

Reciclagem de Biomateriais: Biovidros obtidos a partir do reaproveitamento de Hidroxiapatita (HA) óssea bovina com prazo de validade excedido

Silva, A. C.^{1,2}, Aparecida. A. H.^{1,3}, Santos, S. C.², Braga. F. J. C.²

¹Consulmat Materiais de Referência, Soluções e Serviços.Ltda. ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). ³Instituto de Química de Araraquara – UNESP
dasilva.ac@uol.com.br

A Hidroxiapatita (HA) é uma biocerâmica de referência para substituição e regeneração óssea, constituindo-se um dos materiais para enxerto ósseo mais produzido e pesquisado. Por se tratar de material de uso biomédico, a fabricação e o armazenamento desta biocerâmica devem obedecer a rigorosos critérios de conservação, sendo o seu prazo de validade o fator de grande importância legal para descarte. Materiais com o prazo de validade excedido são, geralmente, descartados e incinerados, resultando em cinzas, contaminação ambiental e dispêndio energético. O presente estudo verifica a possibilidade da reutilização de HA óssea bovina comercial recolhida após a expiração de seu prazo de validade para a obtenção de biovidros, visando economia de recursos e a mitigação de emissões para o ambiente. Biovidros de composição similar ao biovidro 45S5 foram obtidos por fusão dos materiais à 1500°C, seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico para recozimento (500°C por 2h), reagentes auxiliares de grau analítico foram utilizados para acertos de composição. Caracterizou-se os materiais pelas técnicas de difração de raios-X, espectrometria no infra-vermelho (FT-IR) e resistência hidrolítica. Os resultados de ensaios comparativos de resistência química (Hidrolítica) com vidros de uso comercial indicam o potencial de uso dos materiais desenvolvidos para diversas aplicações.

Palavras-Chave: Reciclagem, Biomateriais, Biovidro, Meio-ambiente

1. Introdução

Algumas cerâmicas bioativas de relevância, tais como a Hidroxiapatita (HA) são compostas basicamente por óxidos de cálcio e fosfato, devido principalmente à sua semelhança em composição química com os compostos inorgânicos dos tecidos duros nos ossos humanos ⁽¹⁻²⁾. A HA, de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, possui uma composição teórica em massa de 39.68% de Cálcio e 18.45% de fósforo.

Da mesma forma, os biovidros (BV), tais como o 45S5, descrito por Hench et al. ⁽³⁻⁵⁾, constituem-se de vidros baseados no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, modificados com a presença de P_2O_5 , que no caso específico do 45S5, a presença de fósforo em relação molar ao cálcio é de 1:5 ⁽⁶⁾.

Materiais tais como a HA, por se tratarem de materiais de uso biomédico, devem obedecer a rigorosos critérios de conservação, durante seu processo de fabricação e o posterior armazenamento, sendo o prazo de validade para uso em cirurgias um fator de grande importância.

Materiais com o prazo de validade excedido são de uso proibido, e desta forma sua destinação é, em geral, o descarte e/ou a incineração, resultando em cinzas, contaminação ambiental e dispêndio energético.

A possibilidade de reciclagem secundária da HA com prazo excedido, ou seja, seu reaproveitamento após um reprocessamento que resulte em um material diferente do original torna-se possível quando se considera o uso dos mesmos como matéria prima para a produção de biovidros. Em tal procedimento, também podem ser utilizados eventuais resíduos oriundos da produção da HA ou de lotes rejeitados por controle de qualidade.

A aplicação de um processo de reciclagem de tal natureza traz consigo as seguintes vantagens:

- 1 – A utilização de matéria-prima de alta pureza e baixo custo, por se tratar de material de descarte destinado à destruição;
- 2 - Economia de energia, pois a incineração demanda um montante de energia que pode ser economizada e utilizada para minimizar aquela que seria normalmente despendida na produção de vidro;

- 3 – Redução da contaminação ambiental devido ao descarte do material de suas cinzas, de emissões devido ao processamento e redução de emissões na obtenção do BV; e,
- 4 – Valoração do resíduo e eliminação do custo de processamento do mesmo.

O BV assim obtido, deve naturalmente apresentar características físico-químicas que garantam que o mesmo atenda aos requisitos biológicos e sanitários de compatibilidade biológicos e sanitários para sua aplicação como biomaterial.

Desta forma o presente estudo busca verificar algumas das características físico-químicas dos BV obtidos a partir do reprocessamento da HA em descarte, enfocando no aspecto do arranjo estrutural e das taxas e comportamento de dissolução dos mesmos, quando comparados a uma composição preparada com matérias-primas usuais.

2. Materiais e métodos.

Foram preparados três biovidros (45S5) à partir de diferentes matérias-primas:

- 1 - **45S5-NOR**, utilizando matérias-primas usuais P.A. e preparado para fins de referência neste estudo;
- 2 – **45S5-HAN**, utilizando HÁ óssea bovina de prazo excedido; e,
- 3 – **45S5-HAR**, utilizando um descarte do processo de produção de hidroxiapatita sintética.

O resultado da análise composicional realizada por fluorescência de raios-X (FRX) da HA e do resíduo de descarte são mostradas na tabela I. O equipamento utilizado foi o modelo X-Ray Rix2000 da marca Rigaku (Rigaku Corporation, Tokyo, Japão). As composições em massa dos vidros foram calculadas com o uso de planilhas e são mostradas na tabela II.

Os biovidros foram obtidos por fusão à 1500°C durante 2h em cadinhos de alta alumina, seguida de resfriamento rápido em molde e recozimento à 500°C pelo mesmo período. A resistência química dos biovidros obtidos foi avaliada pelo método de resistência hidrolítica descrito por Day⁽⁷⁾.

Tabela I - Análise composicional realizada por fluorescência de raios-X (FRX).
 Resultados em porcentagem de massa de óxidos.

	SiO₂	Na₂O	CaO	P₂O₅	MgO	Al₂O₃	Outros
HA prazo excedido	1,34	0,00	54,58	38,54	4,30	0,96	0,09
Resíduo de prod. de HA	2,76	0,00	42,82	52,82	0,00	1,35	0,25

Tabela II – Composição calculada dos biovidros obtidos em porcentagem de massa de óxidos

	SiO₂	Na₂O	CaO	P₂O₅	MgO	Al₂O₃	Outros
45S5 - NOR	45,58	22,66	23,88	6,13	0,00	0,00	1,75
45S5 - HAN	45,43	22,59	23,80	6,13	0,68	0,15	1,22
45S5 - HAR	45,73	22,73	23,95	6,14	0,00	0,16	1,28

A caracterização dos vidros foi realizada utilizando as técnicas de Difração de raios-X (DRX) para amostras na condição particulada antes e após submetidas ao ataque hidrolítico. O equipamento utilizado foi o modelo AXS D8 Advance diffractometer da marca Bruker Corporation (Madison, WI, U.S.A.). As medidas dos espectros de infravermelho foram realizadas utilizando-se a transformada de Fourier (FTIR) a partir de amostras dos vidros moídos (pastilhas em uma dispersão de KBr, grau espectrométrico - Merck P.A), e também da camada superficial destes durante as etapas do ataque hidrolítico (DRIFT). O equipamento utilizado foi o modelo Nexus 870 FT-IR da marca Thermo Nicolet, (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Estados Unidos).

3. Resultados e Discussão

Os difratogramas dos biovidros como obtidos são mostrados na figura 01. Nesta figura podemos observar para todos os biovidros ensaiados, apresentaram estrutura de carácter predominante amorfo (vítreo), independentemente das matérias-primas utilizadas.

A figura 02 representa a taxa de dissolução dos vidros obtidos em função do tempo durante o ataque hidrolítico. Nesta figura podemos observar o decréscimo da taxa de dissolução em função do tempo. Este decréscimo está associado a extração de álcalis e conseqüente formação de gel de sílica na

superfície dos biovidros, a qual inibe a dissolução do mesmo e conseqüentemente reduz a taxa de dissolução em função do tempo. Todas as três composições ensaiadas apresentaram comportamento similar, e taxa de dissolução de mesma ordem de grandeza (10^{-8}).

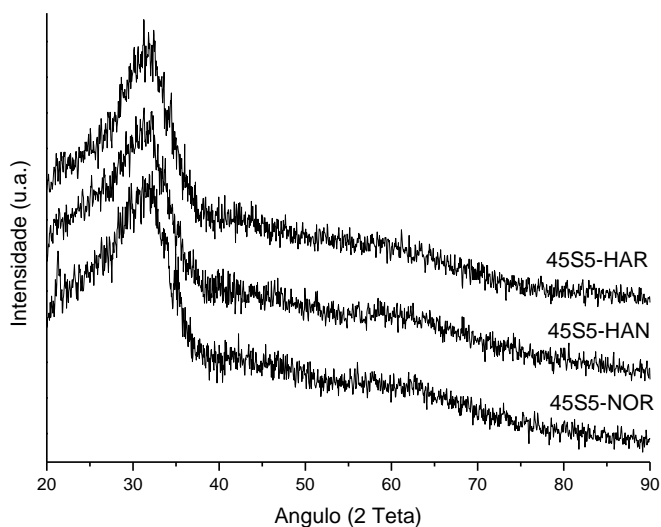


Figura 01 – Difratograma dos biovidros 45S5-NOR, 45S5-HAN e 45S5-HAR, indicando o caráter estrutural amorfo em todas as composições.

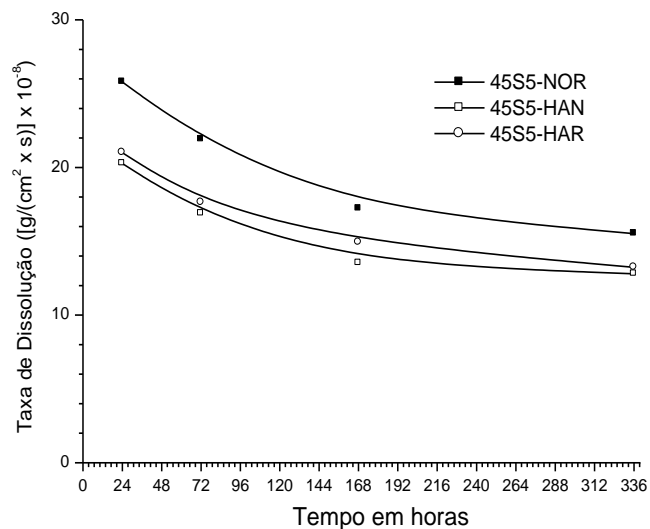


Figura 02 – Taxa de dissolução ($(\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{s})) \times 10^{-8}$) dos biovidros 45S5-NOR, 45S5-HAN e 45S5-HAR, indicando comportamento similar em todas as composições.

A figura 03 apresenta os difratogramas de amostra em pó dos biovidros após serem submetidas à 336 horas de ataque hidrolítico. Comparando-se estes difratogramas como os apresentados na figura 01, podemos observar que não ocorreu para nenhum dos biovidros a formação de compostos cristalinos como decorrência do processo de dissolução. A similaridade de comportamento entre as três composições pode novamente ser observada neste ensaio.

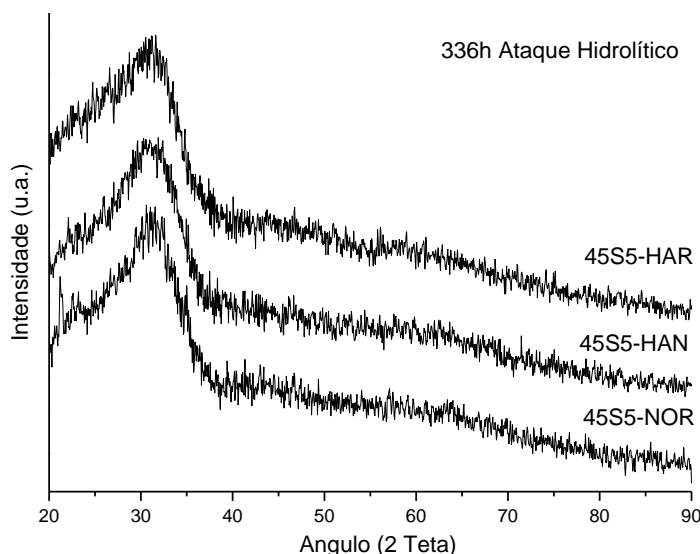


Figura 03 – Difratograma dos biovidros 45S5-NOR, 45S5-HAN e 45S5-HAR, após serem submetidas à 336h de ataque hidrolítico. Os difratogramas indicam a permanência do caráter estrutural amorfo em todas as composições.

Os espectros de infravermelho para os biovidros **45S5-NOR**, **45S5-HAN** e **45S5-HAR**, são representados nas figuras 04 à 09. Em cada figura são representados os espectros dos biovidros como obtidos e após 24, 72, 168 e 336h de ataque hidrolítico. Nas figuras 04, 06 e 08, são apresentados os espectros para as amostras pulverizadas (FTIR), enquanto nas figuras 05, 06 e 07 são apresentados os espectros obtidos à partir da superfícies de pastilhas dos vidros (FTIR-DRIFT).

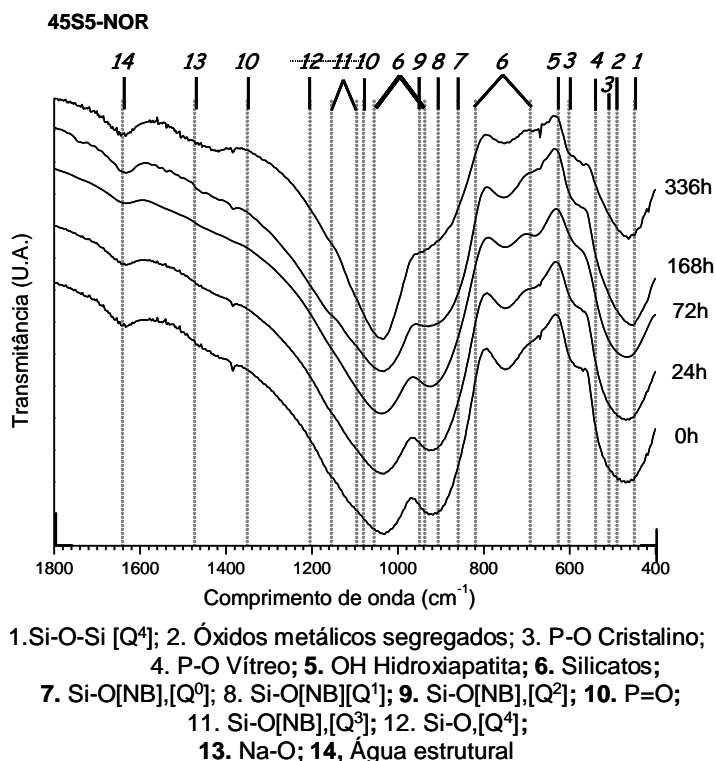


Figura 04 – Espectrograma por FTIR do biovidro 45S5-NOR após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

Na figura 04, correspondente ao vidro **45S5-NOR**, submetido ao ataque na forma pulverizada, é possível observar que a estrutura destes vidros possui distribuição de espécies Q de sílica variando desde Q⁴ até Q⁰, com picos mais intensos para as espécies Q³ e Q², os quais indicam estes serem os arranjos principais da estrutura vítrea, acompanhados de ampla distribuição de silicatos na rede vítrea. Com a evolução do ataque hidrolítico em função do tempo, esta estrutura parece manter-se, com exceção das espécies Q¹ e Q⁰, cujos picos diminuem de intensidade com o ataque. Nestes vidros, as ligações P=O parecem manter-se inalteradas durante o ataque, assim como os grupos P-O, tanto em organização cristalinas como amorfas, observando-se neste caso a presença de nanocristais não detectados pela técnica de difração de raios-X. O espectro sugere ainda que parte dos metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos estejam segregados em relação à estrutura aleatória de sílica.

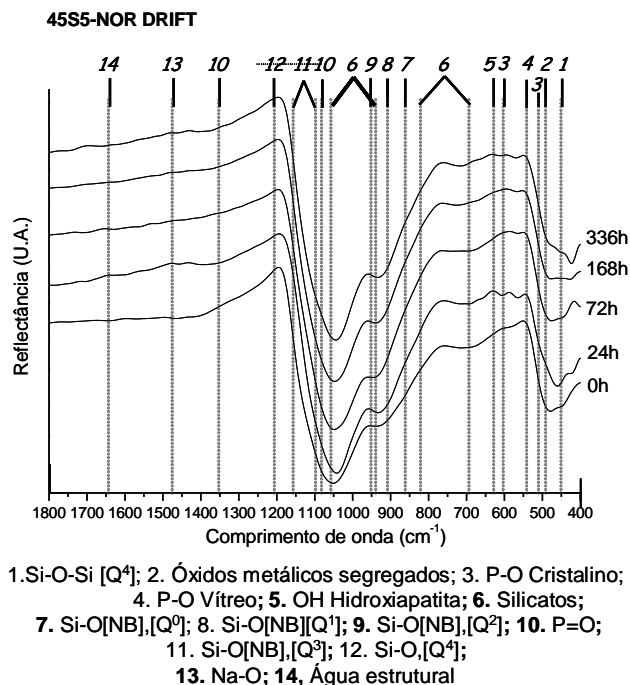


Figura 05 – Espectrogramas por FTIR-DRIFT da superfície do biovidro **45S5-NOR** após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

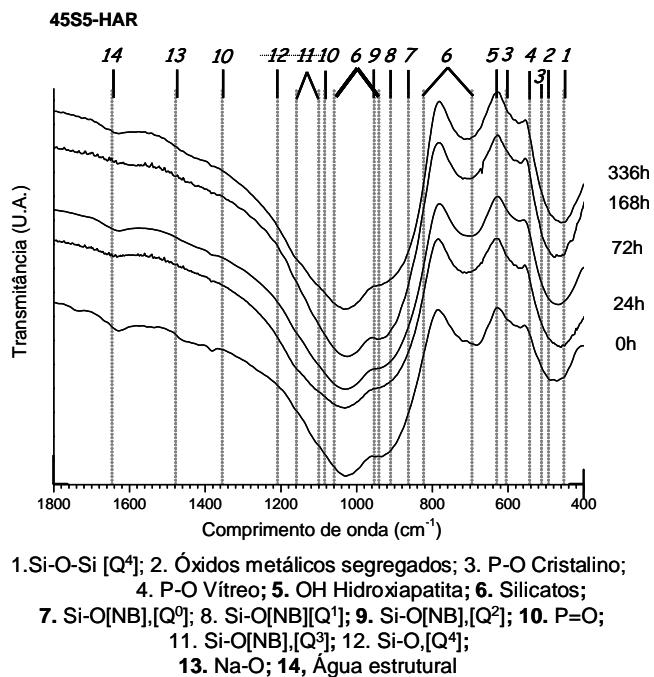


Figura 06 – Espectrogramas por FTIR do biovidro **45S5-HAR** após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

Comparando esta figura com a figura 05, pode-se observar uma menor distribuição de espécies Q de sílica, concentrando-se em Q³ e Q², fortemente associadas a grupos P=O, contudo nestes espectros não se observa grupos P-O vítreos. Todos estes resultados são plenamente coerentes para um vidro do tipo 45S5, podendo caracterizar o mesmo.

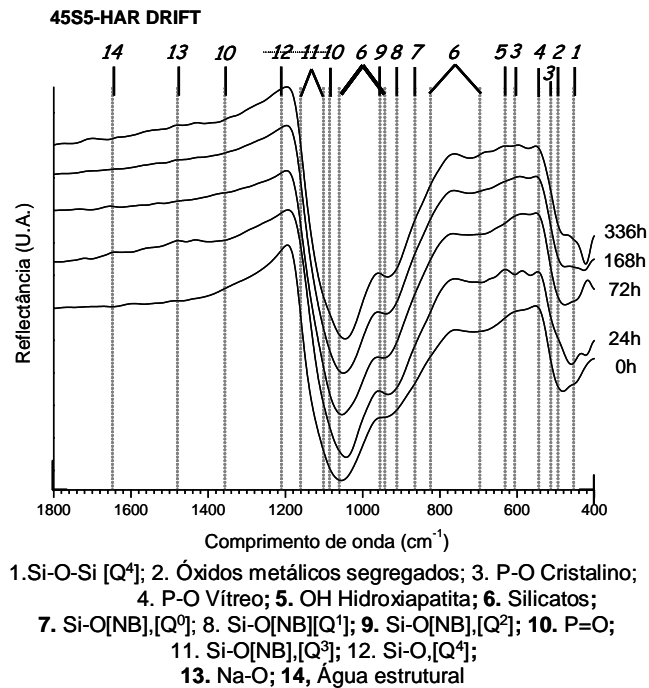


Figura 07 – Espectrogramas por FTIR-DRIFT da superfície do biovidro **45S5-HAR** após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

Ao compararmos os espectros dos biovidros preparados com o uso de HA com prazo de validade excedido, ou seja, a composição **45S5-HAN**, (figuras 06 e 07) com seus análogos do biovidro preparado com matérias primas convencionais (**45S5-NOR**, figuras 04 e 05) é possível observar um comportamento análogo entre os dois materiais durante o processo de dissolução, tanto para o material pulverizado quanto nas amostras em pastilhas. Tal comportamento é indicativo que o uso da matéria alternativa (HA bovina) permite produzir biovidros com estrutura e cinética de dissolução de grande similaridade àquelas obtidas quando do uso de matérias-primas convencionais.

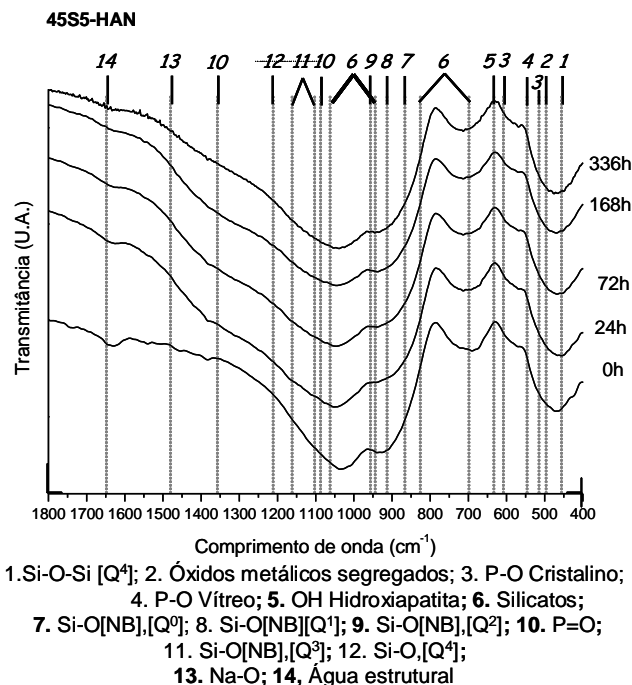


Figura 08 – Espectrogramas por FTIR do biovidro 45S5-HAN após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

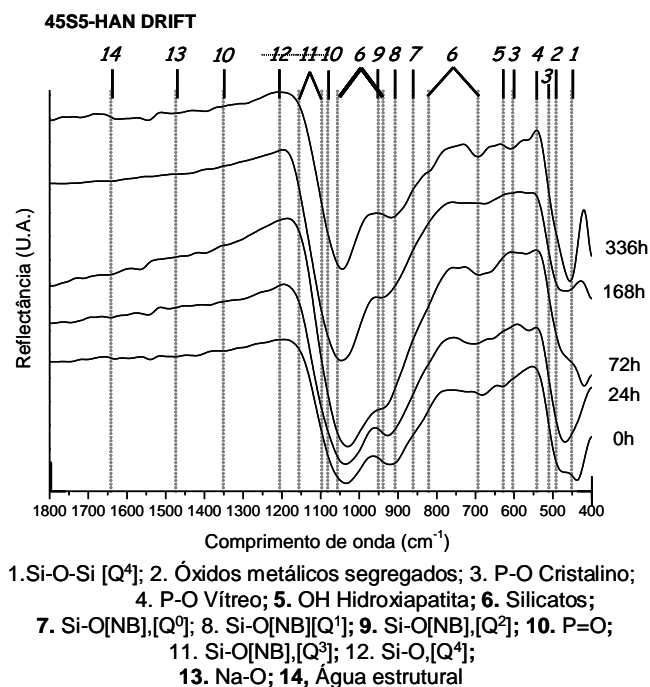


Figura 09 – Espectrogramas por FTIR-DRIFT da superfície do biovidro 45S5-HAN após 0, 24, 72, 148 e 336 horas de ataque hidrolítico.

Novamente ao serem analisados os espectros relativos ao biovidro **45S5-HAN** (figuras 07 e 08) o qual utiliza um resíduo da produção de HA sintética como matéria-prima, observamos configurações estruturais e cinéticas de dissolução similares àquelas observadas para o biovidro convencional. Tal fato é indicativo que a matéria prima reciclada (resíduo de produção de HA sintética) também, é de utilização viável para obtenção de biovidro sem comprometimento das características destes em comparação ao material de uso corrente.

4 . Conclusões

Verificou-se a viabilidade do uso de matérias-primas alternativas, proveniente da reciclagem de HA bovina com prazo excedido e/ou resíduos oriundos da produção de HA sintética, como materiais para a obtenção de biovidros.

Os biovidros obtidos a partir de tais matérias-primas alternativas, apresentaram em todos os ensaios realizados (DRX, FTIR e ataque hidrolítico) características estruturais e desempenho de dissolução similares aos observados para o biovidro obtido à partir de matérias-primas usuais.

Estes resultados indicam como promissor o desenvolvimento de processos e práticas de reciclagem de materiais que atualmente são descartados para incineração, desta forma tais processos podem levar a ganho econômico associado a práticas sustentáveis na indústria de materiais para enxertia óssea.

Agradecimentos:

Os autores agradecem à CAPES/FINEP pelas bolsas de pós-doutoramento concedidas mediante o projeto PNPd/FINEP n.º 2462095 e à Fapesp/SP, projetos 96/09604-9, 99/01924-2 e 00/02483-9. Também agradecem à Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho – CCTM/IPEN pela utilização dos laboratórios e equipamentos sob sua responsabilidade.

Bibliografia

- 1 . J. Chevalier, L. Gremillard / *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1245–1255

- 2 . S.M. Best et al. / *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1319–1327
- 3 . Hench, L. L., Splinter, R. J., Greenlee, T. K. and Allen, W. C., Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1971, **2**(Part 1), 117–141.
- 4 . Greenlee Jr., T. K., Beckham, C. A., Crebo Jr., A. R. and Malmborg, J. C., Glass ceramic bone implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1972, **6**, 235–244.
- 5 . Hench, L. L. and Paschall, H. A., Direct chemical bonding of bioactive glass-ceramic materials and bone. *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 1973, **4**, 25–42.
- 6 . S.M. Best et al. / *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1319–1327
- 7 . DAY, D.E. WU, Z. RAY, C.S. HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass waste forms, **J. Non-Cryst. Solids**, v.241, p.1–12, 1998.

Abstract

The hydroxyapatite (HA) is a reference bioceramic for bone replacement and regeneration medical practice, becoming one of the most produced and researched bone graft material. Since it is a material for biomedical application, the manufacture and storage of this bioceramic must comply with severe conservation criteria, and its validity date is the lawful major factor for disposal. Materials with the exceeded expiration date are usually discarded and incinerated, resulting in ash, environmental contamination and energy expenditure. This study evaluates the possibility of reuse of bovine HA collected after its validity date as raw material to obtain bioglass, aiming to natural resources saving and environmental emissions mitigation. 45S5 similar compositions were obtained by melting the materials at 1500 ° C, followed by rapid cooling and annealing thermal treatment (500 ° C for 2h), analytical grade chemical reagents were used to set the final composition. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FT-IR), and hydrolysis resistance techniques. The results of comparative chemical resistance (Hydrolytic) tests indicate the potential use of the materials developed for bone replacement applications.

Keywords: Recycling, Biomaterials, bioglass, Environment