavras, aumenta a cinética de nucleação. No entanot, não está ainda explicado o real mecanismo como estes íons interferem na reação de policondensação.

CONCLUSÕES

É possível concluir que a utilização da cinética de crescimento de partícula calculado através dos dados de espalhamento de luz dinâmico pode ser utilizado para realizar inferências sobre tamanho de partícula e pode ser associado com planejamento fatorial de experimento, tornando possível a identificação de fatores sinérgicos, que podem alterar a taxa de crescimento de partícula, induzindo a formçaõ de menores ou maiores partículas.

Neste trabalho, foi observado que as condições de pH 11, a redução da taxa Na/Ca e a composição dos biovidros e aumento da oncentração de PEG leva à menores valores de cinética de crescimento de partícula, a baixos valores associados à Kct^{-1} e menores tamanhos de partícula

REFERENCES

1 - SINCLAIR D. & La MER V.K. Light Scattering as a mensure of particle size in aerosols – The production of monodisperse aerosols. Chemical Reviews, v.44, n.2, p.245-267. 1949.

- 2 - BOGUSH G.H. & ZUROSKI C.F. Studies of the kinetics of the precipitations of uniform silica particle through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloids and Interface Science*. v. 142, n. 1, 1-18, 1991.
- 3 - GOUTAM B.K. & GANGULI D. Hydrolysis-condensations reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microsphere in solution in room temperature. *Journal of Materials Chemistry*. v. 10, p. 2289-2203, 2000.
- 4 - SCHMIDT H., SKOLZE H. & KAISER A. Principles of hydrolysis and condensation reactions of alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 63, p. 1-11, 1984.
- 5 - BRINKER C.J., KEEFER K.D., SCHAEFER D.W. & ASHLEY C.S. Sol-gel transitions on simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 48, p. 47-64, 1982.
- 6 - LaMER V.K. & DINEGAR R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*. v. 72, n. 11, p.4847 – 4857, 1950.
- 7 - LI R., CLARK, A.E., HENCH L.L. An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing. *Journal of Applied Biomaterials*, v.2, n. 4, p. 231-239, 1991.
- 8 - XIA W. & CHANG J.. Preparations and characterization of nano-bioactive-glass (NBG) by a quick-alkali-mediated sol-gel method. *Materials Letters*. v. 61, p. 3251-3253, 2007.
- 9 - HONG Z., REIS R.L., MANO J.F. Preparation and in vitro characterization of novel bioactive glass ceramic nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. v.88A, n.2, p. 304-313, 2009.
- 10 - SOWMYA S. et al. Biocompatible beta-chitin hydrogel/nanobioactive glass ceramic nanocomposite scaffolds for periodontal bone regeneration. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. v.25, n.1, p. 1-11, 2011.
- 11 - BANSAL, N.T. The influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon tetraoxide. *Journal of American Ceramic Society*. v. 73, n.9, p.2647-2652, 1990.

ABSTRACT

In this work, the size of bioglasses particles nucleated during the sol-gel processing under different conditions was measured by Dynamic Light Scattering using a Zetasizer NanoZS equipment. The conditions of synthesis used were: pH between 10 and 11; surfactant concentration (PEG) between 0 to 20g/L; and the compositions studies was based on the $47\text{SiO}_2-(38 - x)\text{Na}_2\text{O}-(9 + x)\text{CaO}-6\text{P}_2\text{O}_5$ system ($x = 0, 10$ and 20). For each experimental condition, the kinetics of particle growth ($Kc.t^{-1}$) was calculated and the values obtained were analysed by factorial design of experiments. The results evidence that higher pH, higher surfactant concentration and lower Na/Ca ionic ratio, leads to lower values for kinetics of particle growth, which are associated to lower particle size.

Keywords: Bioglass, Sol-Gel, Dinamic Light Scattering